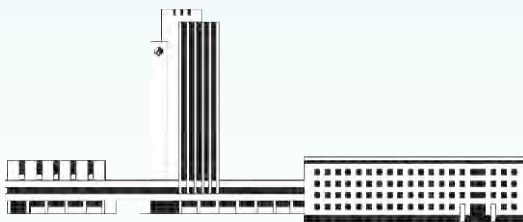


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 19, ВИПУСК 1, 2021



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. Татаренко	головний редактор, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Б. М. Мордюк	заступник головного редактора, д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. В. Лізунов	відповідальний секретар редколегії, д.ф.-м.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
П. П. Горбик	д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лакхдар, Батна, Алжир
В. Л. Карбішкью	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. П. Кладко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський академічний ун-т
С. О. Котречко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. П. Куліш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
Є. Г. Лен	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Ю. А. Малетін	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
В. Б. Молодкін	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України
В. І. Пекхньо	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
О. Д. Погребняк	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України
Ю. І. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
Т. М. Радченко	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
П. Є. Стрижак	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
В. Й. Суґаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України
О. В. Хоменко	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	Editor-in-Chief, 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
B. M. Mordyuk	Associate Editor, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	Executive Managing Editor, Dr. Sci. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O. O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
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
Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
V. L. Karbivshyuy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	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
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
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
E. G. Len	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
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
V. B. Molodkin	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
V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
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
O. D. Pogrebnyak	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC Inst. of Biology and Medicine of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Piszarshevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
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
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
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
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
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. V. Khomenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 19, ВИПУСК 1



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2021

УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 19, вип. 1. — Київ: РВВ ІМФ, 2021. — XVIII с. + 230 с.

У збірнику наведено оригінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріалів, з'ясуванню їхніх електричних, магнетних, оптичних, термічних, механічних, реологічних і хемічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізу нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеристикації наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ВНЗ, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський,
В. П. Кладько, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, Є. Г. Лень,
В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін, В. Б. Молодкін,
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, 2021

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 19, вип. 1; 2021 р.

ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етикетка	XV
	Some Considerations of Creating Nanotechnology for Part Forming <i>O. I. SOSHKO, V. O. SOSHKO, and I. P. SIMINCHENKO</i>	1
	Formation of Ordered Nanostructures of Target Geometry Using Photo-Induced Volume Charge <i>M. Yu. BARABASH, I. Yu. TROSNIKOVA, D. S. LEONOV, R. V. LITVIN, Ya. V. BASHYNSKYI, and A. A. KOLESNICHENKO</i>	13
	A New Way of Getting the Charge with Diamond Fraction <i>T. S. SKOBLO, O. V. NANKA, Yu. M. KUSKOV, O. V. SAYCHUK, V. M. ROMANCHENKO, S. P. ROMANYUK, I. M. RYIBALKO, O. V. MARKOV, Yu. V. SAMSONOV, and T. V. MALTSEV</i>	23
	Електропровідність і магнеторезистивні властивості шаруватих структур на основі Fe та SiO <i>I. M. ПАЗУХА, Р. М. ПЕТРЕНКО, Ю. О. ШКУРДОДА, А. М. ЛОГВИНОВ, О. В. ПИЛИПЕНКО, В. В. ЩОТКІН, С. Р. ДОЛГОВ-ГОРДІЙЧУК, Л. В. ДЕХТЯРУК</i>	35
	Obtaining Ge–GeS:Nd Heterojunction and Research of Current–Voltage Curve <i>A. S. ALEKPEROV, A. E. NABIYEV, and T. M. AYDINOVA</i>	45
	Electrical Properties and Sensitivity of SnO ₂ Nanostructures to Organic Compounds <i>T. YASHCHENKO, A. SVIDERSKYI, S. NAHIRNIAK, T. DONTSOVA, and S. KALINOWSKI</i>	53
	Морфологія, міцність, термо- та хемічна стійкість наносистем на основі епоксидної смоли з пірогенним нанокремнеземом А-300 та з його ущільненим аналогом «Денсил» (з вихідною та модифікованою поверхнею) <i>Д. СТАРОКАДОМСЬКИЙ, Є. ВОРОНІН, М. РЕШЕТНИК, Н. СІГАРЬОВА, С. ШУЛЬГА,</i>	

<i>Н. ГАВРИЛЮК, Л. КОХТИЧ, О. СТАРОКАДОМСЬКА, С. ВИШНЕВСЬКИЙ, С. ГРЕБЕНЮК, Ю. ДАНЧЕНКО</i>	71
Structural, Dielectric, and Optical Properties of (PVA/PVP/CuO) Nanocomposites for Pressure Sensors <i>Ahmed HASHIM, Alaa J. Kadham ALGIDSAWI, Hind AHMED, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB</i>	91
Molecular Processes in Electric Destruction of Nanocomposites Polyethylene + Nanoclay After Exposure to Electric Discharge and Orientation <i>A. R. SADYGOVA, I. I. ABBASOV, E. S. SAFIEV, A. A. HADIYEVA, Kh. O. SADIG, and V. A. ALEKPEROV</i>	103
Electrophysical Properties of Polymeric Nanocomposites Based on Barium Ferrites Modified by Copper Iodide <i>R. V. MAZURENKO, S. L. PROKOPENKO, M. V. ABRAMOV, G. M. GUNJA, S. M. МАКННО, and P. P. GORBYK</i>	111
Дифрактометричні дослідження виробів з реакційно-зв'язаного карбиду кремнію <i>О. В. АНДРЕЄВ, Ю. Є. ГРАБОВСЬКИЙ, М. А. ЗАБОЛОТНИЙ, Л. І. АСЛАМОВА, Н. М. БІЛЯВИНА, А. Л. МАЙСТРЕНКО, В. Г. КУЛИЧ</i>	121
Annealing and Hydrogenation Effects on the Electrical Properties of Polysilicon Thin Films <i>B. ZAIDI, C. SHEKHAR, S. GAGUI, K. KAMLI, Z. HADEF, B. HADJOUJJA, and B. CHOUIAL</i>	133
Розмірний ефект у тонких плівках CdS <i>Г. А. ІЛЬЧУК, А. І. КАШУБА, Р. Ю. ПЕТРУСЬ, І. В. СЕМКІВ, В. М. КОРДАН</i>	139
Synthesis and Annealing Temperature Effect on Structural, Optical, and Electrical Properties of NiO Thin Films Deposited by Sol–Gel Technique <i>Said BENRAMACHE, Yacine AOUN, Rime GACEMA, and Houda MOURGHADEA</i>	147
Surface Morphology of Thin β -Ga ₂ O ₃ Films Obtained by Radio-Frequency Sputtering <i>О. М. BORDUN, В. О. BORDUN, І. Ю. KUKHARSKYY, І. І. MEDVID, І. І. POLOVYNKO, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	159
Impact of Deposition Rate on the Structural, Optical, and Electrical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Prepared by Solar Spray Pyrolysis Method <i>Bedreddine MAAOUI, Yacine AOUN, and Said BENRAMACHE</i>	167
Low-Temperature Growth of ZnO Nanoparticles by Using Autoclave <i>A. K. M. SHAHABUDDIN, Nasrin JEWENA, Sujan Kumar DAS, Jahirul Islam KHANDAKER, and Farid AHMED</i>	177
Electroluminescence of Aluminium-Oxides' Nanoparticles in Overstressed Nanosecond Discharge Plasma in High-Pressure Air <i>A. K. SHUAIBOV, A. Y. MINYA, A. A. MALININA,</i>	

<i>A. N. MALININ, and I. V. SHEVERA</i>	189
Synthesis and Adsorption Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes	
<i>Iryna IVANENKO and Tetiana DONTSOVA</i>	201
Models of Nanocomplexes Based on C ₆₀ Fullerene for Creation of Anticancer and Anti-Inflammatory Agents	
<i>S. P. REPETSKY, A. V. ANDRUSYSHYN, G. M. KUZNETSOVA, R. M. MELNYK, and V. K. RYBALCHENKO</i>	215
Біомеханічна та біохемічна аналізи зміни рівня запального процесу в травмованому muscle soleus щурів за комбінованої ментольної та C ₆₀ -фуллеренової терапії	
<i>Д. М. НОЗДРЕНКО, Т. Ю. МАТВІЄНКО, О. В. ВИГОВСЬКА, В. М. СОРОКА, К. І. БОГУЦЬКА, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ, О. В. ЖОЛОС</i>	221

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 26.05.2021 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; 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*

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 19, Issue 1 (2021)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Some Considerations of Creating Nanotechnology for Part Forming	
	<i>O. I. SOSHKO, V. O. SOSHKO, and I. P. SIMINCHENKO</i>	1
	Formation of Ordered Nanostructures of Target Geometry Using Photo-Induced Volume Charge	
	<i>M. Yu. BARABASH, I. Yu. TROSNIKOVA, D. S. LEONOV, R. V. LITVIN, Ya. V. BASHYNSKYI, and A. A. KOLESNICHENKO</i>	13
	A New Way of Getting the Charge with Diamond Fraction	
	<i>T. S. SKOBLO, O. V. NANKA, Yu. M. KUSKOV, O. V. SAYCHUK, V. M. ROMANCHENKO, S. P. ROMANYUK, I. M. RYIBALKO, O. V. MARKOV, Yu. V. SAMSONOV, and T. V. MALTSEV</i>	23
	Electrical Conductivity and Magnetoresistive Properties of Layered Structures Based on Fe and SiO	
<i>I. M. PAZUKHA, R. M. PETRENKO, Yu. O. SHKURDODA, A. M. LOHVYNOV, V. V. SHCHOTKIN, S. R. DOLGOV- GORDIICHUK, and L. V. DEKHTYARUK</i>	35	
Obtaining Ge–GeS:Nd Heterojunction and Research of Current–Voltage Curve		
<i>A. S. ALEKPEROV, A. E. NABIYEV, and T. M. AYDINOVA</i>	45	
Electrical Properties and Sensitivity of SnO ₂ Nanostructures to Organic Compounds		
<i>T. YASHCHENKO, A. SVIDERSKYI, S. NAHIRNIAK, T. DONTSOVA, and S. KALINOWSKI</i>	53	
Morphology, Strength, Thermal and Chemical Stability of Epoxy Resin-Based Nanosystems with Pyrogenic Nanosilica A-300 and Its Compacted Analogue ‘Densil’ (with Original and Modified Surface)		
<i>D. STAROKADOMSKYY, Ye. VORONIN,</i>		

<i>M. RESHETNYK, N. SIHARYOVA, S. SHUL'HA, N. HAVRYLYUK, L. KOKHTYCH, O. STAROKADOMS'KA, S. VYSHNEVS'KYY, S. HREBENYUK, and Yu. DANCHENKO</i>	71
Structural, Dielectric, and Optical Properties of (PVA/PVP/CuO) Nanocomposites for Pressure Sensors <i>Ahmed HASHIM, Alaa J. Kadham ALGIDSAWI, Hind AHMED, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB</i>	91
Molecular Processes in Electric Destruction of Nanocomposites Polyethylene + Nanoclay After Exposure to Electric Discharge and Orientation <i>A. R. SADYGOVA, I. I. ABBASOV, E. S. SAFIEV, A. A. HADIYEVA, Kh. O. SADIG, and V. A. ALEKPEROV</i>	103
Electrophysical Properties of Polymeric Nanocomposites Based on Barium Ferrites Modified by Copper Iodide <i>R. V. MAZURENKO, S. L. PROKOPENKO, M. V. ABRAMOV, G. M. GUNJA, S. M. MAKHNO, and P. P. GORBYK</i>	111
Diffraction Studies of Products of Reaction-Bonded Silicon Carbide <i>O. V. ANDREEV, Yu. E. GRABOVSKY, M. A. ZABOLOTNYY, L. I. ASLAMOVA, N. M. BILYAVINA, A. L. MAYSTRENKO, and V. G. KULICH</i>	121
Annealing and Hydrogenation Effects on the Electrical Properties of Polysilicon Thin Films <i>B. ZAIDI, C. SHEKHAR, S. GAGUI, K. KAMLI, Z. HADEF, B. HADJOUJJA, and B. CHOUIAL</i>	133
Size Effect in Thin CdS Films <i>H. A. ILCHUK, A. I. KASHUBA, R. Y. PETRUS, I. V. SEMKIV, and V. M. KORDAN</i>	139
Synthesis and Annealing Temperature Effect on Structural, Optical, and Electrical Properties of NiO Thin Films Deposited by Sol-Gel Technique <i>Said BENRAMACHE, Yacine AOUN, Rime GACEMA, and Houda MOURGHADEA</i>	147
Surface Morphology of Thin β -Ga ₂ O ₃ Films Obtained by Radio-Frequency Sputtering <i>O. M. BORDUN, B. O. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, I. I. POLOVYNKO, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	159
Impact of Deposition Rate on the Structural, Optical, and Electrical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Prepared by Solar Spray Pyrolysis Method <i>Bedreddine MAAOUI, Yacine AOUN, and Said BENRAMACHE</i>	167
Low-Temperature Growth of ZnO Nanoparticles by Using Autoclave <i>A. K. M. SHAHABUDDIN, Nasrin JEWENA, Sujan Kumar DAS, Jahirul Islam KHANDAKER, and Farid AHMED</i>	177
Electroluminescence of Aluminium-Oxides' Nanoparticles	

in Overstressed Nanosecond Discharge Plasma in High-Pressure Air <i>A. K. SHUAIBOV, A. Y. MINYA, A. A. MALININA, A. N. MALININ, and I. V. SHEVERA</i>	189
Synthesis and Adsorption Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes <i>Iryna IVANENKO and Tetiana DONTSOVA</i>	201
Models of Nanocomplexes Based on C ₆₀ Fullerene for Creation of Anticancer and Anti-Inflammatory Agents <i>S. P. REPETSKY, A. V. ANDRUSYSHYN, G. M. KUZNETSOVA, R. M. MELNYK, and V. K. RYBALCHENKO</i>	215
Biomechanical and Biochemical Analyses of Change in the Level of the Inflammatory Process in the Injured <i>Muscle Soleus</i> of Rats During Combined Menthol and C ₆₀ Fullerene Therapy <i>D. M. NOZDRENKO, T. Yu. MATVIENKO, O. V. VYGOVSKA, V. M. SOROCA, K. I. BOGUTSKA, Yu. I. PRYLUTSKYY, and A. V. ZHOLOS</i>	221

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 Kyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561

E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)
извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«Получателю»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве
код банка 820172

код ЗКПО: 05417331

для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Свидетельство плательщика налога № 36283185

ИНН 054173326066

Код назначения платежа: 25010100

Назначение платежа: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РІО ІМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»

в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Назначение платежа: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РІО ІМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РІО (№ 83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312

грн., тома — 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 36

US\$, тома — 144 US\$;

для иностранных подписчиков ввне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска

— 40 US\$ (36 EUR), тома — 160 US\$ (144 EUR).

✂

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«Поставщик»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

«Получатель»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве

(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

Назначение платежа: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«Плательщик»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	36 US\$	144 US\$
Сумма к оплате					144 US\$

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. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11^b 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.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (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, техники, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных 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 **украинском**.

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. Введение», «2. Экспериментальная/Теоретическая методика», «3. Результаты и их обсуждение», «4. Выводы», «Цитированная литература»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Выводы» 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/маркеры 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 снимков. На графиках подписи к осям, **выполненные на языке статьи**, 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 пуб-

ликації (и указан на её интернет-странице издательства):

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. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. 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.slovnuk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgm>). 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. Корректра авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректры. 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 адрес 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

Соглашение о передаче авторского права

Мы, нижеподписавшиеся авторы рукописи «.....», передаём учредителям и редколлегии сборника научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц, учреждений или организаций.

Подписи авторов: (Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-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 4229551, +380 44 4249042), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

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 **original** 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 peer-reviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the ‘nano’ community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all ‘nano’ related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. 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. **All authors’** 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. T. M. Radchenko, *Vplyv Upryadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. 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 Metallicheskih 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 compatible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with arabic 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 (black-and-white or greyscale strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

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

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy 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 **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the figures within the format of the program, in which they were created.

Proofs: 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 Kyiv office (tatar@imp.kiev.ua) with subject beginning by word 'nano' within 120 hours of receipt.

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

Reprints: 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 will not infringe a copyright of other persons, institutions or organizations.

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*» следует этическим нормам, принятым международным научным сообществом, и делает всё для предотвращения любых нарушений их. В своей деятельности редакция опирается на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (<http://publicationethics.org>).

Обязанности редакции

- Все представленные статьи рецензируются экспертами в данной области.
- При рассмотрении статьи учитываются её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и язык (правописание).
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принята с доработкой или отклонена.
- Отклонённые статьи повторно не рецензируются.
- Статьи могут быть отклонены без рецензии, если они очевидным образом не подходят для публикации.
- Редакция принимает решение о публикации, руководствуясь политикой журнала, с учётом действующего законодательства в области авторского права.
- Не допускается к публикации информация, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных) все участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Все спорные вопросы рассматриваются на заседании редколлегии.

Принятые к опубликованию статьи размещаются в открытом доступе на сайте сборника; авторские права сохраняются за авторами.

Этические принципы в деятельности рецензентов

- Рецензенты оценивают статьи по их содержанию, безотносительно к национальности, полу, сексуальной ориентации, религиозным убеждениям, этнической принадлежности или политическим убеждениям авторов.
- Сотрудники редакции не должны сообщать какую-либо информацию о поступивших статьях лицам, не являющимся рецензентами, авторами, сотрудниками редакции и издательства.
- Рецензии должны быть проведены объективно. Персональная критика автора неприемлема. Рецензенты обязаны обосновывать свою точку зрения чётко и объективно.
- Рецензирование помогает издателю принимать решение и посредством сотрудничества с рецензентами и авторами улучшить статью.
- Материалы, полученные для рецензии, являются конфиденциальными документами и рецензируются анонимно.
- Рецензент также обязан обращать внимание редактора на существенное или частичное сходство представленной статьи с какой-либо иной работой, с которой рецензент непосредственно знаком.

Принципы, которыми должны руководствоваться авторы научных публикаций

- Авторы статей должны предоставлять точный отчёт о выполненной работе и объективное обсуждение её значимости.
- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведённого обзора и анализа исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Статья должна содержать достаточное количество информации для проверки и повторения экспериментов или расчётов другими исследователями. Мошеннические или заведомо неправдивые заявления приравниваются к неэтичному поведению и являются неприемлемыми.
- Авторы могут предоставлять оригинальные регулярные и обзорные работы. При использовании текстовой или графической информации, полученной из работ других лиц, обязательно необходимы ссылки на соответствующие публикации или письменное разрешение их авторов.
- Подача статьи более чем в один журнал расценивается как неэтичное поведение и является неприемлемой.
- Авторство должно быть ограничено теми, кто внёс значительный вклад в концепцию, разработку, исполнение или интерпретацию заявленного исследования.
- Источники финансовой поддержки публикуемого исследования могут быть указаны.

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.

PACS numbers: 52.77.Bn, 81.16.-c, 81.20.Hy, 81.20.Wk, 81.40.Np, 81.40.Pq, 81.65.Cf

Some Considerations of Creating Nanotechnology for Part Forming

O. I. Soshko, V. O. Soshko, and I. P. Siminchenko

*Kherson National Technical University,
Department of Automation, Robotics and Mechatronics,
24, Berislavske Shose,
UA-73008 Kherson, Ukraine*

This article discusses some aspects and problems of mechanoplasma treatment technology based on the mechanoplasma effect that occurs in the processes of intensification of metal machining (in particular, cutting including turning, friction and destruction) in lubricating-cooling technological means.

У цій статті розглядаються деякі аспекти та проблеми технології механоплазмового оброблення на основі механоплазмового ефекту, що виникає в процесах інтенсифікації механічного оброблення металів (зокрема, різання, включаючи обточування, тертя та руйнування) в мастильно-охолоджувальних технологічних засобах.

Key words: mechanoplasma effect, metal machining, cutting, turning, friction, destruction.

Ключові слова: механоплазмовий ефект, оброблення металу, різання, обточка, тертя, руйнування.

(Received 11 February, 2020; in revised form, 20 February, 2020)

1. INTRODUCTION

Despite the significant development of methods of forming without removing chippings, metal cutting remains the leading, final process providing the specified requirements for accuracy, quality of the processed surface and other operational characteristics.

Metal cutting is a complex process, including turning, friction and destruction. The continuous watering of a liquid with several

tens of components of lubricant-cooling agents (LCA) dissolved and emulsified in it influences all these processes.

Undoubtedly, the further development of metal processing will largely depend on the effectiveness of the influence of LCA on metal workability, a complex indicator that determines the rate of tool run out, the magnitude of the cutting force and power consumption, tool temperature and surface quality. Meanwhile, there is a rather extensive material showing that despite the use of new continuously updated compositions of LCA, the complexity of machining continues to be large, and in many cases technological means do not yet provide the specified requirements for accuracy and surface quality as well as other operational characteristics of manufactured critical parts.

This state of the problem remains for decades, that is largely due to the ambiguity of ideas about the physical nature of the processes of contact interactions of the medium with a new electrically active metal structure formed due to physical impact, and this does not contribute to the efficiency of the search of new approaches to solve the problem under consideration.

Analysis of reviews, reports and articles makes it possible to highlight some areas of research; their implementation will overcome this difficulty and advance in solving this problem in the right direction [1].

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL METHODS

Among them, the most important, specific and interesting area of research is the possible initiation of activation processes in the chip formation zone of the initial electro passive surfactant medium (LCA) and its subsequent transformation by wave propagation of chemical reactions up to the formation of an electrically active ionized gas [2]. It was supposed that such a gas, consisting of hydrogen in its active forms, electrons, and neutral molecules, is ideally suited to perform the functions of a technological medium capable to improve optimally the workability of a metal [3]. Such a process becomes possible because the complex of physicochemical processes and phenomena accompanying the mechanical process creates the conditions necessary for the occurrence of chemical transformations of the initial hydrocarbon medium into radically active hydrogen plasma [4, 5].

Solving this complex problem requires setting new tasks: studying the phenomena of quantum diffusion of hydrogen particles in a narrow gap space of a crack with a pronounced polar effect at its apex, transportation of a medium in an inhomogeneous region of plastically deformable material in front of a crack apex, and reveal-

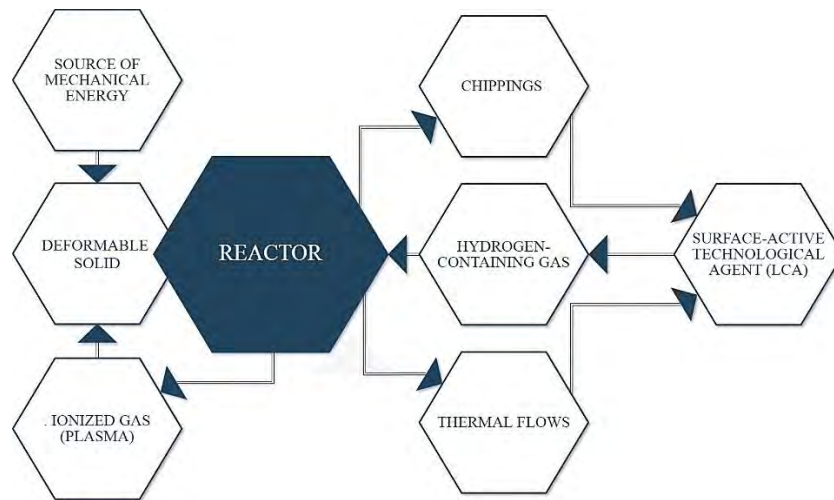


Fig. The scheme of positive feedback between quantum effects and chemical processes generated by a growing crack.

ing the nature of contact interactions of particles with electric charge and their influence on the processes of deformation and fracture, *etc.*

To solve these problems, contributing to a radical increase in the efficiency of the processing medium, it is necessary not only to transfer the interacting metal–medium system from the level of weak adsorption interaction of the body with the medium to a much stronger level—electrical interaction, but also to ensure timely flow of the medium into the adhesion overcome zone between atoms of a deformable material.

The practical aspect of this assumption was to use the properties of the resulting objects and materials of nanodimensional scale, which differ in extremely high aggressiveness from the properties of free atoms or molecules, as well as from the bulk properties of a substance consisting of these atoms or molecules, as a processing medium. In addition, as such a product has an electric charge, its interaction with the electromagnetic field that occurs in the working system ‘machine–tool–part’ allows for timely delivery of the activated substance to the plastically deformable area of the material, that is, directly to the rearrangement zone and breaking of the bonds of atoms. It was also assumed that such a problem could be solved only if high molecular compounds are used as the main additives to LCA [6]. This conclusion was justified by the specific properties of polymers, which are manifested when bonds are broken in the main polymer chain under the influence of various physical, chemical, and mechanical factors. In particular, polymers under the

influence of such factors at the last stage of chemical reactions produce a product of a qualitatively changed physicochemical property and high reactivity. It was believed that the conditions that form in the cutting zone and in the slit space of the crack due to the accompanying destruction of various physical and chemical processes and phenomena of quantum nature are sufficient for the manifestation of specific features of polymers [7]. Consequently, in the case of the implementation of the proposed medium activation scheme, the possibility of the formation of a hydrogen plasma at a crack dead end as an medium performing the function of a technological tool, *i.e.*, LCA. In turn, this should lead to the development of a new technology for obtaining new technological tools that contribute to solving practical problems of metal machining.

Some physicochemical laws of high reactivity of polymer additive to LCA.

The reasons for the high reactivity of the polymer additive are most pronounced in comparison with their low molecular weight counterpart. In relation to the problem under consideration, the main differences are as follows.

If we compare the detachment energy of a hydrogen atom in a series of saturated hydrocarbons (in many cases they make LCA), then, in comparative units, it will be 11 units for heptane, 3 units for polyethylene, and 2 units for polyisobutylene [8]. This means that the decomposition of polymer macrochains occurs at a much lower temperature than a molecule of a similar chemical nature. In addition, the destruction of the polymer on the hot surfaces of the chippings and tool, that is, the decomposition of the polymer, unlike low molecular weight substances, will proceed according to the free-radical chain mechanism, which gives a high rate of an elementary act of chemical transformation and a high concentration of the product formed [1, 9].

As known, among the physical factors that can initiate chemical reactions in polymers, thermal exposure occupies an important place, as it is the cause of one of the most important characteristics of polymers—their thermal stability. For example, the decomposition of polyethylene (PE) begins at a temperature of 290°C, and at a temperature of 315°C, the rapid formation of volatile products occurs [10]. Therefore, if polyethylene is used as an additive to LCA, then, the temperature at which its chemical transformations begin will be significantly lower than the temperature of heat fluxes in the cutting zone and the temperature of the chippings.

It should be noted one more important feature of the chemical transformations of the polymer, as additive to LCA. Unlike low molecular weight analogues, high molecular weight compounds even as a result of the first act of chain breaking give a high concentration

of reactive products that cause further chemical reactions. In this case, the radicals move from one chain (or chain fragment) to another by detaching the hydrogen atom until they get close enough for them to recombine. Moreover, each radical is able to initiate a new radical reaction, leading to the breaking of about 10000 polymer chains [11]. The formation and accumulation of active products and relatively stable intermediates is an additional source of increasing the concentration of new active particles, because of which the reaction becomes self-accelerating, and the formation of a large concentration of ionized hydrogen. The peculiarity of the decay of the polymer macrochain lies in the fact that, as it is known from [8, 9], during the pyrolysis of the polymer and, in particular, PE, in addition to the gas phase, a solid phase is also formed, namely, a polyconjugated polycyclic system consisting of graphitized aromatic rings [4]. In this regard, in the process of cutting, when using PE as an additive to LCA, carbon accumulation in the form of allotropic modification graphite is possible on the cutting surfaces of the tool [1]. Such a pyropolymer residue, firstly, can be a good lubricant that promotes the separation of friction surfaces, and secondly, a medium for the implementation of permanent carbonization of the tool cutting edges. Both the first feature of the LCA polymer additive and the second one are that both of them will contribute to a significant increase in the tool wear resistance, as well as a reduction in the work spent on friction of the front and back surfaces of the tool with the processed material and chippings.

Thus, the purpose of the polymer additive is to influence not only the main energy costs of the cutting process (plastic deformation and friction), but also contribute to the achievement of the main goal of machining, namely, to obtain parts with a given accuracy and surface quality while obtaining certain economic results.

The following should be noted. It is known that the reactivity of a functional group does not depend on whether it is attached to a polymer chain of any length or to be part of a small molecule of a low molecular-weight substance [8]. This principle is qualitatively observed, but the quantitative comparison shows significant differences in the reactivity of low and high molecular weight compounds of similar chemical nature. Therefore, when considering the chemical reaction process, two questions arise in order to obtain the desired substance. The first one is as follows: 'Is a reaction possible under the given conditions?' Equally important is the second question: 'Under what conditions will the reaction precede fast enough so that this process has practical significance?' Returning to our case, it can be argued that in the conditions of the cutting zone, both low- and high-molecular compounds that make up the LCA will decompose. For this, the formed conditions in the process of sepa-

rating the chippings from the work piece are sufficient for a positive answer to the first and second question [1]. At the same time, because of chemical transformations of a low molecular weight substance, the rate of formation of the desired substance and its concentration are so insignificant that they do not have a significant effect on the processes of metal deformation and fracture during cutting, and, consequently, such a chemical process has no practical meaning.

Crack as a factor forming conditions for the chemical activation of the medium and its transportation to the fracture zone.

Since the breaking of the interatomic bonds of the body is localized in places of stress concentration of different origin, but mainly in the microregions of the cracks adjacent to the tops, in the article it is considered the situation that develops in such areas due to the possible influence of the medium. In this case, it is not a question of defects (microcracks) emerging on the surface of the deformable metal, but only of growing microcracks at the vertices of which new surfaces are opened, *i.e.*, located and developing in close proximity to the cutting edge of the tool. We will consider such a microcrack having a vee shape with a collar descending to the interatomic distance as a source of subsequent destruction.

The results of studies of the kinetics of the cutting process, confirmed by experiment [12], show that, at the microscale, the chip does not contact the tip of the tool cutter, creating a reaction slot mating with the cavities of the crack [7]. Due to mechanical action on the material, a crack grows, its juvenile surfaces are exposed, and at the same time, various physical processes and phenomena are generated in the slot space.

Consequently, the zone limited by the cavity of the crack, the wedge of the tool and the tip of the crack can be represented as a kind of reactor. In its space under the influence of various processes and phenomena accompanying the destruction, the hydrogen-containing gas mixture formed at the first stage of transformations is transformed into radically active hydrogen plasma [1].

According to the proposed scheme, the hydrocarbon gas mixture resulting from the destruction of the polymer component of the LCA will continuously flow and accumulate in the space bounded by the crack tip, its 'banks' and the cutting edge of the tool. In this reaction zone the final formation of hydrogen plasma occurs. The ionizers in this process are juvenile catalytic active new crack surfaces, exoelectronic emission, as well as self-accelerating gas-discharge processes that occur in the crack cavity [2].

Based on this conceptual position, we will consider how surfaces are formed at the moment of destruction of a solid body, and what their physicochemical properties are.

Today, there is no longer any doubt that the mechanical effect leading to the growth of a crack in a solid and the formation of new surfaces is accompanied by an outbreak of the chemical transformation of the medium [11]. In fact, in this case the growth of the crack plays the role of a trigger mechanism, which includes various chemical reactions. One of them will be initiated by new surfaces. Such a freshly formed surface is not ideal; point defects periodically are located on it, the most electrically active centres, such as the vertices, ribs and edges of crystals, steps of chips, pores, and then less active, in accordance with the type of symmetry and spatial arrangement of atoms on the surface. These surface elements can be represented as microelectrodes capable of taking part on the one hand, in various physical and chemical processes, and on the other, as acting accelerating or inhibiting potentials when electrons and ions contact and migrate to the crystal surface. Therefore, a mosaic, catalytically active surface is capable of activating the chemical reactions occurring on it, sometimes even with zero activation energy. So, for example, the fact of hydrogen catalysis on a clean surface of iron was established even at a temperature of 253°C [13]. By analogy with this, it can be assumed that during contact interactions of the constituents of the gas mixture, chemicals with the surfaces of the crack, a chain of chemical transformations of substances will also occur with the formation of hydrogen-containing plasma at the final stage, *i.e.*, ionized gas.

The ability of catalytically active metal surfaces to generate active forms of hydrogen in volume was established in the early works of Langmuir. Obviously, in this case, the surface heterogeneity primarily causes interaction with the first layer of elements of the gas mixture that comes into contact with it. However, since a large number of lattice defects (vacancies, dislocations, grain boundaries, subgrains, and phases) with sizes from several angstroms to 100 Å come to the surface, adsorption of the following gas layers will occur. In addition, such defects can apparently be modelled in the form of channels, which can serve as pathways for the predominant diffusion of hydrogen.

The reaction zone has another extremely important property. The exclusivity of this property is that on the contact surfaces of the tool with the processed material in the chip formation zone, some electrons in the process of plastic deformation and friction acquire kinetic energy sufficient to overcome the potential barrier of their separation from the metal boundary, which leads to thermal current [14]. Since the main current carriers, electrons, move from the heated region (the tool blade) to the cold (processed metal), the work piece will be enriched with charge carriers, electrons, and acquire a negative space charge, and the instrument, depleted in elec-

trons, will be charged positively. This process proceeds continuously, as well as the 'pumping' of electrons in one direction from the tool to the material being processed, and an electric current will flow in the 'machine-tool-work piece' system. In this regard, in the reaction zone, there will be a separation of the direction of flow of positively and negatively charged hydrogen particles: the tool will attract particles of negative electric charge, and protons will begin to move in the direction of the surface of the crack tip. After passing through the surface of positively charged hydrogen particles, they will be carried away by the conduction electrons of the treated metal, moving in an electric field at high speed. The drag of protons by conduction electrons is so great that positively charged particles begin to move, as a rule, towards the anode, against the field, like particles with a large negative charge [15, 16]. This process, called the electronic 'wind' effect, can provide the speed of proton movement along the shear layer at a speed exceeding the crack growth rate [3].

Finally, exoelectronic emission plays a significant role in the formation of hydrogen plasma in the reaction region. This phenomenon occurs because electrons escape from the collar of the crack during its growth with high intensity (6-10 pulses per minute) and energy (10^2 eV) [17], exceeding the ionization energy of the hydrogen atom (13.595 eV). This means that conditions are created in the reaction zone for impact ionization of hydrogen molecules and residual gas hydrocarbons. Moreover, the processes proceeding from the appearance of primary ions to the formation of new as well as molecular products and free radicals complete in just 10^{-5} seconds [15].

The notions of the physicochemical nature of the activation of the initial medium are confirmed not only by modern theoretical studies, but also by the practical result of their use. Therefore, for example, if a metal plate is introduced into the ionized hydrogen stream, its surface will quickly melt and a weld pool will form. In this case, the flame temperature is about 3700°C . On this principle, an industrial welding method has also been developed, which is called 'atomic arc welding'. In addition, the technology of plasma cutting of metal is known, when a narrow stream of ionized hydrogen is directed to the metal, melting it in a thin layer. Thus, because of impact ionization, chemical reactions on the catalytically active surfaces of the crack, and self-accelerating reactions in the reaction zone, a high concentration of a water conduit in the ionized state will begin to form at a high speed. Subsequently, under the action of the electric field of the system, as well as the negative charge concentrated at the crack tip [1], the flow of protons carrying a positive electric charge will rush through the narrow gap to

the crack tip. When approaching its crack tip, the proton flux is divided into two parts. One part of the protons collides with the flow of exoelectronic emission and, because of interaction with electrons, recombines with the release of thermal energy (from 60 to 120 kcal/mole). The second part of the protons, passing through the surface of the collar of the crack, freely trans- and intergranular moves along the shear layer due to the effect of electronic 'wind'. In this case, some diffusing protons become trapped by hydrogen traps, in which they also recombine with the release of thermal energy.

The provisions expressed here were fully confirmed by the results of experimental and theoretical studies, as well as by practice data, this is reflected in some publications [1–5, 7].

3. RESULTS AND THEIR DISCUSSION

It is important to note that a significant feature of the proposed model is the real possibility of a positive feedback between the growing crack and the medium: the developing crack creates conditions in the slot space for the medium to be activated before the hydrogen plasma, and the resulting plasma has a positive effect on its development (Fig.). In this case, the final activation processes take place in a narrow slit space with a pronounced polar effect at the crack tip with the formation of chemical transformations among pre-hydrogen plasma at the last stage.

Thus, for the implementation of mechanoplasma treatment, the process of activation of a polymer-containing surface-active medium and its transformation into radically active hydrogen plasma should include the following stages.

1. Adsorption of polymer additives to LCA, consisting of hydrocarbon molecules and its chemical compounds, on the hot surfaces of the cutting zone.
2. Thermal degradation of macromolecular compounds.
3. The chain reaction of the macrochain, initiated by the active products formed during its pyrolysis.
4. Desorption of reaction products—a gas mixture in various active forms of hydrogen, as well as a homologous series of aliphatic saturated hydrocarbons.
5. Diffusion of the resulting activated products into the reaction gap.
6. Heterogeneous and homogeneous catalytic reactions on juvenile freshly formed surfaces and in the space of the reaction gap with the formation of ionized hydrogen-containing gas.
7. Recombination of protons in the space between the cracks.
8. Impact ionization of a hydrogen-containing gas by an electron

avalanche with the formation of a hydrogen plasma.

4. CONCLUSION

The problem of the need for the development of metalworking and the most important research tasks put forward in this connection, which are based on the fundamental laws of physics of the cutting process and constantly emerging and developing new frontier areas of science, are formulated. The main objective of the research is related to the knowledge of the laws of such extremely complex in terms of diversity and extremeness of the processes conditions, which is the process of metal cutting during continuous watering of a liquid with several tens of components dissolved and emulsified in it. The solution of this problem should lead to an understanding of the physical nature of the phenomena that accompany this process, and based on this, it is possible to develop new approaches to create the optimal technology for the shaping of parts. One of them may be the proposed technology of mechanoplasma processing, which at the same time combines not only the possibility of intensifying the process of parts manufacturing at its optimum cost-effectiveness, but also obtaining products with operational properties, which are adjustable in a certain range.

A model of a radical improvement in metal workability and solution methods are offered. Its implementation is possible if a plasma effect is formed in the reaction zone between the tool wedge and the crack tip. Positively charged hydrogen particles diffusing from the plasma and accelerated by the electric field interact with the real, electrically active structure of the material and, as a result, a large thermal energy is released.

This phenomenon leads to a significant relief of the deformation and fracture processes. The manifestation of the plasma effect depends on the presence in the medium of hydrogen compounds, the atoms of which are part of any technological tool. However, the greatest effect is achieved with a maximum degree of ionization and hydrogen concentration in the crack cavity. Conditions for formation in the reaction zone are created only if a high molecular weight compound is present in the composition of the technological means. This conclusion is of great practical importance, since direct recommendations from here should be sought for effective additives to LCA among polymer compounds that give reactive forms of hydrogen and carbon in the chain of chemical transformations of their macrochains.

The experimental results and data from industrial enterprises convincingly demonstrate the undoubted advantage of mechanoplasma processing. The formation of parts in this case is character-

ized by high machinability, which is characterized by a decrease in tool wear and cutting force, an increase in tool life and quality of the machined surface, as well as the fact that the process proceeds at high dimensional accuracy with the achievement of a large economic effect.

To implement the technological process of mechanoplasma treatment, it is necessary to use the unique properties of objects and materials of the nanometre range, which are highly active than the properties of free atoms or molecules, as well as from the bulk properties of compounds and substances consisting of the same atoms or molecules.

It should be noted that the plasma effect is no less pronounced during technological processes of processing other solids. For example, a significant effect is observed when grinding solid bodies of inorganic nature, and drilling solid bodies of geological rocks with a high degree of strength, processing silicate glasses and semiconductor crystals, *etc.*

The authors sought to show in the article the great promise of using mechanoplasma treatment of solids, and also bearing in mind the importance and complexity of the problem, they considered it possible to express some hypothetical thoughts.

Detailed information that can be used to develop a highly efficient technology for mechanoplasma processing is given in the brochure [18].

REFERENCES

1. O. I. Soshko and V. O. Soshko, *Progress in Physics of Metals*, **20**, No. 1: 96 (2019); <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.096>
2. O. I. Soshko and V. O. Soshko, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **39**, No. 1: 117 (2017) (in Russian); [doi:10.15407/mfint.39.01.0117](https://doi.org/10.15407/mfint.39.01.0117)
3. A. I. Soshko and V. A. Soshko, *Mechanochemical Processing of Metals* (Saarbruchen: LAMBERT Academic Publishing: 2015).
4. A. I. Soshko and V. A. Soshko, *Lubricating and Cooling Technological Means in Metal Machining* (Kherson: Oldie-plus: 2008), part 1 (in Russian).
5. A. I. Soshko and V. A. Soshko, *Lubricating and Cooling Technological Means in Metal Machining* (Kherson: Oldie-plus: 2008), part 2 (in Russian).
6. A. I. Soshko, *Mechanical Processing of Metals: Polimery v Tekhnologicheskikh Protsessakh Obrabotki Metallov* (Kiev: Naukova Dumka: 1977), p. 16 (in Russian).
7. A. I. Soshko, V. A. Soshko, and I. P. Siminchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **16**, Iss. 3: 451 (2018); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.03.425>
8. V. N. Kuleznev and V. A. Shershnev, *Chemistry and Physics of Polymers* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1988) (in Russian).
9. I. I. Tugov and G. I. Kostrykina, *Chemistry and Physics of Polymers* (Mos-

- cow: Chemistry: 1989) (in Russian).
10. N. Grassie and J. R. MacCallum, *Journal of Polymer Science. Part A: General Papers*, **2**, Iss.2: 983 (1964).
 11. A. M. Zanin, D. P. Kiryukhin, I. M. Barkalov, and V. I. Goldanskiy, *Pisma v ZhETF*, **33**, Iss. **6**: 336 (1981) (in Russian).
 12. E. J. A. Armarego and R. H. Brown, *Obrabotka Metallov Rezaniam* [Processing of Metals by Cutting] (Moscow: Mashinostroenie: 1977) (Russian translation).
 13. S. Z. Roginsky, *Theoretical Foundations of Heterogeneous Contact Catalysis* (Moscow: AN SSSR: 1936), vol. **1**, **2** (in Russian).
 14. V. N. Poduraev, *Cutting of Hard Materials* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1974) (in Russian).
 15. R. W. Christy and A. Pytte, *Stroyeniye Veshchestva: Vvedeniye v Sovremennuyu Fiziku* [The Structure of Matter: Introduction to Modern Physics] (Moscow: Nauka: 1969) (Russian translation).
 16. T. N. Trofimova, *Course of Physics* (Moscow: Vysshaya Shkola: 2000) (in Russian).
 17. A. S. Akhmatov, *Molecular Physics of Boundary Friction* (Moscow: GIFML: 1963) (in Russian).
 18. A. Soshko et al., *Polymer-Containing Cutting Fluids* (Lviv: Kamenyar: 1986) (in Russian).

PACS numbers: 07.79.Fc, 42.70.Gi, 42.70.Jk, 68.37.Ps, 78.20.Jq, 78.66.Jg, 81.16.Rf

Formation of Ordered Nanostructures of Target Geometry Using Photo-Induced Volume Charge

M. Yu. Barabash¹, I. Yu. Trosnikova², D. S. Leonov¹, R. V. Litvin¹,
Ya. V. Bashynskiy¹, and A. A. Kolesnichenko¹

¹*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

²*National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremogy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

The goal of the present work is to optimize the composition of amorphous molecular semiconductor (AMS) films based on poly(N-vinylcarbazole), to upgrade the process of registration of light fields, and to reveal the role of volume charges in the formation of ordered nanostructures, using reversible templates. It is found that, when gold condenses on the AMS surface, the surface relief increases, and the distribution and symmetry of localized gold clusters are determined by the electric field pattern on the AMS surface. The role of the absorption parameter and the composite substrate is determined, basing on the study of the absorption parameters of the composite with photo-induced charge. The optimal conditions of the composite application for the study of the spectral characteristics of the investigated structures are determined.

Метою даної роботи є оптимізація складу аморфних молекулярних напівпровідникових (АМН) плівок на основі полі(Н-вінілкарбазолу), вдосконалення процесу реєстрації світлових полів і виявлення ролі об'ємних зарядів у формуванні впорядкованих наноструктур із використанням оборотніх шаблонів. Встановлено, що, коли золото конденсується на АМН-поверхні, рельєф поверхні збільшується, а розподіл і симетрія локалізованих скупчень золота визначаються структурою електричного поля на АМН-поверхні. Визначено роль параметра поглинання та композитної підкладки, ґрунтуючись на вивченні параметрів поглинання композиту зі світлоіндукованим зарядом. Визначено оптимальні умови застосування композиту для вивчення спектральних характеристик досліджуваних структур.

Key words: template, films, photo-induced volume charge, metal–dielectric composites, nanocomposites, nanoclusters, near-field interaction.

Ключові слова: шаблон, плівки, світлоіндукований об’ємний заряд, металодіелектричні композити, нанокомпозити, нанокластери, близькопольова взаємодія.

(Received 10 February, 2021; in revised form, 3 March, 2021)

1. INTRODUCTION

Recent investigations in the field of optical technologies are aimed at the development of devices with sub-wavelength dimensions, in which photon are operated by means of nanoscale optical phenomena. Therefore, there is a fundamental discrepancy between the scale of nanodevices and the wavelength of light (order of a micrometer). In many materials, the intensity of the interaction of light with matter decreases as $(a/\lambda)^2$, where a is the scale of the material structure, and λ is the wavelength of light. However, there are surface plasmons in metals; so, metals can concentrate electromagnetic (EM) fields in regions with smaller dimensions as compared to the wavelength, while the local field is simultaneously increasing by several orders of magnitude. Thus, it becomes urgent to develop a technology for the fabrication of metal–dielectric composites with various topologies.

According to the modern electrodynamics [1] of these composites, the signal amplification factor is described by the expression $|E(\mathbf{r})/E_0|$, where $E(\mathbf{r})$ is the local electric field, and E_0 is the amplitude of the incident field. The enhancement of local fields in nanostructured materials strongly depends on the ratio of the diameter of the particles, a , and the distance between these nanoparticles, δ . The diameter of the particles should be much smaller than the wavelength of the incident light ($a < \lambda$), in order to be fulfilled the quasi-static approximation ($a + \delta < \lambda$) between the size of nanoparticles and the diffraction pattern period.

In this case, the ratio $|E(\mathbf{r})/E_0|$ can be calculated as a continuous function of the lattice packing density, which is described by single geometric parameter $\gamma = a/\delta$, where δ is the smallest distance between the particles. The increase in the intensities of the local and average EM fields largely depends on both the wavelength of the incident radiation and the diameter/distance ratio, γ . Metal–dielectric composites with large geometric parameter γ can provide greater field amplification in a wider range of exciting radiation wavelengths. This has important practical uses. High values of optical amplification are explained by the presence of resonant modes

in periodically ordered structures, and by the existence of giant fluctuations of local fields between particles, which determine the ability of the composite to accumulate and reveal EM energy. These fluctuations are provided by the large effective absorption, which should be inherent to the composite. However, under strong localization of field, the probability of detecting exogenous molecules decreases as compared to the case with less localized EM field. Therefore, the diameter/distance ratio should be optimized close to the threshold value γ within the largest possible volume of the composite. The threshold value γ can be determined, using the percolation model for fluctuations of local fields in the composite. The behaviour of metal–dielectric composites near the percolation threshold has been the subject of numerous studies [1–5].

According to this model [1], the composite undergoes a metal–insulator transition upon reaching the percolation threshold $p = p_c$. In this case, the characteristics of the composite (conductivity, dielectric susceptibility, the probability of formation of an infinite cluster of conducting material) are functions of the conductivity of the metal layer p and have a singular behaviour near the percolation threshold. The same model predicts that metal–dielectric composites with zero losses, which have higher absorption at the frequencies below the plasmon frequency, have higher values of local EM fields. Thus, one can assume that giant field fluctuations will be realized near the percolation threshold at concentrations $p \cong p_c$, when absorption can reach 50%, so that EM energy can be accumulated in the metal–dielectric composite; systems with high absorption will have intense local fields. This assumption is of great importance, as it allows introducing a criterion for evaluating local fields in the developed metal–dielectric structures.

2. METHOD FOR FABRICATION OF ORDERED STRUCTURES

There is a problem of fabrication of ordered structures at the nanoscale. There are two known methods of synthesizing ordered structures: *top-down* and *bottom-up* ones.

In the present work, a method based on a light-controlled template was used for the fabrication of ordered structures. The template is a system functionally organized in space that allows structuring nanoscale objects because of the near-field interaction of these objects with the template structure. The use of photosensitive AMS films with thermoelectret properties made it possible to fabricate templates with volume charge and electric field $E \sim 10^7$ V/mm structured by the light field. The fabrication of ordered nanostructures involved three stages. At the first stage of the process, a composite (PVC) was obtained in a thin film of photosensitive AMS

deposited by physical vapour deposition technique in a ‘VUP-5M’ unit on a glass substrate ($d = 3$ mm) coated with an ITO layer with copper electrical contacts. The ITO (indium tin oxide— $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$) layer consisted of 90 wt.% In_2O_3 and 10 wt.% SnO_2 compound. Solid solution of this compound is optically transparent and has high electrical conductivity (20 Ohm/square) that allows it to pass electric currents up to 10 A/cm. At the second stage, the *top-down* method was used in the electrographic process of holographic lithography on AMS films. The polymer template was fabricated in three stages (Fig. 1).

1st stage: uniform deposition of positive charge in a corona discharge on the surface of the polymer semiconductor (AMS) film.

2nd stage: exposure to the light field; as a result, the modulation of the surface density of electrostatic charge, the formation of an electrostatic image due to photo-induced conductivity of the AMS, and trapping of current carriers by deep traps occurred.

3rd stage: controlled heating of AMS; as a result, the surface relief was formed on the AMS, and thermally stimulated electric charge appeared in the AMS volume. After heating, the AMS was rapidly cooled to fix the surface relief.

For the exposure of the template, three laser beams directed to the base along the lateral surface of a right cone with an apex angle

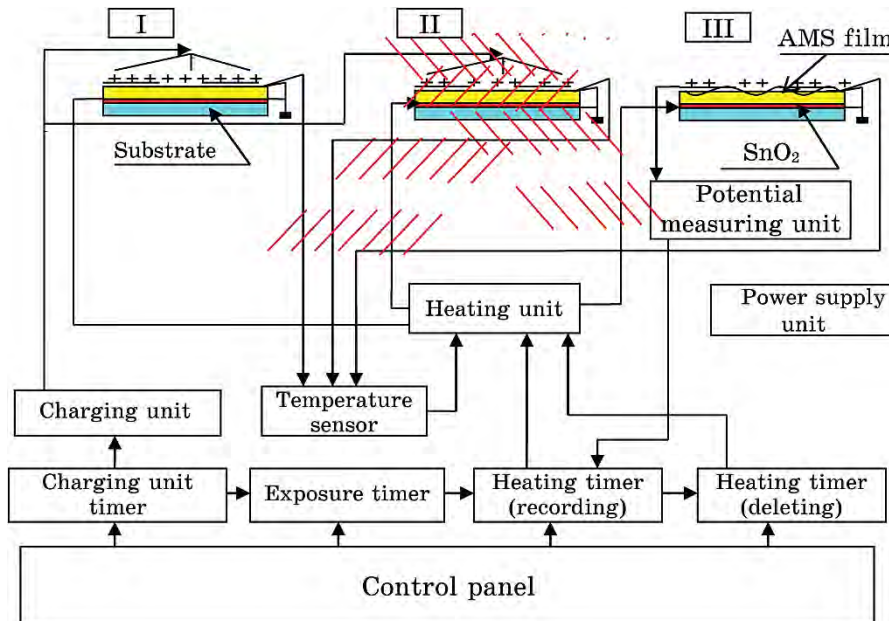


Fig. 1. Block diagram of template fabrication process.

of 25° were used. Under the exposure to the light in the electric field of flat capacitor formed by the conductive composite layer and the surface charge of AMS, the photo-generation of current carriers occurs and photoconductivity appears in the AMS [6–9]. The photocurrents result to a decrease in the potential of film surface. Under the exposure, the surface charge is distributed on the AMS surface; the charge distribution is determined by the light field. The spatially modulated field of surface charges can deform the film surface when it softens. The time of formation of the AMS surface relief was 0.05 s. The reconstruction of the process characteristics was provided by automatic hologram registration, using the control module [10].

At the third stage, gold layers of various thicknesses (50 nm \times 0.5 μ m) were applied on the AMS surface by thermal evaporation in vacuum.

The polymer template was fabricated with the following parameters:

- spectral sensitivity range: 0.4–0.9 μ m;
- diffraction efficiency limit (DE) of 20%;
- holographic sensitivity: $\lambda = 0.63$ and $DE = 1\%$, 500 m²/J;
- spatial frequency bandwidth: 300–1000 lines/mm;
- hologram development time (10–150) $\cdot 10^{-3}$ s for the composite on a glass substrate;
- size of AMS working surface: 3 \times 4 cm;
- overall dimensions of the device: 200 \times 500 \times 100 mm.

3. DISCUSSION

When the AMS is heated in the intense field of modulated positive surface charge ($E = 10^8$ V/m, $\delta E = 10\%$), thermally stimulated trapping of charge carriers occurs on deep traps, and volume charge is formed in the AMS. The probability of charge trapping is determined by the density and energy characteristics of deep traps in the AMS. Therefore, when the film is irradiated, it is possible not only to form the surface relief on the AMS (relief template), but also to obtain trapped charge (electret template), according to the scheme shown in Fig. 2. The density of the localized volume electric charge turns out to be modulated by the intensity of the light field in the exposing hologram and, therefore, has the same topology.

As seen from Fig. 2, volume charge of negative polarity is formed in the AMS at the initial stage of the AMS relief development. The methods of optical holography, optical and electron microscopy, and AFM showed the adequacy of the topology of light field and the distribution of volume charge in the AMS to the topology of the fabricated and replicated structures.

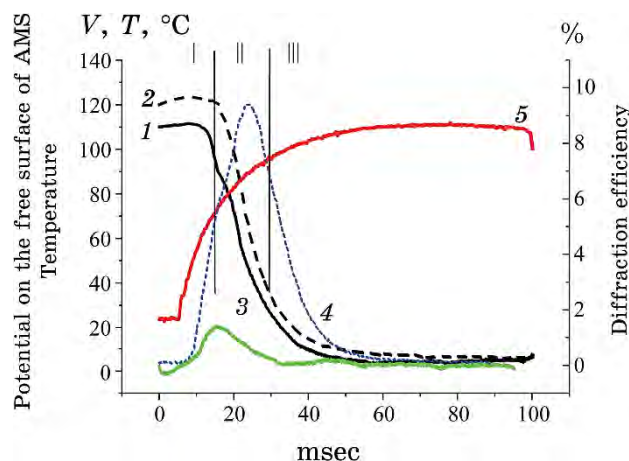


Fig. 2. Relaxation kinetics of potential on the free surface of AMS film: 1—relaxation of electric potential on the AMS free surface without preliminarily formed volume charge (thermally stimulated charge); 2—relaxation of electric potential on the AMS free surface with preliminarily formed volume charge; 3—relaxation of a thermally stimulated charge in the AMS volume; 4—formation of AMS surface relief; 5—AMS temperature changes.

The templates of different geometries were obtained by means of the process described above (Fig. 3).

Typical images of the template surface obtained at an optical microscope are shown in Fig. 4. The modulated surface relief of film formed the two-dimensional spatially periodic structure; Fig. 4, *a* represents the topology of the light field of exposing hologram.

The study of gold film deposition on the AMS surface showed that, even in the case of AMS with smooth surface, this process occurred in accordance with the pattern of the light field applied. For the AMS with relief amplitude of about 50 nm, it was possible to increase it up to 200 nm by gold deposition (Fig. 5).

During the deposition of gold on the template surface in vacuum, a system of spatially ordered gold clusters formed on the surface (Fig. 4, *b*). It should be noted that gold condensed in certain clearly localized areas; it was not evenly distributed on the surface. One would expect that, during deposition onto a surface with developed relief, gold adatoms will gather mainly at the bottom of the dimples, but this did not happen. The location and symmetry of the deposited gold clusters are determined by the light field topology. The surface of the polymer template under discussion had a periodic relief with peaks' height of about 350 nm (Fig. 5), whereas, for the template coated by gold, the height was of 500 nm. Depending on

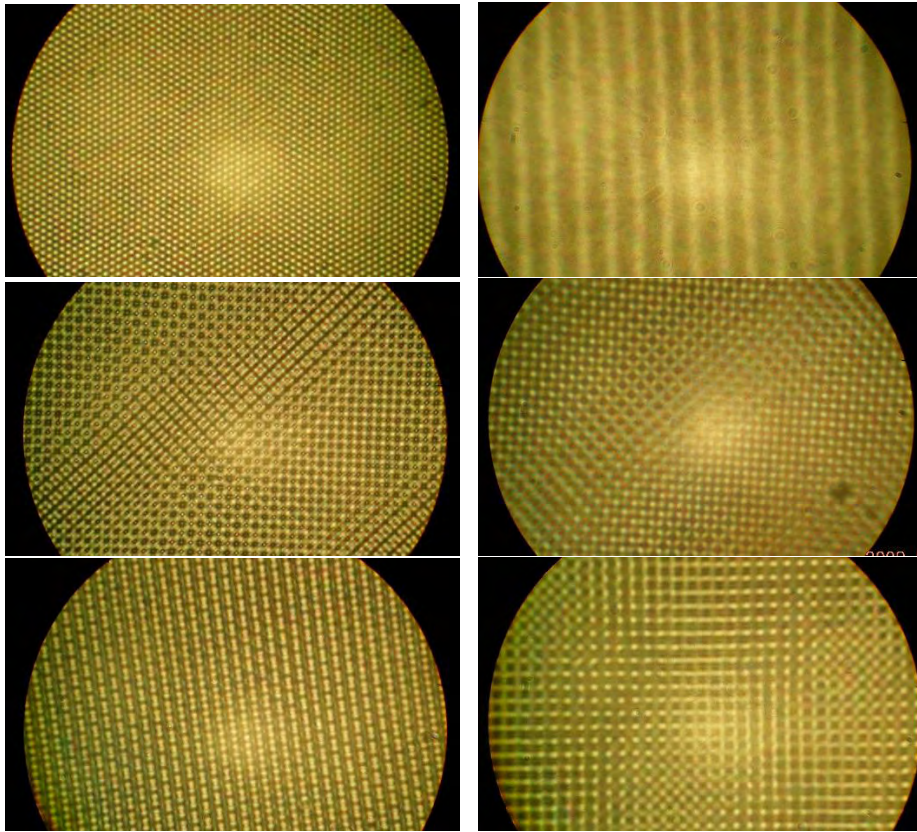


Fig. 3. The template surfaces. Optical microscope ‘Biolam’, structure period $d = 2 \mu\text{m}$.

the intensity of the beam and deposition time, the size of gold islands can be varied from just adsorbed layer to several micrometers.

A comparison of the topology of the exposing light field, which is visualized as a profile of the surface relief (Fig. 5, *a*), and the topology of the surface after gold deposition (Fig. 5, *b*) allows to conclude that the gold islands formed exclusively in the areas of minimum light intensity, which corresponded to the maximum values of the local field \mathbf{E} of the trapped charge in the surface layer. Electric field with a significant intensity gradient was localized in the areas where electric charge was trapped in the photoconductive film during exposure to the light field. Gold clusters were not observed in the dimples where the intensity of the exposing light field had a maximum and the trapped charge did not form (Fig. 5, *b*).

The electric field in these zones was estimated by the method in Ref. [11] by means of comparing the reliefs formed in the field of

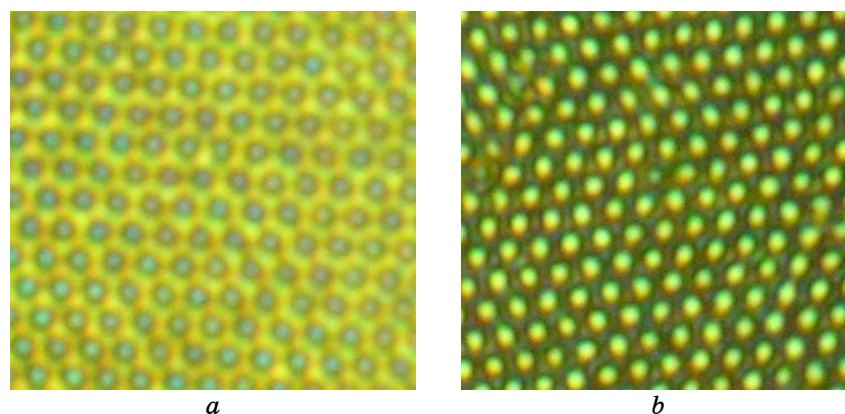


Fig. 4. The template surface (optical microscope ‘Biolam’, magnification $\times 800$): *a*—AMS surface before gold deposition; *b*—AMS surface after gold deposition. Structure period is of about $2\ \mu\text{m}$.

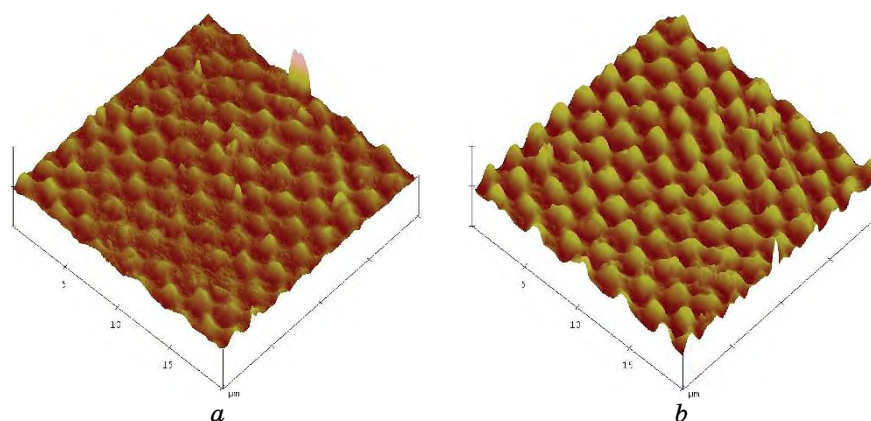


Fig. 5. AFM images of the template surface: *a*—AMS surface relief before gold deposition; *b*—AMS surface relief after gold deposition. The structure period is of $\cong 2\ \mu\text{m}$, gold film thickness is of $50\ \text{nm}$.

surface and localized volume charges. The average value of the potential on the film surface in the electret state was of $80\ \text{V}$, and the modulation amplitude of the surface, assuming a sinusoidal distribution, reached $12\ \text{V}$ at a film thickness of $820\ \text{nm}$ and a period of the formed structure of $2.1\ \mu\text{m}$. The dielectric constant of the nanocomposite was estimated as the square of the refractive index (its typical value for carbazolyl-containing polymers is of 1.4). Therefore, the electric field localized in the thickness of film can be estimated as of $100\ \text{MV/m}$ with a modulation of 10% .

4. CONCLUSIONS

The composition of AMS films and the process of recording light fields are optimized. The role of volume charges in the formation of ordered nanostructures using reversible templates is determined. It is found out that the surface relief increases after deposition of gold on the AMS surface; the distribution and symmetry of localized gold particles are determined by the pattern of electric field on the AMS surface. The role of the absorption parameter and the effect of the composite substrate were clarified, basing on the study of absorption modes of the composite with photo-induced charge. The optimal conditions for the formation of local fields in the composite were determined by studying the spectral parameters of its absorption.

It is shown that the electrophysical properties of AMS largely control the parameters of the template, affect the deposition of gold films, the polariton–plasmon characteristics of the composite, and the appearance and existence of large fluctuations of EM field of the composite. A laboratory prototype of an automated device for the fabrication of reversible templates with photo-induced charge and a technology for the forming ordered structures are developed and tested.

REFERENCES

1. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, *Ehlektrodinamika Metamaterialov* (Nauchnyi Mir: 2011) (in Russian).
2. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, *Phys. Rep.*, **335**: 275 (2000).
3. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, **45**: 574 (1973).
4. J. P. Clerc, G. Giraud, and J. M. Luck, *Adv. Phys.*, **39**: 191 (1990).
5. D. J. Bergman and D. Stroud, *Solid State Phys.*, **46**: 147 (1992).
6. M. Yu. Barabash, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, No. 2: 403 (2009) (in Ukrainian).
7. M. Yu. Barabash, V. E. Martynchuk, and R. V. Litvin, *J. of Nano- and Electronic Physics*, **9**, No. 2: 02020(6cc) (2017) (in Russian); [doi:10.21272/jnep.9\(2\).02020](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02020)
8. M. Yu. Barabash, R. V. Litvin, D. S. Leonov, A. A. Kolesnichenko, V. Eh. Martynchuk, and L. V. Ryabov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 1: 153 (2018) (in Russian); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.01.153>
9. S. G. Grenishin, *Ehlektrofotograficheskii Protsess* (Moscow: Nauka: 1970) (in Russian).
10. M. Yu. Barabash, D. O. Hrynko, and S. O. Sperkach, *Formuvannya Nanos- truktur na Templatakh Vyprominyuvannyam iz Vydymoho Diapazonu* (Kyiv: Instytut metalofizyky im. G. V. Kurdyumova NAN Ukrainy: 2015) (in Ukrainian).
11. M. A. Zabolotnyi, Eh. L. Martynchuk, D. O. Hrynko, M. Yu. Barabash,

M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko et al., *Sposib Stvorenniya Dvovymirnoyi Nadgratky z Uporyadkovanykh Nanoklasteriv na Poverkhni Fotoprovidnogo Termoplastychnogo Sharu* (Patent na Korysnu Model No. 58732. Ukrayina MPK G03H 1/100. No. u201011133; Zayavl. 16.09.2010. Opubl. 26.04.2011. Byul. No. 8) (in Ukrainian).

PACS numbers: 61.46.Hk, 68.37.-d, 75.50.Tt, 81.05.uj, 81.07.Bc, 81.70.Jb, 82.33.Vx

A New Way of Getting the Charge with Diamond Fraction

T. S. Skoblo¹, O. V. Nanka¹, Yu. M. Kuskov², O. V. Saychuk¹,
V. M. Romanchenko¹, S. P. Romanyuk¹, I. M. Ryibalko¹,
O. V. Markov³, Yu. V. Samsonov³, and T. V. Maltsev⁴

¹*Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture,
44, Alchevskikh Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

²*E. O. Paton Institute of Electric Welding, N.A.S. of Ukraine,
11, Kazimir Malevich Str.,
UA-03150 Kyiv, Ukraine*

³*National Academy of the National Guard of Ukraine,
3, Defenders of Ukraine Square,
UA-61001 Kharkiv, Ukraine*

⁴*State Enterprise 'Malyshev Plant',
126, Plekhanivska Str.,
UA-61037 Kharkiv, Ukraine*

A method for producing the secondary charge with nano- and dispersed diamond fractions by the detonation method for the modifying and hardening of metal, which is effective in restorative hard facing of parts by hardening coatings, welding of defects, increasing the operational resistance of mating parts by adding them to grease is developed. The proposed method is based on the getting of the charge from the disposal of ammunition special set with reusable detonation, which ensures stable obtaining of diamond fraction and modifying additives. The qualitative and quantitative analyses of the charge components, which are divided into magnetic and non-magnetic ones, are done. The optimal proportion of the modifying additives for the use of them, when entering into the liquid bath during hard facing, is determined.

Розроблено спосіб одержання вторинного заряду з нано- та дисперсною діамантовими фракціями детонаційною методою для модифікування та зміцнення металу, що є ефективним при відновлювальному нагріванні деталей зміцнювальними покриттями з твердих стопів, заварюванні дефектів, підвищенні експлуатаційної стійкості спряжених деталей додаванням їх у пластичне мастило. Таку методу одержання шихти засновано на утилізації відповідного складу боєприпасів із багаторазовою

детонацією, що забезпечує одержання стабільної фракції діамантів і модифікувальних домішок. Виконано якісну та кількісну аналізи вмісту компонентів шихти, яких поділено на магнетну та немагнетну складові. Встановлено оптимальну частку використання їх для модифікування рідкого розчину при натопленні.

Key words: nano- and dispersed diamonds, detonation, ammunition, disposal, composition of the charge.

Ключові слова: нано- та дисперсні діаманти, детонація, боєприпаси, утилізація, вміст шихти.

(Received 2 June, 2020)

1. INTRODUCTION

Deep research for obtaining diamond fractions are carried out in the field of physics and chemistry using various methods for their preparation. At the same time, their properties are evaluated and features in the structure formation and the possibility of use for modification are predicted. To a lesser extent, studies are being carried out to use such additives in liquid metal in the production of parts and their restoration and operation. This is due to the fact that each area of use requires the provision of specific application properties stipulated by normative and technical documentation.

Most often, alloying and modifying additives are used to increase the durability of parts. Additional alloying significantly increases the cost of manufacturing products. Therefore, more often, it is used the introduction of modifying additives, which, when restored, provide the required physical and mechanical properties of the material: it is grinding the grain size during crystallization with contribution to the formation of more uniform structure. As such modifying additives, oxides, nitrides and, more recently, diamond fractions are used. To increase the effect from using the diamond modifier, it is specially treated with the application of coatings consisting of various components.

These are such as Ni, Cr, Ti, Co-Ni, Ni-W, Ti-Cr, Ti-W [1, 2]. To modify the diamond fraction with additional components, they are applying to it by multistage processing, including special roll forming and sintering at various temperatures (750 and 900°C). Such technology for producing a powder composition is quite expensive.

This work proposes a method for producing powder composition obtained in the form of secondary raw materials from the disposal of a specific set of ammunition that has expired.

The aim of the work is developing the method for producing the

stable nano- and dispersed diamond fractions, and saturating them in the form of coatings with modifying, microalloying components based on secondary raw materials after the disposal of ammunition.

To achieve this aim, it was necessary:

to select the type of disposable ammunition;

to develop the method for their disposal;

to estimate the composition of the resulting mixture and its modifying effect due to the obtaining the diamond fraction and constituent components.

2. OBJECT AND METHODS OF RESEARCH AND OBTAINING SECONDARY RAW MATERIALS

Based on the requirements for hardening restoring coatings, we analyzed materials of various types of cartridges that can be disposed in a small container.

The 12.5 mm live and 15 mm signal cartridges are most effective; the proportions of them are 99.0% and 10%, respectively. The number of signal cartridges should not exceed this number, since they include Mg, which will significantly increase the pyroeffect and provide local detonation up to 3000°C. Such ammunition has complex structure, for which materials of different composition are used. The composition of the cartridges also includes gunpowder, and this does not require additional use of explosives during their disposal.

When choosing the starting material during detonation, it was also taken into account that the Cu and Zn components stabilize

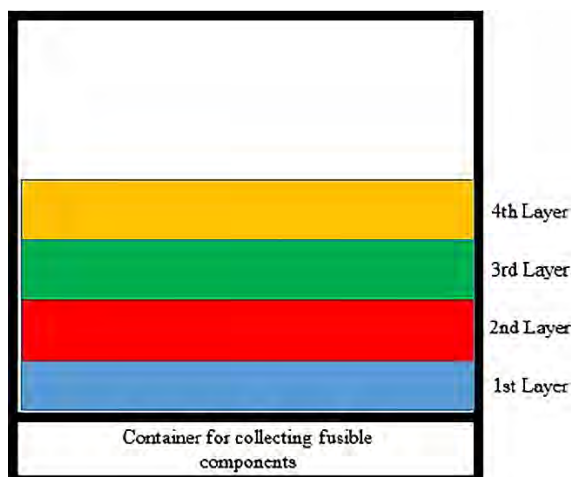


Fig. 1. Scheme of ammunition in the furnace for detonation.

such process.

For detonation, we used a container (Fig. 1) of 1 m³ volume with holes on its surface, sidewalls, and bottom to remove gases and fusible components. Such holes were formed with diameter of 6 mm and placed at distance of 50 mm from each other. The container for detonation was installed in the field at distance of 1.5 km from the buildings. Before lying in the container, the cartridges were packed in bundles of 10 pieces and laid in four layers, and then, set on fire—the lower (first bundle). The detonation time of each layer varied: for 1st one, it was of 1–2 s; for 2nd one, it was of 2–3 s; for 3rd one, it was of 3–5 s; for 4th one, it was of 5–10 s (Fig. 2). Signal cartridges were distributed evenly in bundles with the lighting ones of each layer. This provided an average temperature of the detonation of 1500–1800°C.

A distinctive feature of this detonation method is obtaining the mixture with stable diamond phase and the ability to simultaneous obtaining the modifying components.

To study the qualitative and quantitative compositions of the charge, chemical and spectral analyses, electron microscopy methods, and local spectral analysis were used.

To use such mixture to achieve specific properties, it can easily be divided into fractions (small non-magnetic, magnetic, and large-mixed ones). Depending on the type of fraction, it can be effectively used for various purposes in metallurgy, engineering, the oil and gas industry as modifying additive in metal [3] and grease to stabi-

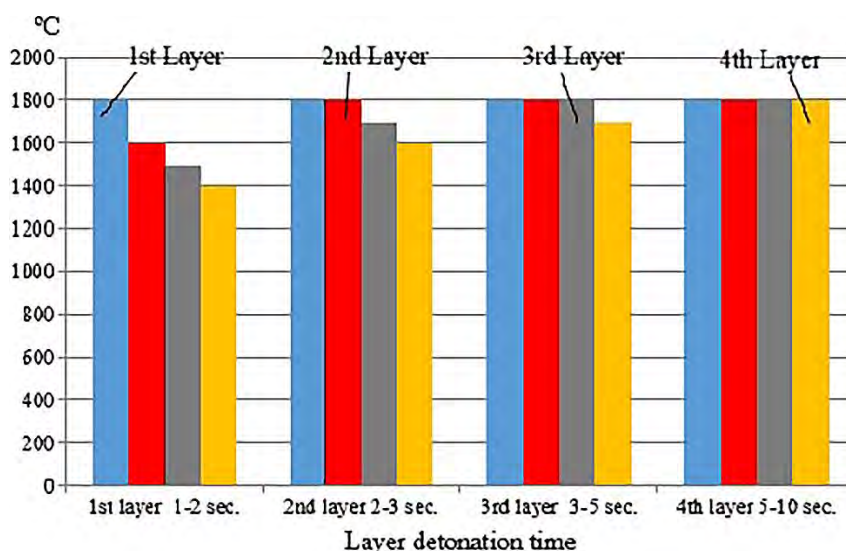


Fig. 2. Changing the time and temperature of the explosion of each layer.

lize the operation of equipment [4].

This paper presents the results of analysis of the secondary charge composition of small fractions (magnetic and non-magnetic ones) with nano- and dispersed diamonds.

3. RESULTS OF THE RESEARCH

When disposing of ammunition, conglomerates of different sizes are formed, which are crushed and analyzed by various methods. At the first stage, the properties were evaluated by chemical analysis. In this case, the average contents of the main components included in the metal of the cartridges, namely, Fe, Cu, and C, were determined. It was established that their share in such charge are: 3.47–3.43% of C; 3.14% of Cu, and up to 100% of S, Ca, Mg, K, Na, Fe, O₂.

To identify all possible components included in the fine fraction of the mixture, we analyzed their contents by the method of spectral analysis of conglomerate-fragmented grains. Table 1 and Figure 3 show statistical analysis of the components' content in the grains of the magnetic charge and, selectively, in the conglomerate, respectively.

TABLE 1. The chemical composition of the magnetic component of the charge.

Element	Conglomerate 1		Conglomerate 2		Conglomerate 3		Conglomerate 4		Average value
	%	Error	%	Error	%	Error	%	Error	
Ti	11.83	0.36	9.14	0.28	10.83	0.28	10.67	0.34	10.61
Cr	0.69	0.06	0.48	0.04	0.57	0.04	0.53	0.05	0.57
Mn	0.43	0.04	0.36	0.03	0.38	0.03	0.36	0.03	0.38
Fe	6.81	0.1	13.7	0.13	5.0	0.07	8.31	0.11	8.46
Co	0.8	0.04	1.21	0.04	0.58	0.02	0.74	0.03	0.84
Ni	0.18	0.02	0.08	0.01	0.17	0.01	0.13	0.01	0.14
Cu	25.99	0.18	20.64	0.14	37.79	0.19	17.23	0.13	25.41
Zn	11.83	0.1	6.91	0.06	17.16	0.1	5.9	0.06	10.45
Y	0.8	0.02	1.07	0.02	0.47	0.01	1.24	0.02	0.9
Mo	0.14	0.001	0.07	0.01	0.08	0.01	0.07	0.01	0.09
Ag	0.06	0.01	0.29	0.01	0.27	0.01	0.41	0.01	0.75
Cd	2.13	0.03	0.83	0.02	1.02	0.02	0.9	0.02	1.23
Sn	3.99	0.06	1.64	0.03	2.05	0.04	1.75	0.04	2.36
Sb	1.72	0.03	0.7	0.02	0.92	0.02	0.77	0.02	1.03
Au	0.66	0.03	0.7	0.02	0.71	0.03	0.87	0.03	0.75
Pb	31.92	0.24	42.1	0.22	22.0	0.19	50.13	0.26	36.54

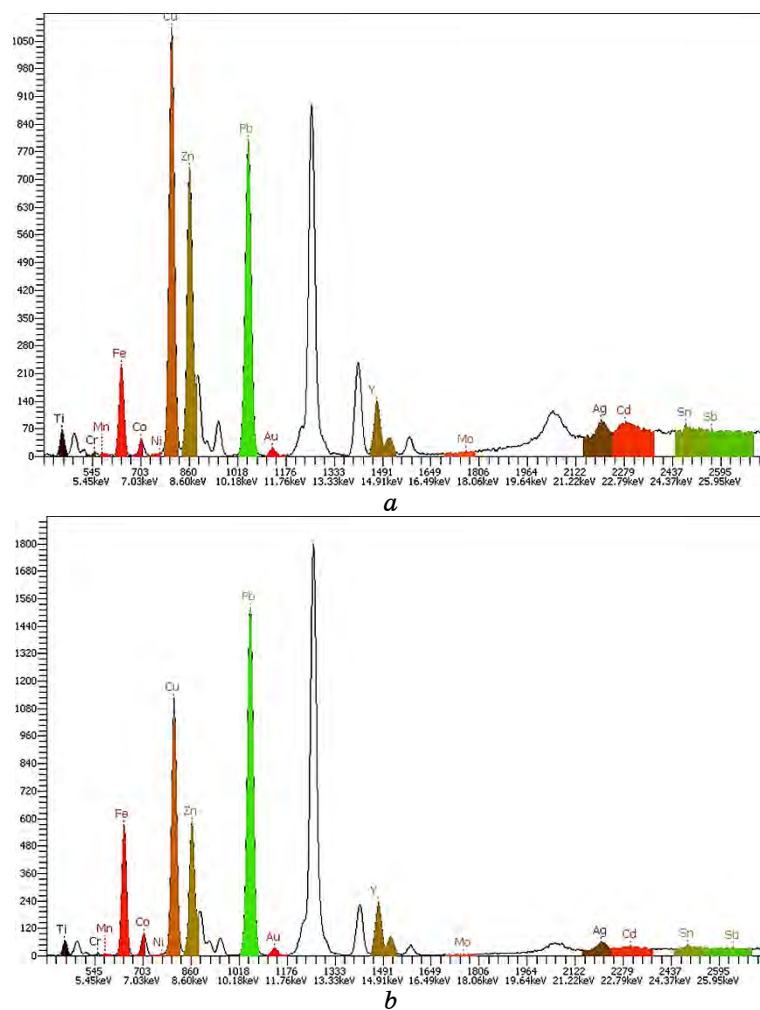


Fig. 3. The distribution of components in two grains of magnetic-component conglomerate of the charge.

The measurement error is of 0.004–0.36%, where the minimum corresponds to Mo, and the maximum corresponds to Ti.

The above analysis shows that the maximum dispersion of readings in the fine magnetic fraction is characteristic for components with higher their content in the charge: Fe, Ti, Cu, Zn, and Pb.

At the same time, the analysis did not reveal such components as, for example, C, Mg, Si, and other modifying additives.

It can be assumed that such components are not distributed evenly in the conglomerate of grains or cannot be detected by this method. This is especially true for the diamond phase. Therefore, we

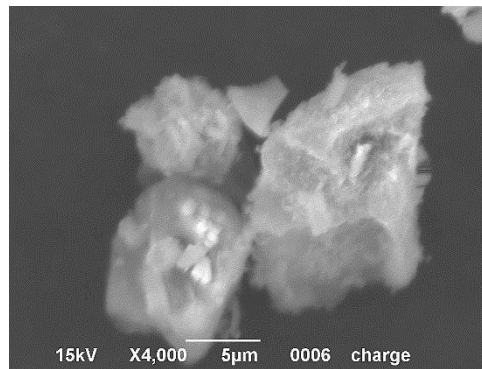


Fig. 4. The diamond fraction in the non-magnetic component of the charge.

conducted detailed local studies of grains to assess their structure with the identification of the diamond fraction.

Statistical electron-microscopy analysis and local x-ray diffraction revealed multilayer coatings on diamond fractions, which are easily deformed during detonation, since they are located both inside the conglomerate grains of different sizes and along their boundaries in the form of film coating ($\times 10000$, Fig. 4).

At the same time, there are conglomerates consisting of metal oxides in the non-magnetic component of the charge, and they are less deformed during detonation. In the first case, during cyclic detonation, the diamond fraction is crushed to nano- and dispersed inclusions, and in the second case, their size is much larger and is measured in microns. This is due to the fact that such inclusions are sintered in weakly deformable shell of metal oxides. At the same time, the diamond fraction in these two variants of formation of the conglomerate grains is stable due to this method of detonation, and this is confirmed by the fact that, during five years of storage, it does not decompose with the formation of graphite. The diamond phase with a less plastic coating is better detected when using such charge in the structure, applied hardening coating.

Figures 4 and 5 show the diamond fraction detected in the non-magnetic and magnetic fractions of the charge, respectively.

The non-magnetic component of the charge was estimated by the method of spectral analysis (Table 2), which showed that its main constituents are as follow (in %): 6.42 of Fe (possibly, γ -Fe); 13.30 of Cu; 5.69 of Al; 8.23 of Ti; 13.37 of Mg; 1.63 of V; 5.88 of Zn; 16.98 of Sn.

When comparing the various types of the charge, it is clear that they differ significantly. Thus, significant content of impurities was revealed in the magnetic component, which can reduce the modifying effect during hard facing and hardening of restorative coat-

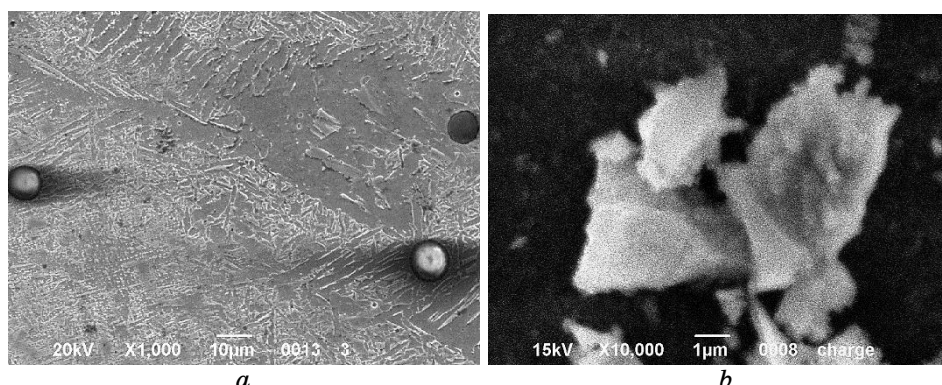


Fig. 5. The diamond fraction detected in the magnetic charge during hard facing.

ings, and its use requires further investigation in production conditions. In such fraction of the charge, the Fe content is also increased, and of the modifying additives, only yttrium is present, the proportion of which in individual conglomerates varies in the range of 0.471–1.244%.

The most effective component for hardening of restorative coatings is the non-magnetic component of the charge with nano- and dispersed diamonds. It contains more modifying additives: Al, Mg, Y.

The content of components in the non-magnetic fraction of the charge, estimated by the spectral method, is given in Table 2.

Such charge includes 24 constituents that is 33% more than the magnetic component, in which there are no Al, Si, Zn, V, Hf, Ta, W, Bi, and Ag. Moreover, from the entire statistical sample, such components are mostly present in single grains, although in some of them, the average concentration reaches 13.37% of Mg, 5.69% of Al, 1.63% of V, and 0.86% of W. The average proportion of the remaining components detected in single grains of conglomerate does not exceed 0.01–0.58%.

Some of components, which are included in the magnetic component of the charge, differ significantly in concentration. Thus, the fraction of Ti, Sb, Fe, and Pb in it is 25% and 39% higher, respectively, and Cu, Zn, and Co are 2 times higher than non-magnetic component. The concentration of Y, Ca, Mo, and Cd in the compared types of charge is rather close, and magnesium is absent.

When using the non-magnetic component of the charge as the modifying additive, introduction of it is also most effective in the amount of 5–7% of the electrode or wire fraction. When recalculating, the average input fraction of the modifying additive in the liq-

TABLE 2. The chemical composition of the non-magnetic component of the charge.

Element, %	No of grain					Average value
	1	2	3	4	5	
Mg	—	66.83	—	—	—	13.37
Al	—	28.46	—	—	—	5.69
Si	—	1.95	—	—	—	0.39
Ti	20.19	—	—	11.01	9.96	8.23
V	8.16	—	—	—	—	1.63
Cr	1.17	—	—	0.66	0.54	0.47
Mn	0.86	0.04	—	0.46	0.44	0.36
Fe	6.23	0.46	4.91	9.61	10.88	6.42
Ni	0.01	—	—	0.21	0.18	0.08
Cu	7.81	1.45	9.15	25.01	23.09	13.30
Zn	—	0.82	4.63	11.36	12.61	5.88
Y	2.58	—	—	0.72	0.77	0.82
Zr	0.24	—	—	—	—	0.05
Mo	0.44	—	—	0.18	0.13	0.15
Sn	5.48	—	71.19	4.52	3.7	16.98
Hf	2.9	—	—	—	—	0.58
Ta	0.41	—	—	—	—	0.08
W	4.24	—	—	—	—	0.85
Pb	39.24	—	8.13	30.39	34.67	22.48
Bi	0.06	—	—	—	—	0.01
Ag	—	—	0.4	0.08	—	0.10
Sb	—	—	1.6	2.09	—	0.74
Co	—	—	—	1.12	1.09	0.44
Cd	—	—	—	2.58	1.94	0.90

uid bath will be as follow (in %): 0.8 of Mg; 0.34 of Al; 0.02 of Si; 0.49 of Ti; 0.03 of Fe; 0.005 of Ni; 0.003 of Zr; 0.1 of V; 0.03 of Cr; 0.02 of Mn; 0.8 of Cu; 0.35 of Zn; 0.05 of Y; 0.01 of Mo; 0.22 of Hf; 0.005 of Ta; 0.05 of W; 1.35 of Pb; 0.21 of C (nano- and dispersed diamonds).

Based on the information obtained about the components and their share in the mixture, when using non-magnetic component of the fraction as a modifier, it follows that the main modifying additives are Mg, Al, Ti, and Cu. The average amount of diamond fraction estimated by the carbon fraction by chemical analysis in such mixture is of 3.45% of C, and when introduced with the mixture for modification, it will not exceed 0.21%. When applying restorative coatings, components with a low melting point will float to the

surface and will be removed by machining.

Studies on the use of such charge, taking into account its composition and the proportion of input components, have confirmed the feasibility for parts and constructions [5–7], which are used in various conditions of production and operation: hard facing of restorative coatings, welding of defects, and introducing into grease to stabilize the operation of fit.

4. CONCLUSIONS

A new technological process is proposed for producing nano- and dispersed diamonds in the detonation secondary charge from the disposal of ammunition specific set that has served its shelf life. For detonation, live 12.5 mm cartridges (99.0%) and 15 mm signal cartridges (1.0%) were used.

A type of container for disposal and a method for the detonation of such ammunition as well as a method for their placement are proposed. This ensured their cyclic deformation as well as the formation of stable diamond phase and the removal of significant proportion of volatile and low-melting components.

The resulting detonation charge is easily divided into fractions: small (magnetic and non-magnetic) and large mixed ones. The performed studies showed that different fractions of the charge differ in the chemical composition and size of the diamond component. Nanodiamonds are formed largely in the non-magnetic component of the charge, and they are coated with plastic compounds. In the magnetic component, diamonds cover metal oxides, which prevent the destruction of this phase, and it is sintered during cyclic detonation.

Qualitative and quantitative comparative spectral analyses of the grains' conglomerate constituents of the magnetic and non-magnetic components of the charge were performed. It is shown that the first ones contain 16 constituents, and the second ones contain 24 constituents. They differ in the share of modifying components, which are found in individual grains.

Studies have established that the maximum proportion of the modifying additive corresponds to the non-magnetic fraction of the charge.

Based on the composition of the charge, it is recommended to use it for the modification of liquid metal during restorative hard facing in the amount of 5–7% of the electrode or wire fraction.

Depending on the type of charge (magnetic or non-magnetic one), its use is effective for various conditions of hardening and increasing the operational stability of parts.

REFERENCES

1. T. M. Duda, T. D. Ilnitskaya, L. A. Romanko, O. O. Pasechny, V. V. Smokvina, A. A. Devitsky, V. N. Weaver, V. I. Lavrinenko, I. N. Zaitsev, T. A. Kosenchuk, S. V. Gaidai, and A. N. Shehanin, *Journal of Superhard Materials*, **17**: 226 (2015) (in Russian).
2. T. M. Duda, Yu. I. Nikitin, and V. G. Poltoratsky, *Journal of Superhard Materials*, **5**: 88 (2000) (in Russian).
3. T. S. Skoblo, O. V. Nanka, O. I. Sidashenko, Yu. M. Kuskov, O. V. Saychuk, S. P. Romaniuk, O. V. Markov, and Yu. V. Samsonov, *Sposib Oderzhannya Detonatsiynoyi Shykhty z Almaznoyu Fraktsieyu* [Method of Obtaining Detonation Charge with a Diamond Fraction] (Patent No. 138685 of Ukraine, B22D 19/00, B22D 19/08 (Korysna Model', No. 23) (2019)) (in Ukrainian).
4. T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, and I. N. Rybalko, *Napryazheniya i Degradsyia Struktury, Formiruemye v Buril'nykh Trubakh pri Ehkspluatatsii* [Stresses and Structural Degradation Formed in Drill Pipes During Operation] (Kharkiv: PromArt: 2018) (in Russian).
5. T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, and O. V. Saychuk, *Korpusni Detali z Chavuniv ta Yikh Yakisni Pokaznyky* [Cast Iron Body Parts and Their Quality Indicators] (Kharkiv: Disa Plus: 2019) (in Ukrainian).
6. T. S. Skoblo, O. I. Sidashenko, S. P. Romaniuk, O. O. Honcharenko, L. V. Omelchenko, and V. A. Bantkovskiy, *Physico-Chemical Mechanics of Materials*, **55**, No. 6: 96 (2019) (in Ukrainian).
7. T. S. Skoblo, O. I. Sidashenko, S. P. Romaniuk, L. V. Omelchenko, O. O. Honcharenko, and O. D. Martynenko, *Sposib Pidvyshchennya Ehkspluatatsiynoyi Stiykosti Spryazhen' pry Vidnovlenni Detaley* [A Method to Increase the Operational Stability of the Mates During the Restoration of Parts] (Patent No. 137676 of Ukraine, B23P 6/04, B23K 9/00, B23K 35/22, C23C 8/00 (Korysna Model', No. 21) (2019)) (in Ukrainian).

PACS numbers: 72.25.-b, 72.80.Tm, 73.50.Jt, 75.47.-m, 81.15.Jj, 82.80.Pv, 85.75.-d

Електропровідність і магнеторезистивні властивості шаруватих структур на основі Fe та SiO

І. М. Пазуха¹, Р. М. Петренко¹, Ю. О. Шкурдода¹, А. М. Логвинов¹,
О. В. Пилипенко¹, В. В. Щоткін¹, С. Р. Долгов-Гордійчук¹,
Л. В. Дехтярук²

¹*Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна*

²*Харківський національний університет будівництва та архітектури,
вул. Сумська, 40,
61002 Харків, Україна*

Представлено експериментальні результати щодо електропровідності та магнеторезистивних властивостей шаруватих структур на основі Fe та SiO, одержаних методом пошарового електронно-променевого осадження у вакуумі. Показано, що величина питомого опору залежить від ефективної товщини шарів Fe, що зумовлено розмірними ефектами у плівкових матеріалах. Магнеторезистивний ефект для свіжосконденсованих і відпалених шаруватих структур має анізотропний характер, а його величина не перевищує 0,1% за кімнатної температури.

The experimental results on electrical conductivity and magnetoresistive properties of layered structures based on Fe and SiO prepared by layer-by-layer electron-beam condensation method are presented. As demonstrated, the value of resistivity depends on the effective thickness of Fe layers. It is associated with the size-effect appearance in thin-film materials. For as-deposited and annealed structures, the magnetoresistive effect has anisotropic character, and its value does not exceed 0.1% at room temperature.

Ключові слова: пошарова конденсація, електропровідність, термічний коефіцієнт опору, магнеторезистивні властивості.

Keywords: layer-by-layer condensation, electrical conduction, temperature coefficient of resistance, magnetoresistive properties.

(Отримано 15 травня 2020 р.)

1. ВСТУП

На сьогоднішній день проблема вивчення різних нанорозмірних гетероструктур є однією з найбільш цікавих і важливих як для фундаментальної науки, так і для прикладних розробок [1, 2]. Гетеросистеми, до яких можна віднести ґранульовані плівкові стопи на основі феромагнетних і шляхетних металів [3, 4], композитні матеріали типу феромагнетик–діелектрик [5], масиви магнетних наночастинок [6], вакуумні тунельні структури [7] тощо, уможливають вивчати ефекти, пов'язані з перенесенням заряду та спінової поляризації [8, 9] через різні матеріали. Одержані результати можуть бути використані для створення функціональних матеріалів із новими властивостями [10].

Системи на основі шаруватих наноструктур уможливають досліджувати такі фундаментальні проблеми, як природа обмінної взаємодії між магнетними шарами через немагнетні прошарки спін-залежного розсіяння та тунелювання електронів, формування обмінної анізотропії тощо [11, 12]. Дані структури знайшли використання широкого спектра в сучасній електронній промисловості завдяки таким властивостям, як можливість запису та зчитування інформації, детектування магнетних полів тощо.

Отже, метою даної роботи було експериментальне дослідження електропровідності та магнеторезистивних властивостей свіжосконденсованих і термостабілізованих за різних температур шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\text{П}$.

2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для формування шаруватих структур на основі феромагнетних і діелектричних матеріалів, як правило, використовуються різні методи, що уможливають реалізувати пошарове осадження на підкладинку металевої та діелектричної компонент (магнетронне, йонно-променеве, резистивне тощо; див., наприклад, [13]).

У даній роботі для формування шаруватих структур на основі Fe та SiO було використано методу пошарової електронно-променевої конденсації у вакуумі установки ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери — $\sim 10^{-4}$ Па) на ситалові підкладинки за кімнатної температури. Товщина магнетних шарів d_{Fe} змінювалася у межах від 5 до 10 нм, а товщина діелектричних прошарків становила $d_{\text{SiO}} = 2$ нм. Контроль товщини шарів здійснювався *in situ* методом кварцового резонатора з точністю у 10%. Вибір товщин шарів був зумовлений тим, що при формуванні зразків ставилася задача одержати композитні матеріали типу феромагнетик–діелектрик $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$, де n — кількість повторів бішару (у даній роботі $n = 5$) з ультратонкими шарами [13]. Зразок у дано-

му випадку складається із наногранул Fe, між якими формуються канали з SiO (див. рис. 1). Причина сегрегації SiO на поверхні гранул феромагнетного матеріялу, згідно з [14], полягає у зменшенні енергії системи внаслідок того, що поверхнева енергія діелектричного матеріялу менша, ніж у феромагнетного.

Композиційну й елементну аналізи тонкоплівкових зразків здійснювали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (Tescan VEGA3) з енергорозсіювальним рентгенівським (EDX) детектором (Oxford Instruments). Для даних досліджень були використані скловуглецеві підкладки розмірами 5×5 мм. Типові EDS-композиційні карти елементів Fe, Si й O та EDX-спектер для шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$ після конденсації наведено на рис. 2. Наявність елементу С на EDX-спектрі пов'язана з вибраним типом підкладки для даних досліджень.

З EDX-композиційних карт для шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$ було встановлено, що Fe, Si і O рівномірно розподілені по всьому об'єму плівкового зразка, що підтверджує ефективність застосування методи пошарової конденсації струк-

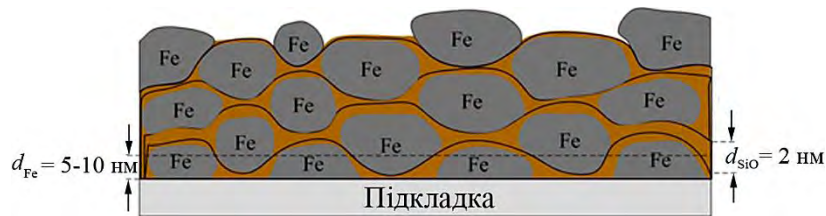


Рис. 1. Схематичне зображення структури шаруватих плівкових зразків $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\text{П}$.¹

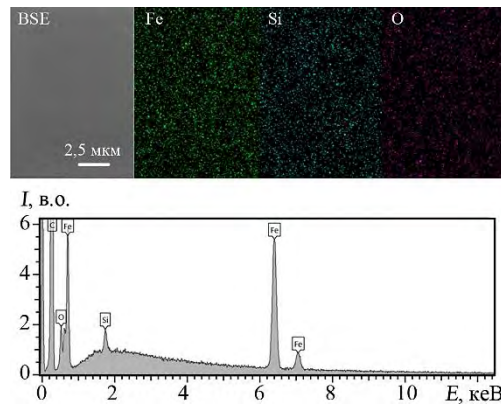


Рис. 2. EDS-композиційні карти елементів: Fe, Si й O та EDX-спектер для шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$ після конденсації.²

тур з ультратонкими шарами для формування композитних матеріалів типу феромагнетик–діелектрик.

З метою експериментального дослідження електропровідності та впливу температурного ефекту на величину магнетоопору досліджувані зразки проходили термооброблення за схемою «нагрівання–витримка за температури у 400, 500, 600 та 700 К протягом 15 хв.–охолодження».

Дослідження магнеторезистивних властивостей проводилося у повздовжній і поперечній геометріях у зовнішньому магнетному полі індукцією $B = \pm 600$ мТл. Величина магнетоопору розраховувалася за співвідношенням $MR = (R(B) - R(B_s))/R(B_s)$, де $R(B_s)$ — електричний опір у магнетному полі насичення або у максимально можливому магнетному полі; $R(B)$ — поточне значення опору півки в магнетному полі.

3. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР

Електрична провідність тонких металевих плівок визначається як композиційним складом, так і характером кристалічної структури. При цьому у випадку структурно несучільних або шаруватих плівок проявляються електрофізичні властивості, що значно відрізняються не лише від властивостей масивних матеріалів, але й від одношарових суцільних плівок. Зауважимо, що транспортні властивості гранульованих і шаруватих структур типу метал–діелектрик можна наближено описати за допомогою трьох режимів провідності: металічного, перехідного та діелектричного [15]. Вважається, що домінуючим механізмом провідності керметних гранульованих плівок для об'ємної частки металеві фази, меншої за поріг перколяції, є тунелювання електронів.

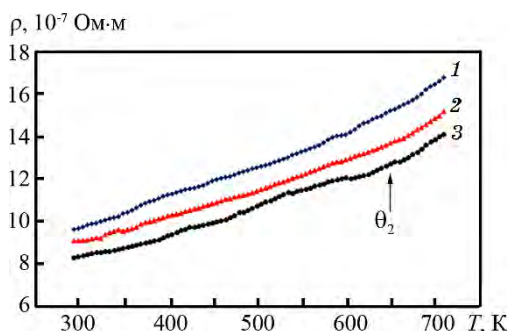


Рис. 3. Залежність питомого опору від температури для термостабілізованих за температури у 700 К структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\Pi$ (1 — $d_{\text{Fe}} = 5$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 2 — $d_{\text{Fe}} = 8$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 3 — $d_{\text{Fe}} = 10$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм).³

У даній роботі проведено дослідження електропровідності шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\Pi$ з ефективними товщинами $d_{\text{Fe}} = 5\text{--}10$ нм та $d_{\text{SiO}} = 2$ нм. На рисунку 3 наведено залежності питомого опору від температури для зразків, термостабілізованих за температури у 700 К. Як видно з рисунка, для всіх зразків реалізується металічний характер провідності в інтервалі температур 290–700 К. Це свідчить про те, що у діапазоні ефективних товщин шарів Fe $d_{\text{Fe}} = 5\text{--}10$ нм металеві шари є електрично суцільними. У той же час діелектричні прошарки можуть бути структурно несуцільними внаслідок їхньої малої ефективної товщини. Таким чином, формується кластерна структура з металевих островців, які дотикаються один до одного, що й приводить до значного зростання ефективності процесів електроперенесення, а залежності $\rho(T)$ мають типовий для металів характер. На температурній залежності питомого опору спостерігаються характерні ділянки, на яких реалізується розсіяння електронів на дефектах кристалічної будови, межах зерен та інтерфейсах (електрон-магنونна взаємодія (інтервал 290 К– θ_2) та високотемпературна електрон-фононна взаємодія (інтервал $\theta_2\text{--}700$ К) [16].

Слід зазначити, що характерна для свіжосконденсованих зразків величина питомого опору (ρ) складає величину $(30\text{--}70)\cdot 10^{-7}$ Ом·м. У процесі термостабілізації за різних температур спостерігається зменшення питомого опору внаслідок заліковування дефектів кристалічної структури (рис. 4). Після термостабілізації за температури у 700 К питомий опір зменшується до $(8\text{--}10)\cdot 10^{-7}$ Ом·м. Для всіх досліджуваних зразків фіксувався лише додатній термічний коефіцієнт опору β .

На рисунку 5 наведено залежності питомого опору ρ від ефективної товщини шарів Fe d_{Fe} . Ці залежності носять монотонний характер, і питомий опір лише зменшується при збільшенні ефе-

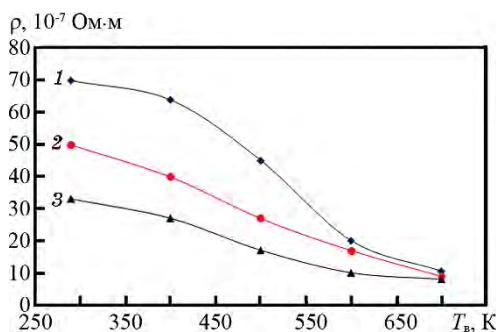


Рис. 4. Залежність питомого опору від температури відпалювання для шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\Pi$ (1 — $d_{\text{Fe}} = 5$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 2 — $d_{\text{Fe}} = 8$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 3 — $d_{\text{Fe}} = 10$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм).⁴

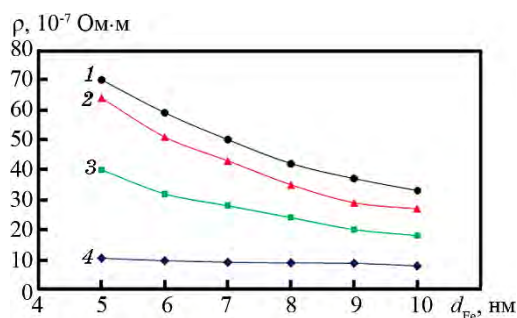


Рис. 5. Залежність питомого опору від ефективної товщини шарів Fe для свіжосконденсованої (1) та термостабілізованої за температури у 400 (2), 550 (3) і 700 К (4) шаруватої структури $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$.⁵

ктивної товщини металічних шарів Fe. Причиною цього, на нашу думку, є прояв розмірних ефектів у плівкових матеріалах. Основними чинниками, які зумовлюють наявність розмірних залежностей ρ та β , є внесок додаткового розсіювання носіїв заряду на зовнішніх поверхнях плівки та міжзеренних межах.

4. МАГНЕТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ

Аналіза одержаних польових залежностей магнетоопору (МО) як для свіжосконденсованих зразків, так і для відпалених за різних температур показала, що МО має анізотропний характер (рис. 6). Амплітуда магнеторезистивного ефекту в поздовжній і поперечній геометріях мірювання складала близько 0,05% за кімнатної температури. Причиною цього є той факт, що феромагнетні метали у плівковому стані при формуванні їх на аморфних підкладках за кімнатної температури та достатньо великих швидкостей осадження хоча і залишаються магнетними, однак їхня намагнетованість є істотно меншою за намагнетованість масивних металевих зразків. Зменшення намагнетованості й спричиняє падіння амплітуди анізотропного магнеторезистивного ефекту.

Слід зазначити, що у подібних структурах (керметних та острівцевих плівках) механізми реалізації магнетоопору складні і на сьогоднішній день до кінця не з'ясовані [17, 18]. У нашому випадку шари Fe при $d_{\text{Fe}} = 5\text{--}10$ нм, осаджені на поверхню аморфної ситалової підкладки, як правило, є структурно несучільними. Тому можуть реалізуватися умови, за яких вплив анізотропії МО буде неістотним; домінують же ефектом буде ізотропний МО, зумовлений спин-залежним тунелюванням електронів між феромагнетними острівцями. При зазначених d_{Fe} може бути реалізована суперпозиція спин-орбітального розсіювання та спин-залежного

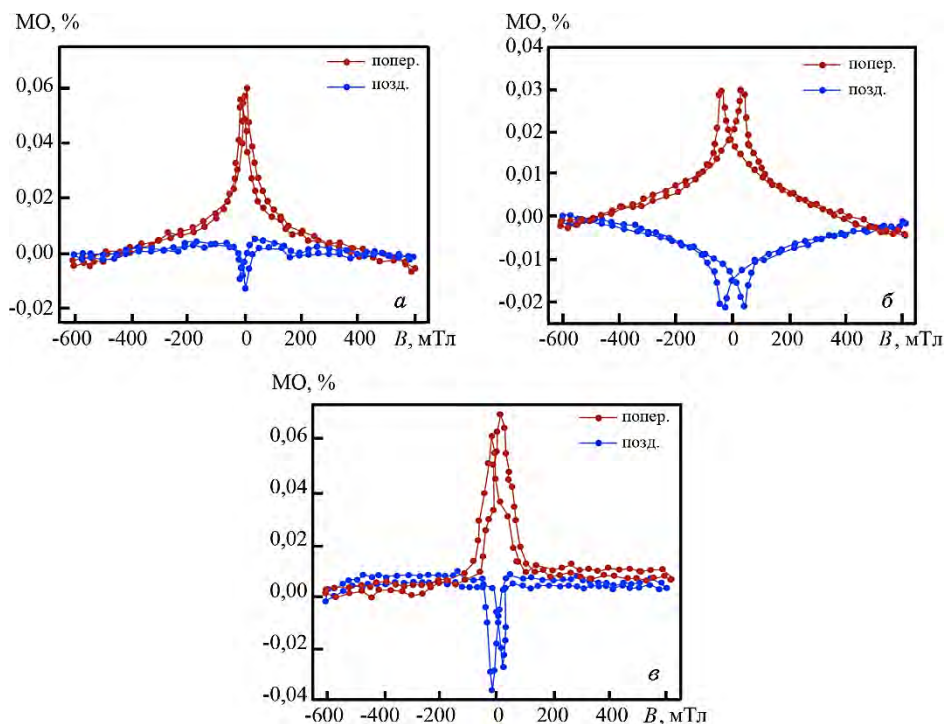


Рис. 6. Польові залежності поздовжнього та поперечного магнетоопорів свіжосконденсованих (*a*) і відпалених за температур у 500 (*б*) і 700 К (*в*) шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{Pi}$.⁶

тунелювання електронів. У нашому випадку, внаслідок достатньо малої ефективної товщини діелектричного прошарку ($d_{\text{SiO}} = 2$ нм), вже у процесі конденсації відбувається утворення кластерної структури із металічних острівців, які дотикаються один до одного. Як наслідок, домінуючим є вплив анізотропного МО. Після термооброблення за температур у 400, 500 і 700 К характер магнетоопору залишається незмінним. Слід лише зазначити, що насичення польових залежностей поздовжнього та поперечного МО структур, відпалених за температури у 500 К (рис. 6, *б*), відбувається у вищих полях, ніж для зразків, свіжосконденсованих і відпалених за температури у 700 К.

Також для таких зразків фіксується і зменшення (у 1,5–2 рази) величини МО. Такі зміни, на нашу думку, зумовлені формуванням оксидних фаз.

З підвищенням температури відпалювання до 700 К відбувається істотне збільшення розмірів зерен Fe, що і приводить до збільшення величини магнетоопору та пониження поля насичення.

5. ВИСНОВКИ

Для шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$ з товщинами шарів Fe ($d_{\text{Fe}} = 5\text{--}10$ нм) і SiO ($d_{\text{SiO}} = 2$ нм) реалізується металічний режим провідності у температурному інтервалі 290–700 К. На температурних залежностях питомого опору спостерігаються характерні ділянки, на яких реалізується електрон-магنونна (інтервал 290 К– θ_2) та високотемпературна електрон-фононна (інтервал θ_2 –700 К) взаємодії. Величина питомого опору залежить від ефективної товщини шарів Fe, що пов'язане із розмірними ефектами в плівкових матеріалах.

Магнеторезистивний ефект для свіжосконденсованих і відпалених за температур у 400, 500, 600 і 700 К шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$ має анізотропний характер. Величина як поздовжнього, так і поперечного магнетоопору в магнетних полях до 0,6 Тл не перевищує 0,1% за кімнатної температури.

Роботу виконано в рамках держбюджетних тем 0119U100777 і 0120U102005.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. M. Leung, J. Li, D. Viehland, and X. Zhuang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, No. 26: 3002 (2018).
2. *Nanomagnetism and Spintronics. 2nd Edition* (Ed. T. Shinjo) (Osaka–Tokyo: Elsevier B.V.: 2014); <https://doi.org/10.1016/C2013-0-00584-1>
3. I. M. Pazukha, D. O. Shuliarenko, O. V. Pylypenko, and L. V. Odnodvoretz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **485**: 89 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.079>
4. A. P. Singh, M. Mishra, and S. K. Dhawan, *Nanomagnetism* (Ed. Julian Maria Gonzalez Estevez) (Manchester: One Central Press: 2014), Ch. 10, p. 246.
5. D. Lisjak and A. Mertelj, *Progress in Mater. Sci.*, **38**, No. 9: 2532 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.003>
6. Sh. Kumari, D. K. Pradhan, R. S. Katiyar, and A. Kumar, *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* (Elsevier: 2018); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00028-1>
7. L. Vicarelli, S. J. Heerema, C. Dekker, and H. W. Zandbergen, *ACS Nano.*, **9**, No. 4: 3428 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01762>
8. D.-K. Seo, *Handbook of Solid State Chemistry. Pt.5* (Wiley Online Library: 2017), Ch. 9; <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol5009>
9. K.-Y. Lu, M.-W. Lu, S.-Y. Chen, X.-L. Cao, and X.-H. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **491**: 165492 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165491>
10. S. Banerjee and A. K. Tyagi, *Functional Materials* (Amsterdam: Elsevier Inc.: 2012); <https://doi.org/10.1016/C2010-0-65659-8>
11. C. Rizal, B. Moa, and B. B. Niraula, *Magnetochemistry*, **2**, No. 2: 22 (2016); <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2020022>

12. A. M. Chornous, Yu. O. Shkurdoda, V. B. Loboda, Y. M. Shabelnyk, and V. O. Kravchenko, *Eur. Phys. J. Plus.*, **132**: 58 (2017); <https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11327-x>
13. J. C. Denardin, M. Knobel, L. S. Dorneles, and L. F. Schelp, *Mater. Sci. Eng. B*, **112**: 120 (2004); doi:10.1016/j.mseb.2004.05.016
14. J. L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey, F. Petroff, L. F. Schelp, and A. Vaures, *Philos. Mag. A*, **79**: 2921 (1999); <https://doi.org/10.1080/01418619908212033>
15. L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, and A. de Lozanne, *Science*, **298**, No. 5594: 805 (2002); doi:10.1126/science.1077346
16. D. I. Saltykov, Yu. O. Shkurdoda, and I. Yu. Protsenko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **10**, No. 3: 03024 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(3\).03024](https://doi.org/10.21272/jnep.10(3).03024)
17. A. Ya. Vovk, J. Q. Wang, J. He, W. Zhou, A. M. Pogoriliy, O. V. Shypil', A. F. Kravets, and H. R. Khan, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 12: 10017 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1480113>
18. Yu. O. Shkurdoda, I. M. Pazukha, and A. M. Chornous, *Int. J. Min. Met. Mater.*, **24**, No. 12: 1459 (2017); doi:10.1007/s12613-017-1539-6

¹Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str.,
UA-40007 Sumy, Ukraine

²Kharkiv National University of Construction and Architecture,
40, Sums'ka Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Schematic representation of the structure of layered film samples [Fe/SiO]₅/Π.

² Fig. 2. EDS-compositional maps of elements: Fe, Si, and EDX-spectrum for the layered structures [Fe(10)/SiO(2)]₅/Π after condensation.

³ Fig. 3. Temperature dependence of resistivity for the structures [Fe/SiO]₅/Π thermostabilized at a temperature of 700 K (1— $d_{\text{Fe}} = 5$ nm, $d_{\text{SiO}} = 2$ nm; 2— $d_{\text{Fe}} = 8$ nm, $d_{\text{SiO}} = 2$ nm; 3— $d_{\text{Fe}} = 10$ nm, $d_{\text{SiO}} = 2$ nm).

⁴ Fig. 4. Dependence of resistivity on the annealing temperature for the layered structures [Fe/SiO]₅/Π (1— $d_{\text{Fe}} = 5$ nm, $d_{\text{SiO}} = 2$ nm; 2— $d_{\text{Fe}} = 8$ nm, $d_{\text{SiO}} = 2$ nm; 3— $d_{\text{Fe}} = 10$ nm, $d_{\text{SiO}} = 2$ nm).

⁵ Fig. 5. Dependence of resistivity on the effective thickness of Fe layers for the layered structure [Fe(d_{Fe})/SiO(2)]₅/Π freshly condensed (1) and thermostabilized at the temperatures of 400 (2), 550 (3) and 700 K (4).

⁶ Fig. 6. Field dependences of the longitudinal and transverse magnetoresistances of the layered structure [Fe(10)/SiO(2)]₅/Π freshly condensed (a) and annealed at the temperatures of 500 (б) and 700 K (в).

PACS numbers: 72.20.Jv, 72.40.+w, 73.30.+y, 73.40.Kp, 73.50.Gr, 79.60.Jv, 85.30.Mn

Obtaining Ge–GeS:Nd Heterojunction and Research of Current–Voltage Curve

A. S. Alekperov, A. E. Nabiyev, and T. M. Aydinova

*Azerbaijan State Pedagogical University,
68, U. Hajibekli Str.,
AZ-1000 Baku, Azerbaijan*

For the first time, we grew an n -Ge– p -GeS:Nd heterojunction by the method of vacuum thermal evaporation, and we studied the possibility of rectifying the current by this heterojunction according to its current–voltage curve. In order to study the effect of radiation on the current–voltage curve of the heterojunction, samples were studied as subjected to different doses of gamma irradiation (of 50 and 150 krad). Moreover, the data obtained were compared and analyzed.

Вперше ми виростили гетероперехід n -Ge– p -GeS:Nd методом термовакuumного випаровування та вивчили можливість випрямлення струму цим гетеропереходом відповідно до його кривої струм–напруга. З метою вивчення впливу випромінювання на криву струм–напруга гетеропереходу було досліджено зразки, що зазнавали різних доз гамма-опромінювання (у 50 і 150 крад). Більше того, одержані дані було порівняно й проаналізовано.

Key words: heterojunction, vacuum thermal evaporation, current–voltage curve, dark current, gamma irradiation, generation and recombination processes.

Ключові слова: гетероперехід, термовакuumне випаровування, крива струм–напруга, темновий струм, гамма-опромінювання, процеси генерації та рекомбінації.

(Received 2 April, 2020; in revised form, 7 May, 2020)

1. INTRODUCTION

Interest in GeS single crystals classifying as axialite increased after it became possible to reproduce a holographic recording on its sur-

face. Over the past ten years, the greatest interest in layered GeS single crystals has arisen after scientists at the University of North Carolina of the United States of America obtained a nanostructure similar to cloves and made field effect transistors operating in the high-frequency band [1]. As a result, nanostructured lithium ions Li^+ , which have the property of intercalation, are used in the manufacture of super capacitors of greater electric capacity and solar converters. The studies showed that being a direct-gap semiconductor, a layered GeS single crystal is also a photosensitive semiconductor-compound in the near-infrared and visible regions [2].

One of the main challenges facing modern electronics is the manufacture of radiation-resistant, environmentally friendly and cost-effective solar converters [3]. For this purpose, systems with different structures are developed and manufactured, namely, thin films, Schottky barriers, homo- and heterostructures, which are widely used in various fields of science and technology [4]. Among the noted structures, heterojunctions are distinguished by a high efficiency and a wider field of practical application [5].

2. METHODS OF OBTAINING

Despite the numerous advantages, for obtaining heterojunctions with high efficiency factor working in a stable operating mode, it is important to observe strictly the following conditions:

- contacting semiconducting substances should have the same crystal structure;

- parameters of crystal lattices should be as close as possible;

- in both semiconducting substances, electronic transitions must be either direct or indirect.

In reality, you can find semiconductor elements and compounds satisfying all these conditions. If these conditions are not satisfied, an additional potential difference arises at the contact of the materials and the band structure is destroyed. To eliminate these drawbacks, it is necessary to use solid solutions consisting of several isomorphic components. The difference in the physical properties and geometrical sizes of atoms mutually replacing each other leads to deformation of the crystal lattice. It is possible to prevent deformation by changing the percentage of the elements making up the solid solution and converging the parameters of the crystal lattices of the substances in contact.

When changing the type of conductivity of the Ge crystal, phosphorus was used as an admixture. Phosphorus atoms, changing the type of conductivity and lattice parameters of the Ge crystal, do not allow the appearance of an additional potential difference at the contact of the Ge–GeS:Nd heterojunction.

The thermal spraying method was used for obtaining the Ge-GeS:Nd heterojunction. A $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ polycrystal was placed on a Ge phosphor-doped substrate, which was located at a distance of 10–15 cm from the quartz vessel. The crystal was heated using a resistively controlled tungsten wire wound on a quartz vessel. When the temperature of the vessel reaches 350°C , because of sublimation, the polycrystal evaporates and absorbs into the germanium substrate [6]. The thickness of the absorbed layer is controlled by the time of sublimation. The temperature of the polycrystal was measured using a potentiometer KSP-4, which is included in the package of the vacuum post 'VUP-5M', the absorption process was carried out under a pressure of 10–6 mm Hg. The stoichiometric composition of the $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ solid solution, the crystal structure, and lattice parameters close to the phosphor-doped Ge single crystal were determined using Vegard's law. In this case, to obtain a heterojunction with a minimum voltage, using a $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ polycrystal on a Ge substrate, a solid solution of the composition $\text{Ge}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{S}$ was used. The quality of the resulting heterojunction is determined directly by its current-voltage characteristic and the alternating-current rectification ability.

3. EXPERIMENTAL DATA AND THEIR DISCUSSION

To determine the mechanism of generation and recombination of the electrical conductivity of the studied structure under the influence of various doses of gamma radiation, the current-voltage curve (VAC) curves in the forward and reverse directions of the structure was studied. As can be seen from Fig. 1, the VAC of the anisotropic

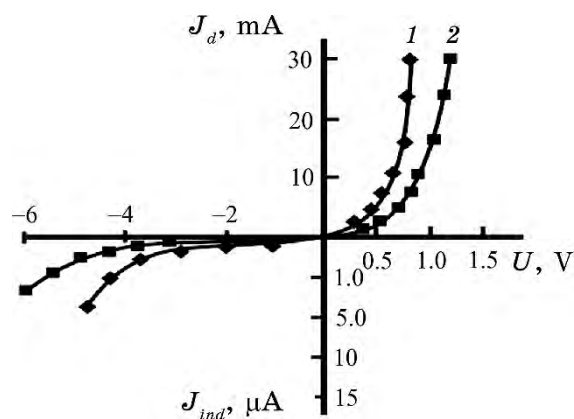


Fig. 1. Dark current-voltage curve of heterojunction Ge-GeS:Nd. 1—300 K; 2—100 K.

n-Ge-*p*-GeS:Nd heterojunction is asymmetric. This is evidence of the existence of a potential difference at the junction of Ge and GeS:Nd semiconductors and the dependence of the current strength in the circuit on its direction. The dark current strength at a reverse voltage value $U = 1$ V is of 0.1–0.5 μ A. And the current strength is of 40–50 mA at the same forward voltage. When the reverse voltage $U > 4$ –5 V is observed, the process of ‘breakdown’ in the *p*-*n*-junction is observed.

A change in temperature in the range of 100–300 K leads to an increase in the reverse dark current and a shift of the characteristic to the low-voltage region. These patterns are explained by a decrease of the forbidden bandwidth of the semiconductor material.

The study of the VAC characteristics of the Ge-GeS:Nd heterojunction shows that the dependence of the forward and reverse currents on the voltage of the external electric field obeys the law

$$I = I_0 \left[\exp(qU / (nkT)) - 1 \right].$$

Here, I_0 is saturation current strength; q —electronic charge; U —voltage; k —Boltzmann constant; T —absolute temperature; n —the ‘ideality’ factor for thermionic emission and recombination processes at the semiconductor contact, which, in our case, is $\cong 1.6$. As can be seen from the formula, an increase in temperature leads to an increase of the concentration of free carriers and current strength. By extrapolating the VAC curve with respect to the voltage axis, the contact potential differences (U_k) were calculated for different temperatures, 100 and 300 K, as of 0.6 V and 0.5 V, respectively.

To obtain the generation and recombination data in the region of volume charges in various temperature and voltage ranges, the VAC of the Ge-GeS:Nd heterojunction in the forward direction was studied. The dependence on a logarithmic scale of the VAC of the heterojunction in the forward direction is demonstrated in Fig. 2. The study of the graph shows that the dependence $I = f(U)$ obeys the law

$$I = I_0 \exp(qU / (nkT)),$$

where n is the coefficient characteristic of the *p*-*n*-junction, I_0 is the saturation current strength, q is the electron charge, k is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. It was found from the analysis of the graph that, when the applied forward voltage value is of 0.05–0.25 V, the saturation current density decreases from $5 \cdot 10^{-7}$ A/sm² to $2 \cdot 10^{-8}$ A/sm². For the straight section of the graph, the coefficient n grows from 1.0 to 1.6. An analysis of the obtained data shows that the current flow mechanism in the Ge-GeS:Nd heterojunction and the generation-

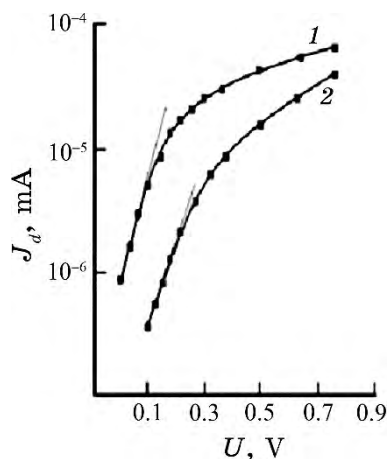


Fig. 2. Dark current-voltage curve of heterojunction Ge-GeS:Nd. 1—100 K; 2—300 K.

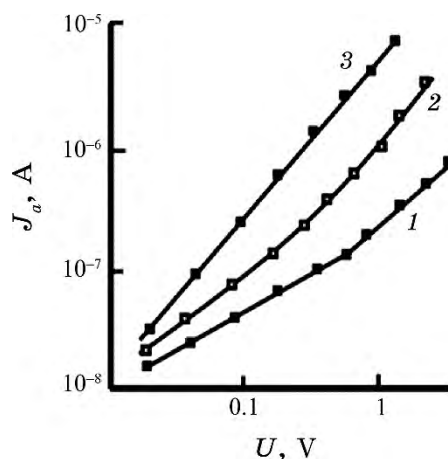


Fig. 3. Dark current-voltage curve of Ge-GeS:Nd heterojunction in the reversed direction: 1—100; 2—200; 3—300 K.

recombination processes in the region of volume charges reconcile with the Sah-Noyce-Shockley theory [7]. The activation energy is calculated using the value of the slope angle of the $I_q = f(1/T)$ -temperature curve plotted using VAC. As found, at low temperatures, $\Delta E_1 = 0.20$ eV, and at high temperatures, $\Delta E_2 = 1.04$ eV.

Figure 3 demonstrates VAC of the reverse direction of the Ge-GeS:Nd heterojunction at temperatures of 100 and 300 K on a logarithmic scale. It was revealed that the dark current depending upon voltage varies according to the $I \propto U^m$ law. It was found from the

$\ln I = f(U)$ relation that, at a temperature $T = 300$ K and a value of the applied reverse voltage $U < 6.8$ V, the indicator $m = 1.2$, and at $U > 6.8$ V, the indicator takes a larger value and is equal to $m = 1.4$. With a decrease in temperature to 100 K, the power coefficient decreases to $m = 1.1$. The reason for the decrease is the generation–recombination processes.

Thus, the analysis of the dark VAC of the Ge–GeS:Nd heterojunction shows that the generation recombination processes occurring in the region of volume charges have exponential character and explained on the basis of the Sah–Noyce–Shockley law. In the case of high temperatures ($T > 200$ K), with applied voltages $U < 0.1$ V, the exponential nature of the $I = f(U)$ relation indicates that the electrical resistance of the base material is less than the resistance of the shunting element.

As noted, one of the main challenges facing modern electronics is to obtain radiation-resistant solar converters that function normally in outside space. Compared to other structures, heterojunctions are characterized by high efficiency and radio stability [8]. The VAC obtained for this purpose of Ge–GeS:Nd heterojunctions were studied after irradiation with gamma rays at doses of 50 and 150 krad. The effect of various doses of gamma radiation on the dark VAC of the Ge–GeS:Nd heterojunction in the forward and reverse directions was revealed. Their analysis showed that, with an increase in the radiation dose, a change in the current strength in the forward direction obeys an exponential law. The exponential relation (function) is violated when the applied voltages are of 0.15–0.4 V. It is established that the current flowing mechanism in the Ge–GeS:Nd heterostructure depends on the filling mechanism of the depleted local trapping levels located in the forbidden region.

Another important factor affecting the electrical conductivity is the interaction of radiation defects arising under irradiation with existing lattice defects throughout the crystal. Under the influence of low-dose gamma rays (50 krad), the migration of radiation defects throughout the crystal leads to the formation of neutral defects and complex aggregates around Nd atoms [9]. Because of these processes, a certain order is created in the crystal. The existing order contributes to a decrease in carrier concentration and at the same time a decrease in current strength. These processes depend on the temperature of the sample and on the electrical voltage applied to it. The formation of second type defects occurs at irradiation doses of the order of 150 krad. In this case, the process of creating defects also involves electrons formed because of the ionizing effect of gamma rays, the kinetic energy of which is close to the gamma-ray energy. Acceptor-type defects, which have arisen in this way, lead to an increase in the electrical conductivity of the crystal [10].

4. CONCLUSIONS

Thus, the following results were obtained from the analysis of the dark VAC of the n -Ge– p -GeS:Nd heterojunction in wide temperature ranges and radiation doses.

1. The mechanism of electrical conductivity connected with the processes of generation and recombination in the region of volume charges and at certain temperatures and the radiation dose obeys the Sah–Noyce–Shockley theory.

2. The consequences of deviation from the above rule are neutral defects, which arise because of the interaction of radiation defects with primary lattice defects at high temperatures and high doses of radiation.

3. Defects arising at radiation doses of $F < 50$ krad contribute to an increase in the concentration of free carriers in the structural base, as well as an increase of the dark current.

REFERENCES

1. K. U. Rajesh, L. Yi-Ying, K. Chia-Yung, R. T. Srinivasa, R. S. Raman, M. B. Karunakara, and A. Ankur, *Nanoscale*, **8**, No. 4: 2284 (2016); [doi:10.1039/C5NR05988G](https://doi.org/10.1039/C5NR05988G)
2. A. S. Alekperov, *Journal of Advances in Physics*, **10**, No. 3: 2798 (2015).
3. A. Z. Abasova, R. S. Madatov, and V. I. Stafeyev, *Radiasionno-Stimulirovannyye Protsessy v Khalkogenidnykh Strukturakh* [Radiation-Stimulated Processes in Chalcogenide Structures] (Baku: Elm: 2010) (in Russian).
4. A. Milnes and D. L. Feucht, *Geteroperekhody i Perekhody Metall–Poluprovodnik* [Heterojunctions and Metal–Semiconductor Junctions Moscow: Mir: 1976] (Russian translation).
5. V. M. Andreev, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **33**, No. 9: 1035 (1999) (in Russian).
6. R. S. Madatov, A. S. Alekperov, and Dzh. A. Maqerramova, *Crystallography Reports*, **60**, No. 6: 921 (2015); [doi:10.1134/S1063774515060188](https://doi.org/10.1134/S1063774515060188)
7. L. P. Kosyachenko, X. Mathew, V. V. Motushchuk, and V. M. Sklyarchuk, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **39**, No. 5: 569 (2005) (in Russian).
8. I. P. Chernov and A. P. Mamontov, *Izvestiya Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta*, **1**, No. 1: 74 (1994) (in Russian).
9. I. Chen, and J. X. Zhao, *Sensor*, **12**, No. 3: 2414 (2012).
10. R. Parthiban, K. Dohyun, L. Da-Hye, R. Hyun-Soo, and L. Jong-Soo, *Journals of Materials Chemistry*, **4**, No. 3: 479 (2016); [DOI:10.1039/C5TC03667D](https://doi.org/10.1039/C5TC03667D)

PACS numbers: 07.07.Df, 68.37.Hk, 68.55.J-, 81.07.-b, 81.15.Gh, 81.20.Ka, 82.47.Rs

Electrical Properties and Sensitivity of SnO₂ Nanostructures to Organic Compounds

T. Yashchenko¹, A. Sviderskyi¹, S. Nahirniak¹, T. Dontsova¹,
and S. Kalinowski²

¹*National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremogy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

²*Department of Chemistry,
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
ul. Michała Oczapowskiego 2,
PL-10-719 Olsztyn, Polska*

Metal-oxide semiconductors are the most widely used gas-sensitive materials due to their numerous advantages such as high sensitivity to various gases with ease of production, high compatibility with other processes, low cost, simplicity of measurements along with minimal energy consumption. From this point of view, investigations of the morphological and electrical characteristics of metal-oxide materials, particularly based on tin(IV) oxide, and the determination of their sensitivity to organic compounds such as ethyl acetate and chlorobenzene are extremely important. In this work, tin(IV)-oxide nanostructures have been synthesized by chemical vapour deposition (CVD) technique and modified with argentum. Obtained samples have been investigated with electron microscopy, and as a result, it was found that, during the synthesis under different conditions, nanoparticles of zero- and mixed zero- and one-dimensional morphology were obtained. The study of electrical characteristics and sensitivity towards vapours of ethyl acetate and chlorobenzene has been carried out. The comparison of electrical properties and sensitivity to the vapours of organic substances of pure and modified 0D- and mix 0D + 1D-SnO₂-samples is presented. It was found that morphology affects not only electrical properties of tin(IV)-oxide nanostructures, but also their sensing properties. It was shown that the addition of argentum has an ambiguous effect on the sensitivity depending on the morphology of the obtained samples; modification leads to increasing of 0D-sample sensitivity and decreasing of sensing response for 0D + 1D-SnO₂-sample.

Напівпровідники з металооксиду є найбільш широко використовувани-

ми газочутливими матеріялами завдяки їхнім численним перевагам, таким як висока чутливість до різних газів при простоті виробництва, висока сумісність з іншими процесами, низька вартість, простота мірянє поряд з мінімальними енерговитратами. З цієї точки зору дослідження морфологічних та електричних характеристик металооксидних матеріялів, особливо на основі оксиду олива(IV), та визначення їхньої чутливості до органічних сполук, таких як етилацетат і хлорбензол, надзвичайно важливі. У цій роботі наноструктури оксиду олива(IV) синтезовані методом хемічного парового осадження та модифіковані Аргентумом. Одержані зразки досліджували за допомогою електронної мікроскопії, і в результаті було встановлено, що під час синтезу в різних умовах були одержані наночастинки нульової та змішаної нульової й одновимірної морфології. Проведено дослідження електричних характеристик і чутливості до пар етилацетату та хлорбензолу. Представлено порівняння електричних властивостей і чутливості до пар органічних речовин чистих і модифікованих 0D- та суміші 0D + 1D-SnO₂ зразків. Встановлено, що морфологія впливає не тільки на електричні властивості наноструктур оксиду олива(IV), а й на їхні чутливі властивості. Показано, що додавання Аргентуму має неоднозначний вплив на чутливість залежно від морфології одержаних зразків; модифікування приводить до збільшення чутливості 0D-зразка та зменшення чутливості реакції для 0D + 1D-SnO₂-зразка.

Key words: SnO₂ nanostructures, morphology, modification with argentum, electrical properties, sensitivity, volatile organic compound.

Ключові слова: наноструктури SnO₂, морфологія, модифікація Аргентумом, електричні властивості, чутливість, летка органічна сполука.

(Received 16 April, 2020)

1. INTRODUCTION

The development of sensors for the identification of volatile organic compound (VOC) vapours is relevant in connection with the intensive development of industrial processes such as oil refining, petrochemical production and construction [1–4]. It is known that VOCs are one of the main causes of air pollution, and almost all of them are flammable. Currently, the level of VOCs emissions has become a serious problem all over the world and some of them can cause direct harm to human health [5], the prominent representatives of which are ethyl acetate and chlorobenzene vapours.

Ethyl acetate (CH₃COOC₂H₅) belongs to the IV hazard class. Ethyl acetate gives occasion to irritation of skin (dryness and formation of cracks), prolonged inhalation may cause damage of kidneys and liver, irritates the mucous membranes of the eye and respiratory tract. It is toxic to the nervous system. Ethyl acetate has low level

of volatility. Its chemical properties are similar to those of acetone, so working with it necessitates caution [6]. Chlorobenzene (C₆H₅Cl) belongs to the III hazard class and causes localized redness, swelling, itching, and problems of the gastrointestinal tract, headache and dizziness. Chlorobenzene is explosive and toxic [7].

Thermocatalytic, IR absorption, electrochemical (amperometric), photoionization, and semiconductor sensors are especially noted among gas sensors used to determine VOCs due to their compactness, mobility, and fast reaction [8–11]. Among listed sensors, metal-oxide conductometric gas sensors are of great interest in the gas environment quality control due to high sensitivity, ease of production, low cost, ease of use and minimal energy consumption [12, 13]. One of the main characteristics that determine the field of semiconductor gas sensors application is response sensitivity. The sensor sensitivity directly depends on the properties of the sensitive material. That is why chemical and structural characteristics such as morphology, particle size, specific surface area, chemical composition, and defects of the material are considered [14, 15].

It is known that morphology of metal oxides particles significantly affects their electrical properties [16]. In [17], a comparative study of the electrical characteristics of round-shaped and thread-like SnO₂ nanoparticles obtained by same synthesis method was carried out. As a result, it was shown that morphology significantly affects their electrical characteristics: the current–voltage dependences vary from characteristic for semiconductor (for rounded nanoparticles) to ohmic (for thread-like nanoparticles) materials. The electrical properties of metal oxides are also significantly affected by their chemical composition and defects [18, 19]. In addition, in [20–22], it was shown that a decrease in the particle size and an increase in the specific surface lead to improvement in sensitivity to many vapours and gases.

Tin(IV) oxide is the most promising sensing material among a wide set of semiconducting metal oxides [4, 23, 24]. However, sensory materials based on pure SnO₂ also have certain disadvantages, which include lack of sensitivity for some applications, low selectivity and poor stability [25–27]. To eliminate these shortcomings, doping, modification and composite creation on the base of pure SnO₂ are used [28–33]. To increase the sensitivity of tin(IV)-oxide layers to VOCs, modifiers such as noble metals (Pt, Pd, Au), metal oxides (Co₃O₄, In₂O₃, ZnO, *etc.*) and carbon nanomaterials are mainly used [34, 35]. It should be noted that in the literature there is no information on usage such modifier as argentums, which is an order of magnitude cheaper than noble metals.

The goal of this paper is to investigate the influence of morphology and argentum modification on the electrical properties and sen-

sitivity of tin(IV)-oxide nanostructures towards vapours of organic substances such as ethyl acetate and chlorobenzene.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

2.1. Materials Synthesis

SnO₂ nanostructures of different morphology (round-shaped and wire-like) were synthesized by chemical vapour deposition (CVD) technique from tin(II) oxalate in the inert nitrogen atmosphere [36, 37]. Formation of tin(IV) nanostructures of different morphology was achieved by varying the process parameters, namely the temperature, precursor, heating rate and synthesis duration [38]. A study of the effects of CVD synthesis conditions showed that the structure and morphology of SnO₂ essentially depend on the type of precursor and the heating rate and slightly on the synthesis temperature. It was established that reducing the heating rate from 80 deg/min to 20 deg/min changes the morphology of tin(IV) oxide from nanosize to one-dimensional nanostructures.

The modified SnO₂ samples were obtained by impregnating obtained tin(IV) oxide powders with the argentum(I) nitrate solution with subsequent thermal decomposition [39]. For this, the calculated volume of the AgNO₃ solution was added to the 0.2 g of SnO₂. The resulting suspension was poured with 1 cm³ of double distilled water and left for 7 days. The samples were further dried at 383 K for 1 hour and calcined at 673 K for 2 hours.

2.2. Characterization Techniques

To study electrical properties of the obtained pure and modified tin(IV)-oxide materials, the sensitive layer was formed according to [40] by the method of coating by drop. Obtaining the film on the substrate was carried out as follows. First, the substrate was cleaned with ethyl alcohol in an ultrasound bath for 2–3 minutes and then fixed in a centrifuge. At the same time, the suspension of the powder at issue with organic solvent (1,2-propanediol) was prepared. The drop of the prepared suspension was applied to the centre of the substrate and centrifuged at the speed of 6200 rpm for 2 minutes to form the continuous layer. The procedure was repeated 3 times. After this, the substrate with obtained layer was dried at 200°C for 15 minutes.

Figure 1 shows the electrical scheme of the experimental setup for electrical properties investigation. The potentiostat/galvanostat DPTG-317 [41] was guided by the program that allows registration

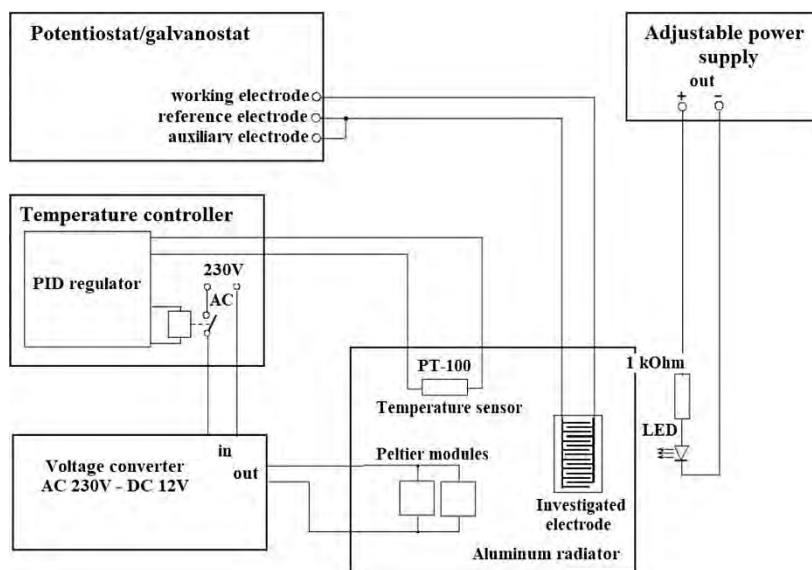


Fig. 1. Electrical scheme of the experimental setup.

of voltammetric, chronoamperometric and other curves. At the same time, this device also facilitates current analysis. The applied electrode potential varied in the range of ± 5 V.

Heating to 423 K and cooling of the electrode was carried out using two Peltier modules that were connected to the temperature controller REX C-100. When cooling, the voltage was applied in the opposite direction. The practically achieved cooling of the investigated substrate was 283 K. The substrate holder with the layer of the investigated SnO₂ powder was attached from the top to the Peltier module. The Peltier module was connected to the radiator for transferring heat either way. To achieve the minimum temperature, the fan was used to blow at the aluminium radiator.

Almost all of studied powders showed resistance higher than 1 MOhm that means the currents passing through the electrodes are very small, usually less than 0.1 μ A. Such systems are vulnerable to external noise, so the electrodes and wires had to be screened. For this purpose, the aluminium holder closed from above by the aluminium electrode shield was made. Additionally, the body contained the hole for supplying analyzed gases.

The system also included the power supply RXN-1505D with adjustable output voltage from 0 to 15 V. The maximum thermal efficiency was 5 A. The potentiostat/galvanostat was connected to the PC and all measurements were recorded using the 'Cyclic voltammetry' program [41] As a result, the voltamperometric curve with the

values of the applied voltage on the X-axis (varied linearly in the specified range) and the current intensity on the Y-axis was obtained. From the obtained curve in different sections of the graph (at specific points of the curve), the resistance of the electrode was determined. The resistance was calculated using the least squares method. If the obtained dependence was nonlinear, the applied voltage influenced the resistance of this material.

The device is intended for electrochemical tests and is modular in structure. The device interacts with the computer through the LPT connector, providing the parallel, fast transfer of 8-bit data. The potentiostat/galvanostat KSP is intended for use in systems requiring very high sensitivity and low noise levels. The software for the measurements control was written in Delphi.

To study electrical properties of SnO₂ samples in the atmosphere of studied gas, the gas medium was created. For this purpose, 2–5 cm³ of the organic liquid was collected using the special 20 cm³ syringe, after which the syringe was pumped with air at the certain temperature. After that, the remaining liquid was poured out and the resulting gas was blended to 20 cm³, and thus, the gas concentration of 25% was achieved. To calculate the pressure of saturated vapours of organic substances, the Antoine equation was used [42].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Samples

The varying of process conditions during CVD synthesis led to the

TABLE 1. Obtained pure and modified SnO₂ samples.

Sample	Description
0D-SnO ₂	Zero-dimensional tin(IV) oxide nanostructures synthesized at heating rate 80 deg/min
0D + 1D-mix SnO ₂	Mix of zero- and one-dimensional tin(IV) oxide nanostructures synthesized at heating rate 20 deg/min
0D-2AgSnO ₂	0D-SnO ₂ sample modified with 2% of argentum
0D-5AgSnO ₂	0D-SnO ₂ sample modified with 5% of argentum
0D-10AgSnO ₂	0D-SnO ₂ sample modified with 10% of argentum
0D + 1D-mix 2AgSnO ₂	0D + 1D-mix SnO ₂ sample modified with 2% of argentum
0D + 1D-mix 5AgSnO ₂	0D + 1D-mix SnO ₂ sample modified with 5% of argentum
0D + 1D-mix 10AgSnO ₂	0D + 1D-mix SnO ₂ sample modified with 10% of argentum

establishment that reducing the heating rate of the furnace from 80 deg/min to 20 deg/min changes the morphology of tin(IV) oxide from nanosize to one-dimensional nanostructures. Thus, two tin(IV) oxide samples were obtained: zero-dimensional structures synthesized at 80 K/min, the faster heating rate; mixed zero- and one-dimensional SnO₂ nanostructures synthesized at the same synthesis conditions but using 20 K/min, the slower heating rate. Obtained samples were modified with argentum in amounts of 2%, 5% and 10%. Obtained tin(IV)-oxide samples are presented in Table 1.

3.2. SEM Results

SEM microphotographs of unmodified and modified SnO₂ samples processed using Quanta FEG 250 at two different heating rates are shown in Fig. 2.

0D-SnO₂ sample synthesized at 80 K/min fast heating rate has a dense porous structure with predominant grain size of 1–2 microns and characterized by formation of particles of uneven and needle shapes. 0D + 1D-mix SnO₂ sample obtained with the reduced heating rate of 20 deg/min is the mixture of the fine and coarse-disperse needle-shaped powder. Thus, it can be seen that different synthesis conditions, namely the speed of the heating rate, causes the change of tin(IV)-oxide morphology and allows to obtain one-dimensional SnO₂ nanoneedles.

As one can see from the presented images of modified zero-dimensional and mixed zero- and one-dimensional SnO₂ samples, in the case of 0D-SnO₂ sample, as the content of the argentum grows, the number of agglomerates increases. From the data of the electron microscopy for the modified mixed 0D + 1D-mix SnO₂ samples, it is evident that the needle form predominates in the tin(IV)-oxide sample doped with argentum in the amount of 5%, while with the argentum content of 10%, there is a presence of larger pieces of the metal itself.

3.3. Current–Voltage Dependences

Electrical characteristics of the SnO₂ powders were studied using the cyclic voltammetry technique. The current range was selected automatically, depending on the current values set in the graphic field. At any moment, the registration of current could be stopped, or the direction of potential sweep could be changed. This program was used to determine the current–potential characteristics of the tested powders, and to calculate the resistance or conductivity values on their basis. The program allowed investigating the stability

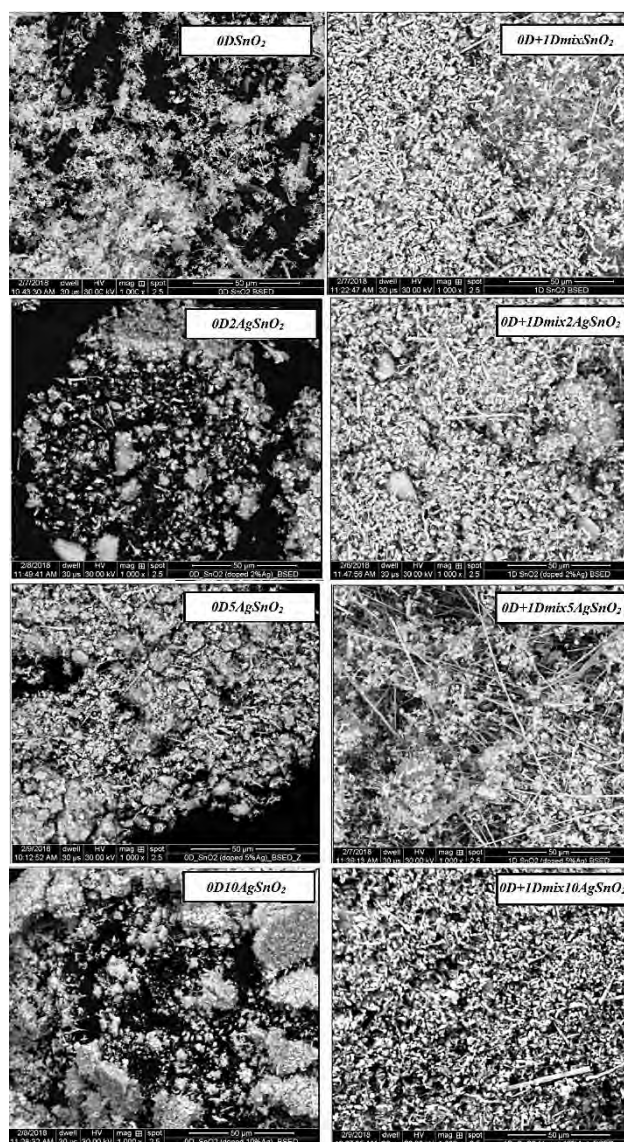


Fig. 2. SEM images of SnO_2 samples.

of the studied systems under influence of time, temperature and photoelectric effects.

Cyclic voltammograms of all samples at ambient are shown in Fig. 3. For all samples, there is a change in resistance, depending on the applied voltage, which is the characteristic of materials with semiconductor properties. Cyclic voltammetry curves for synthe-

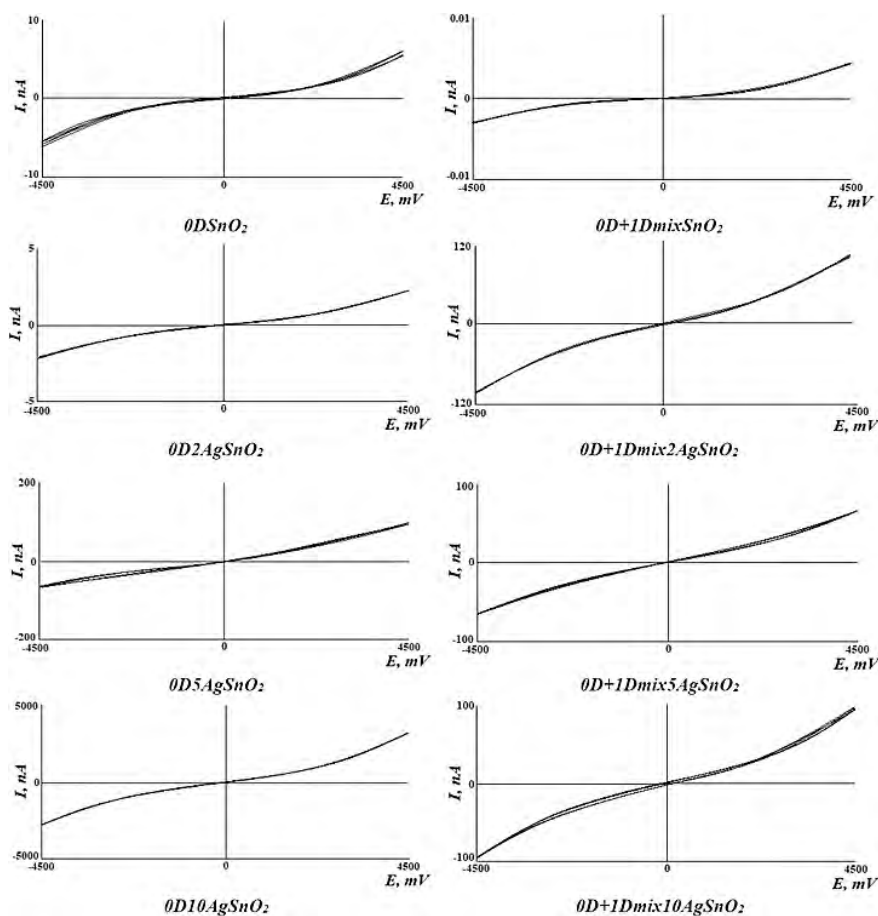


Fig. 3. I – U curves of SnO₂ samples.

sized samples differ not only in appearance (presence or absence of hysteresis), but also in magnitude of current flowing through the substrate.

Unlike the mixed $0D + 1D$ -mix-SnO₂ sample, zero-dimensional sample is characterized by the presence of hysteresis and significantly lower values of current—up to 6 nA compared with 0–0.004 μ A for the sample $0D + 1D$ -mix SnO₂. Modifying the $0D$ -SnO₂ sample with argentine leads to the hysteresis decreasing and, in the case of samples modified with argentine in the amount of 2% and 5%, to increasing the current values up to 2.2 μ A and 90 μ A, respectively. For the $0D$ -10AgSnO₂ sample, the values of the current flowing through the substrate is in the range 0–3000 nA. The addition of argentine in the amount of 10% causes a significant decrease in the values of current strength. In the case of modified

TABLE 2. Electrical properties of tin(IV)-oxide powders at ambient and potential 2.5 V.

Sample	Current, μA	Resistance, $\text{M}\Omega$	Conductance, μS
0D-SnO ₂	0.002	1296.00	0.001
0D + 1D-mix SnO ₂	0.001	1782.00	0.001
0D-2AgSnO ₂	0.882	2.84	0.352
0D-5AgSnO ₂	0.976	2.56	0.391
0D-10AgSnO ₂	1.625	1.54	0.649
0D + 1D-mix 2AgSnO ₂	0.042	59.43	0.017
0D + 1D-mix 5AgSnO ₂	0.031	80.90	0.012
0D + 1D-mix 10AgSnO ₂	0.039	63.83	0.016

mixed SnO₂ samples, the hysteresis appears and the current decreases to values of 60–100 nA.

Differences in the volt–ampere curves of the synthesized samples are due to the difference in the morphology of 0D- and 1D-SnO₂ nanostructures. It is known that the sharper graph goes to the top, the greater conductivity of the sensitive layer and, as a result, the greater response of gas sensor will be. The lack of hysteresis on the I – U curves is more desirable, because of better stability of devices' work characteristics in this case.

Based on the data of the volt–ampere dependences at the same value of potential, the electrical characteristics of the studied samples were calculated (Table 2).

0D- and mixed 0D + 1D-tin(IV)-oxide samples differed slightly in their values of current and, as a result, exhibited equal conductance. It can also be seen that for mixed zero- and one-dimensional SnO₂ samples modified with different amounts of Ag, the conductivity values lie in the almost one range and pass through the maximum. Moreover, in the case of 0D-SnO₂ nanostructures, the conductivity increases with increasing of Ag content.

3.4. Temperature Influence on Electric Characteristics

Sensors used to analyze gaseous substances usually operate at elevated temperatures. Therefore, it is important to know the dependence of electrical conductivity of the investigated samples on temperature. Electrodes with deposited on them powders were investigated when heated from 303 K to 423 K and with appropriate cooling. The measurement of the resistance data was performed at 2.5 V.

The dependences of electrical conductivity on temperature when

heating and cooling are presented in Fig. 4.

For all studied samples, there is a general tendency—their conductivity increases with the temperature increasing. The value of conductivity during heating at the same temperature is lower than during cooling. The 0D-SnO₂ sample was characterized by conductivity values 10 times higher than those for the mixed 0D + 1D-mix-SnO₂ sample were. Modifying of the zero-dimensional powder with 2% Ag leads to the significant growth in conductivity, however further increase in the argentine content causes decreasing of the

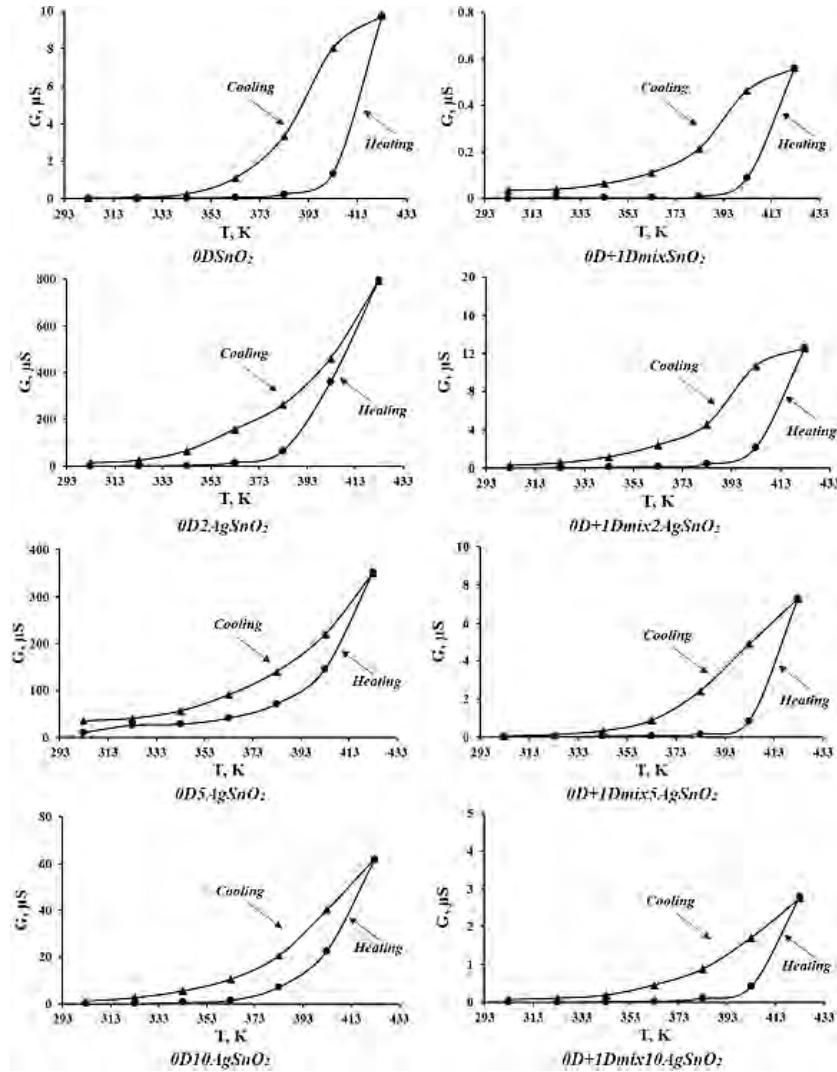


Fig. 4. Dependence of electrical conductivity on temperature of SnO₂ samples.

electrical conductivity. Similar data is obtained in the case of the sample represented by the mixture of 0D- and 1D-SnO₂ nanostructures. Adding Ag in this case negatively affected the electrical properties of powders.

3.5. Chronoamperometry

Analysis of chronoamperograms was carried out using the program 'Chronoamperometry' [41]. This program is intended for recording

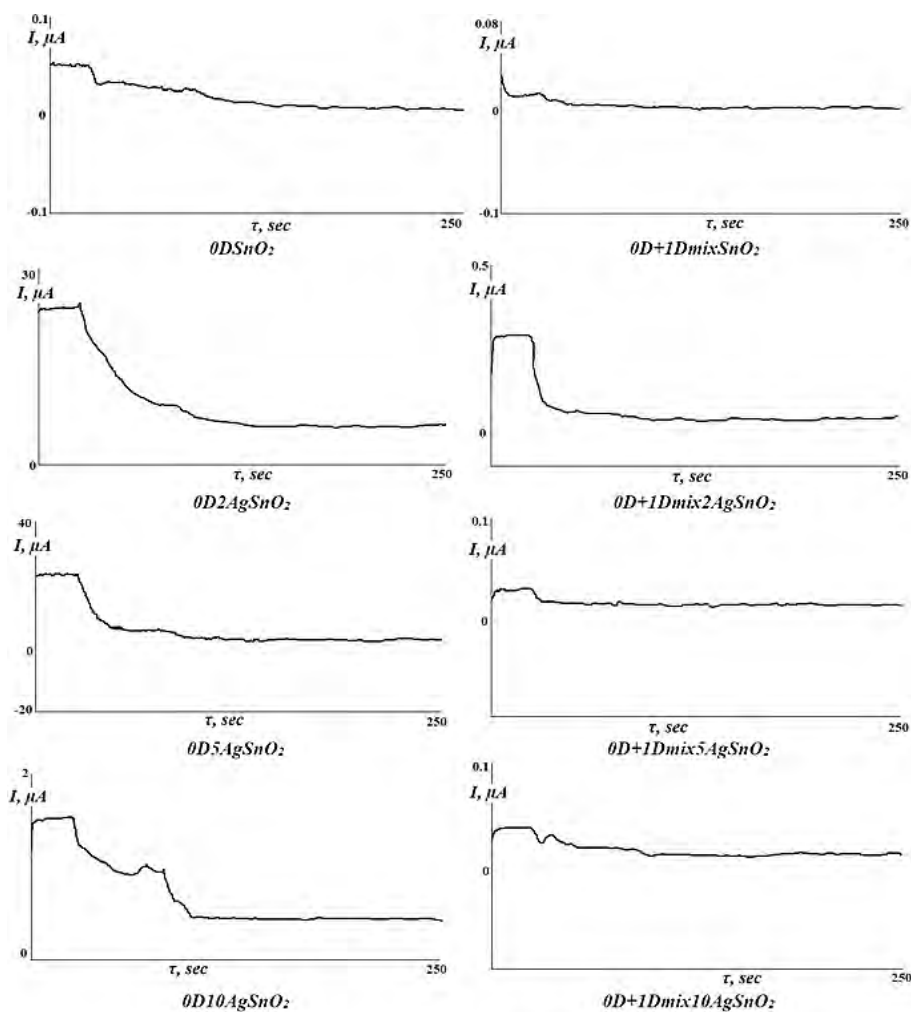


Fig. 5. Chronoamperograms of SnO₂ samples under the influence of ethyl acetate.

current with the established voltage between electrodes. It allowed setting of the measuring period, the range of current in the graphic field, the level of noise dumping. The program was used to study photoelectric effects and changes in powder parameters under the influence of studied substances vapours. It was assumed that, for practical application, value of the voltage applied to the electrodes would normally not exceed half the typical voltage of the microprocessor controllers' supply, which is equal to 2.5 V. Therefore, the resistance analysis of the electrodes coated with the investigated powders was carried out at 2.5 V.

Figures 5 and 6 show chronoamperograms of the synthesized pure and modified tin(IV)-oxide samples of different morphology under the influence of ethyl acetate and chlorobenzene vapours.

Modification of zero-dimensional tin(IV)-oxide sample with argentineum in the amount of 2% and 5% leads to the improved response of the sensitive layer to ethyl acetate and chlorobenzene compared with pure 0D-SnO₂. When increasing the content of argentineum to 10%, there is a decrease in sensitivity of the modified zero-dimensional tin(IV)-oxide sample both to the ethyl acetate and chlorobenzene vapours.

Accordingly to the obtained amperograms, for the modified mixed zero- and one-dimensional samples, it can be concluded that, in the case of ethyl acetate detection, adding argentineum has a rather negative impact (Fig. 5). However, presented results show that sensitivity of the mixed SnO₂ sample to chlorobenzene can be improved by its modification with argentineums; especially, it is noticeable for the 0D + 1D-mix-2AgSnO₂ sample (Fig. 6).

3.6. Sensitivity

Sensitivity of the SnO₂ films to ethyl acetate and chlorobenzene vapours was calculated on the basis of processing data obtained from chronoamperograms, taking into account resistance values of the sensitive film at ambient and resistance values under the influence of vapours [31]. The results of the calculations are given in Tables 3 and 4.

From the obtained data, it can be seen that both unmodified samples show good sensitivity to ethyl acetate vapours. Significantly lower response was obtained for chlorobenzene—21% and 0.5% for zero-dimensional and mixed samples, respectively.

Among modified zero-dimensional samples, the best response to ethyl acetate vapours was observed for powders modified with 2% and 5% of argentineum. Modification of 0D + 1D-mix-SnO₂ sample with 2% Ag slightly increased sensitivity to ethyl acetate and increasing of argentineum content led to the sensory response decreas-

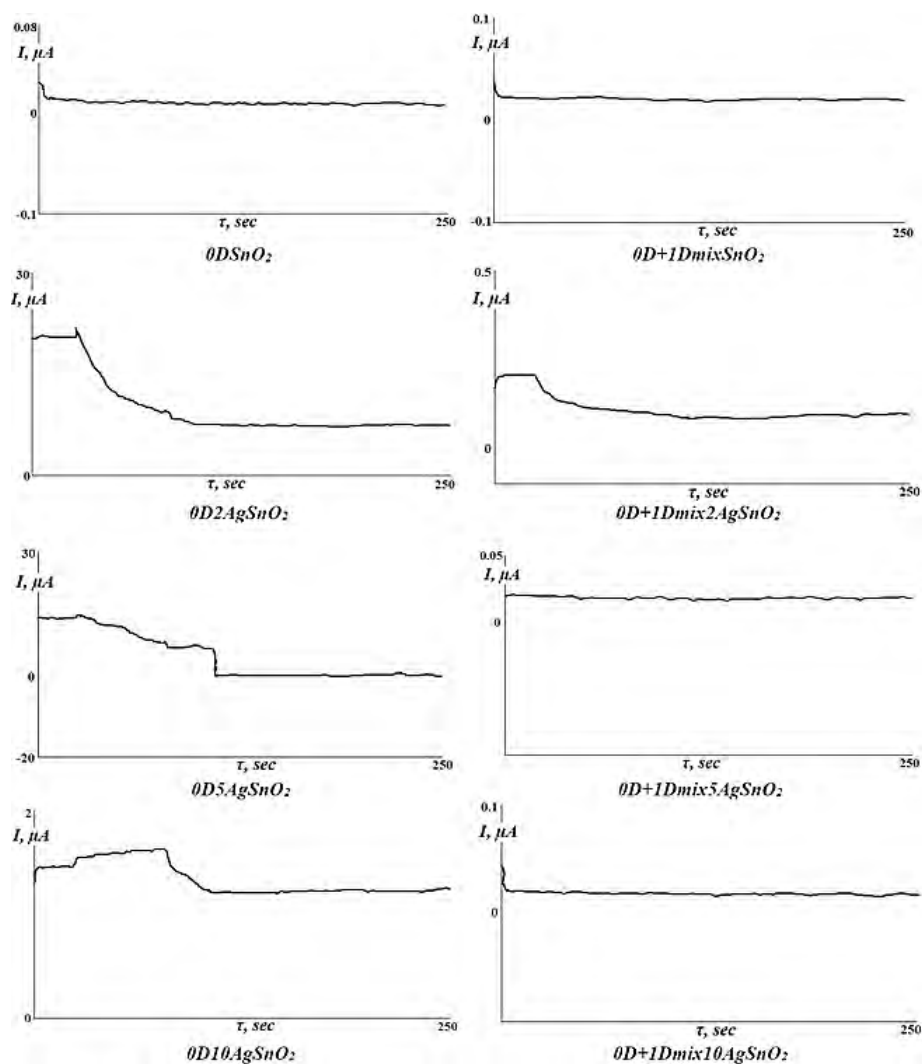


Fig. 6. Chronoamperograms of SnO_2 samples under the influence of chlorobenzene.

ing. It is worth noting that when increasing the percentage of argen-tum to 10%, the sensitivity of tin(IV)-oxide samples to ethyl acetate deteriorates sharply. In the case of chlorobenzene detection, modification with argen-tum showed strong sensitivity improvement that is especially noticeable for SnO_2 samples modified with 2% Ag.

In our opinion, the different influence of argen-tum on the sensi-tivity of 0D- and 0D + 1D-tin(IV)-oxide samples is related to the barrier conductivity of these samples, the main parameter of which

TABLE 3. Sensitivity of SnO₂ samples to ethyl acetate at 303 K.

Sample	Parameters before gas passing		Parameters after gas passing		S, %
	<i>I</i> , μA	<i>R</i> , MOhm	<i>I</i> , μA	<i>R</i> , MOhm	
0D-SnO ₂	0.050	49.702	0.024	103.734	109
0D + 1D-mix SnO ₂	0.015	166.667	0.003	827.815	397
0D-2AgSnO ₂	24.580	0.102	9.570	0.261	157
0D-5AgSnO ₂	23.720	0.105	6.860	0.364	246
0D-10AgSnO ₂	1.500	1.666	0.920	2.714	63
0D + 1D-mix 2AgSnO ₂	0.285	8.766	0.056	44.964	413
0D + 1D-mix 5AgSnO ₂	0.031	79.847	0.017	147.929	85
0D + 1D-mix 10AgSnO ₂	0.039	64.218	0.020	126.775	97

TABLE 4. Sensitivity of SnO₂ samples to chlorobenzene at 303 K.

Sample	Parameters before gas passing		Parameters after gas passing		S, %
	<i>I</i> , μA	<i>R</i> , MOhm	<i>I</i> , μA	<i>R</i> , MOhm	
0D-SnO ₂	0.014	185.736	0.011	225.225	21
0D + 1D-mix SnO ₂	0.021	117.371	0,021	117.925	0.5
0D-2AgSnO ₂	20.530	0.122	9.560	0.262	115
0D-5AgSnO ₂	13.830	0.181	7,870	0.318	76
0D-10AgSnO ₂	1.450	1.725	1.600	1.563	9
0D + 1D-mix 2AgSnO ₂	0.201	12.413	0.104	23.969	93
0D + 1D-mix 5AgSnO ₂	0.020	126.711	0.018	136.314	8
0D + 1D-mix 10AgSnO ₂	0.021	118.483	0.019	133.690	13

is the height of barriers at the nanoparticles' boundary. For unmodified powders, in the case of nanosize SnO₂, the number of barriers is larger than for mixed SnO₂ structures. When doping 0D-tin(IV)-oxide powders, argentum first increases and then reduces the height of the barriers, the charge transfer is facilitated, respectively, the electrical conductivity increases. For the mixed zero- and one-dimensional structures, the unmodified sample is characterized by a significantly smaller number of energy barriers, adding the argentum causes their formation, which worsens electrical conductivity.

4. CONCLUSIONS

SnO₂ nanostructures of different morphology (zero-dimensional and

mixed zero- and one-dimensional) were synthesized *via* the chemical vapour deposition method. Obtained samples were modified with argentum in the amount of 2%, 5% and 10% by impregnating method. The sensitivity zero-dimensional and mixed zero- and one-dimensional SnO₂ nanostructures obtained by CVD method towards ethyl acetate and chlorobenzene vapours was first determined.

The current–voltage dependences of pure and modified SnO₂ samples are characteristic of materials with semiconducting properties. The investigation of synthesized tin(IV)-oxide powders using the chronoamperometry method showed that in most cases SnO₂ had the good reaction to ethyl acetate, which is associated with higher values of the specific electrical conductivity of these substances. Both pure tin(IV)-oxide samples show good sensitivity to ethyl acetate and much worse reaction to chlorobenzene vapours. Among the modified samples, the best response to vapours of organic compounds was observed for powders modified with 2% and 5% of Argentum.

The effect of the modifier is ambiguous, depending on the morphology of SnO₂; modification of zero-dimensional tin(IV)-oxide structures leads to improved electrical characteristics and sensitivity of the synthesized samples; while adding argentum to the mixed zero- and one-dimensional nanostructures in most cases has a negative effect. This can be explained by different barrier conductivity of these samples, which relates to their morphology. Thus, in this case, morphology has bigger influence on sensitivity than modification.

REFERENCES

1. P. Harb, N. Locoge, and F. Thevenet, *Chemical Engineering Journal*, **354**: 641 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.085>
2. W. Wei, Z. F. Lv, Y. Li, L. T. Wang, S. Cheng, and H. Liu, *Atmospheric Environment*, **175**: 44 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.058>
3. R. Hu, G. Liu, H. Zhang, H. Xue, and X. Wang, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **160**: 301 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.056>
4. S. Korgaokar, M. Moradiya, O. Prajapati, P. Thakkar et al., *Functional Oxides and Nanomaterials*, **1837**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4982134>
5. P. Kumar, A. Deep, K.-H. Kim, and R. J. C. Brown, *Progress in Polymer Science*, **45**: 102 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.01.002>
6. *U.S. National Library of Medicines*
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethyl_acetate
7. *U.S. National Library of Medicines*
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/chlorobenzene>

8. S. K. Jha, R. D. S. Yadava, K. Hayashi, and N. Patel, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **185**: 18 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2018.12.008>
9. Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Wojtas, J. Mikołajczyk, D. Szabra, and A. Prokopiuk, *Opto-Electronics Review*, **26**, No. 2: 122 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2018.02.007>
10. A. Mirzaei, S. G. Leonardi, and G. Neri, *Ceramics International*, **42**, No. 14: 15119 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.145>
11. X. Zhou, J. Liu, C. Wang, P. Sun, X. Hu, X. Li, and G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **206**: 577 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.080>
12. T. A. Dontsova, S. V. Nahirniak, and I. M. Astrelin, *Journal of Nanomaterials*, **2019**: 1 (2019); <https://doi.org/10.1155/2019/5942194>
13. G. Korotcenkov and B. K. Cho, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**: 182 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>
14. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, and A. Haseeb, *Sensors*, **12**: 7207 (2012); <https://doi.org/10.3390/s120607207>
15. M. Al-Hashem, S. Akbar, and P. Morris, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **301**: 126845 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>
16. A. Sviderskyi, S. Nahirniak, T. Yashchenko, T. Dontsova, and S. Kalinowski, *2018 IEEE 8th International Conference 'Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)'* (IEEE: 2018), p. 1; <https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8914913>
17. S. Nahirniak, T. Dontsova, and I. Astrelin, *Nanochemistry, Boitechnology, Nanomaterials, and Their Applications*, **214**: 233 (2018); https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_14
18. T. Munawar, F. Iqbal, S. Yasmeen, K. Mahmood, and A. Hussain, *Ceramics International*, **46**, Iss. 2: 2421 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.236>
19. Y. I. Venhryn, S. S. Savka, R. V. Bovhyra, V. M. Zhyrovetsky, A. S. Serednytski, and D. I. Popovych, *Materials Today: Proceedings*, **35**, Pt. 4: 588 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.118>
20. C. M. Hung, D. T. T. Le, and N. Van Hieu, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **2**, No. 3: 263 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.07.009>
21. H.-J. Kim and J.-H. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **192**: 607 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
22. A. Moezzi, A. M. McDonagh, and M. B. Cortie, *Chemical Engineering Journal*, **185–186**: 1 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
23. H. Wang, Y. Qu, H. Chen, Z. Lin, and K. Dai, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **201**: 153 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.049>
24. G. Fedorenko, L. Oleksenko, N. Maksymovych, G. Skolyar, and O. Ripko, *Nanoscale Research Letters*, **12**: 329: 1 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2102-0>
25. S. Das and V. Jayaraman, *Progress in Materials Science*, **66**: 112 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>
26. G. Korotcenkov and B. K. Cho, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **161**, No. 1: 28 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.003>
27. J. P. Cheng, J. Wang, Q. Q. Li, H. G. Liu, and Y. Li, *Journal of Industrial*

- and Engineering Chemistry*, **44**: 1 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.008>
28. E. B. Aydın and M. K. Sezgintürk, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **97**: 309 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.021>
 29. G. Korotcenkov and B. K. Cho, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **196**: 80 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.108>
 30. P. O. Patil, G. R. Pandey, A. G. Patil, V. B. Borse, P. K. Deshmukh, D. R. Patil, R. S. Tade, S. N. Nangare, Z. G. Khan, A. M. Patil, M. P. More, M. Veerapandian, and S. B. Bari, *Biosensors and Bioelectronics*, **139**: 111324 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111324>
 31. S. V. Nahirniak, T. A. Dontsova, and Q. Chen, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **674**, No. 1: 48 (2019);
<https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578511>
 32. G. Adachi and N. Imanaka, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (1995), vol. **21**, Ch. 143, p. 179; [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80112-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80112-6)
 33. V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, E. A. Khachatryan, G. E. Shahnazaryan, M. S. Aleksanyan, L. Forro, and Z. Nemeth, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **173**: 890 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.04.039>
 34. A. K. Srivastava, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **96**, Nos. 1–2: 24 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00477-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00477-5)
 35. L. Song, L. Yang, Z. Wang, D. Liu, L. Luo, X. Zhu, and Y. Chen, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **283**: 793 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.097>
 36. T. A. Dontsova, S. V. Nagirnyak, V. V. Zhorov, and Y. V. Yasiievych, *NanoScale Research Letters*, **12**: 332: 1 (2017);
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2100-2>
 37. S. V. Nagirnyak, V. A. Lutz, T. A. Dontsova, and I. M. Astrelin, *Nanoscale Research Letters*, **11**: 343-1 (2016); <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1547-x>
 38. S. Nagirnyak, V. Lutz, T. Dontsova, and I. Astrelin, *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2016), vol. **183**, p. 331;
https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_28
 39. S. Nagirnyak and T. Dontsova, *2017 IEEE 7th International Conference 'Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)'* (IEEE: 2017), p. 01NNPT13-1; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190193>
 40. R. A. Binions and I. P. Parkin, *Mes. Sci. Technol.*, **18**: 190 (2007);
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/1/024>
 41. <http://debiany.pl/ksp/>
 42. G. W. Thomson, *Chemical Reviews*, **38**, No. 1: 1 (1946);
<https://doi.org/10.1021/cr60119a001>

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.37.Hk, 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.05.Lg, 81.70.Pg, 82.35.Np

Морфологія, міцність, термо- та хемічна стійкість наносистем на основі епоксидної смоли з пірогенним нанокремнеземом А-300 та з його ущільненим аналогом «Денсил» (з вихідною та модифікованою поверхнею)

Д. Старокадомський^{1,6}, Є. Воронін¹, М. Решетник⁴, Н. Сігарьова¹,
С. Шульга¹, Н. Гаврилюк¹, Л. Кохтич^{2,3}, О. Старокадомська⁵,
С. Вишневський⁶, С. Гребенюк⁷, Ю. Данченко⁸

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

²Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ, Україна

³Національний технічний університет
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03506 Київ, Україна

⁴Національний науково-природничий музей НАН України,
вул. Богдана Хмельницького, 15,
01030 Київ, Україна

⁵Інститут рибної промисловості Української академії аграрних наук,
вул. Обухівська, 135,
03164 Київ, Україна

⁶Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка,
просп. Академіка Палладіна, 34,
03142 Київ, Україна

⁷LLC 'ЗК Composite Technologies' (Monaco)/ТОВ «ЗК Композитні технології»,
вул. Борисоглібська, 16-А, офіс 1,
04070 Київ, Україна

⁸Харківський національний університет будівництва та архітектури,
вул. Сумська, 40,
61002 Харків, Україна

Експериментально досліджено композиції епоксидної смоли з пірогенним нанокремнеземом типу «Аеросил А-300» в своїй незмінній, ущільненій («Денсил») і поверхнево-модифікованій йодидом срібла фор-

мах. Показано, що «Денсил» має значно нижчу здатність до загущення і, відповідно, в кілька разів вищу концентрацію утворення тиксотропної епоксидної композиції — 31–33 мас.% (у А-300 — 12 мас.%). Це, як правило, не понижує характеристики міцності полімерного епоксидного композиту, а в ряді випадків підсилює їх (адгезію, міцність і модуль пружності при вигинанні, модуль пружності при стисканні та стійкість у високому вакуумі). Методом мікроскопії виявлено значні відмінності в морфології композитів з А-300 та «Денсилом». Вони проявляються у більш рівномірному розподілі «Денсилу», що виражається в меншій кількості та меншому розмірі агломератів. Показано, що стійкість до термоокиснювальної деструкції не змінюється при додаванні «Денсилу», але підвищується в разі додавання А-300 та суміші «Денсил» + AgJ. Введення «Денсилу» та суміші «Денсил» + AgJ підвищує стійкість до набухання та деструкції в агресивному ацетоновому розчиннику, в той час як А-300 не змінює її. Одержані результати експериментів вказують на перспективність технологій одержання наноматеріалів з кремнеземами А-300 та «Денсил» для створення покриттів, адгезивів або компаундів для промислово-реставраційних потреб.

Compositions of epoxy resin with pyrogenic 'Aerosil A300'-type nanosilica in its unmodified, compacted ('Densil') and surface-modified with silver iodide forms have been experimentally investigated. 'Densil' has been shown to have several times lower densification capacity (at 31–33 wt.%; for A300, it is of 12 wt.%). At the same time, it usually does not reduce the strength characteristics of the polymer epoxy composite. Moreover, in some cases, they are strengthened (adhesion, strength and elastic modulus in bending, elastic modulus in compression, and resistance in high vacuum). Microscopy revealed significant differences in the morphology of the composites with A-300 and 'Densil'. They are manifested in a more even distribution of 'Densil' that is expressed in smaller quantities and smaller agglomerates. As shown, the resistance to thermooxidative degradation does not change with the addition of 'Densil', but increases with the addition of nanosilica A-300 or 'Densil' + AgJ. The introduction of 'Densil' and 'Densil' + AgJ increases the resistance to swelling and degradation in an aggressive acetone solvent, while the silica A-300 does not change it. The results of the experiments indicate the promising technology for fabrication of nanomaterials with silica A-300 and 'Densil' to create coatings, adhesives or compounds for industrial restoration needs.

Ключові слова: епоксидний композит, нанокремнезем А-300, «Денсил», міцність при стисканні та при вигинанні, адгезія до сталі, модуль пружності, стійкість до термодеструкції, набухання.

Key words: epoxy composite, A-300 nanosilica, 'Densil', compressive strength, bending strength, adhesion to steel, elastic modulus, resistance to thermal degradation, swelling.

(Отримано 10 лютого 2020 р.; після доопрацювання — 15 квітня 2021 р.)

1. ВСТУП

Протягом останніх десятиліть композити на основі епоксидних, акрилатних та інших термореактивних смол із силікатними нанооксидами активно досліджуються. Інтерес до них лише зростає, оскільки вони вже знайшли застосування в лакофарбовій, авіакосмічній, приладобудівній та інших галузях [1–11]. Епоксидні нанокомпозити цінні тим, що їхні базові властивості не залежать ні від місця виробництва, ані від часу зберігання. Епоксидні смоли добре поєднуються з неполярними та полярними рідинами і, відповідно, з майже усіма наповнювачами.

Пірогенний нанокремнезем відрізняється від силікагелів аморфною кулястою структурою первинних частинок, здатною до агрегації та агломерації [1–8]. Він хемічно інертний, однак має високу спорідненість із епоксидними смолами, добре розподіляючись у них.

Наш колектив працює в цій сфері понад 25 років [1–9]. З проведених робіт відомо, що введення в епоксидну або олігоакрилатну смоли пірогенного кремнезему змінює лише деякі фізико-механічні властивості (загущення, адгезію до сталі), при цьому незначно впливаючи на міцність при стисканні та вигинанні. Найбільш явні ефекти одержано при вмісті 1–5 мас.% пірогенного кремнезему [1–9]. Це узгоджується з класичними даними, описаними у період активного вивчення епоксидів ще за часів СРСР [9], згідно з якими лише в області 3 мас.% спостерігається ріст міцності епоксикремнеземних композитів, що спостерігається завдяки оптимальному змочуванню наповнювача смолою. До того ж, через високу питому поверхню пірогенного кремнезему в смолу неможливо ввести його більше 15–25 мас.%. Найчастіше використовують його незначний вміст (до 4 мас.%), наприклад, в якості інертного згущувача лакофарбових матеріалів [10].

Є й такі роботи [11, 12], де описано монотонне зростання ряду міцнісних характеристик при наповненні епоксидів пірогенним кремнеземом аж до граничного вмісту в 20–25 мас.%.

Тому, незважаючи на 40-річний експериментальний досвід і значне накопичення експериментальних даних, вивчення нанокомпозитів поліепоксидних смол, наповнених пірогенним кремнеземом, і досі викликає чимало дискусій. Зокрема, приклади останніх експериментальних робіт показують неоднозначні результати.

Колектив іранських вчених [13] порівняв вплив нанокремнезему та вуглецевих нанотрубок (обох діаметром у 10–15 нм) на властивості наповнених ними епоксидів. Вони досягнули посилення міцності (ударної в'язкості або опірності); при цьому найліпші результати показали композити з 1 мас.% наповнення

для нанокремнезему (тоді як 0,5 і 3 мас.% його не змінювали показників міцності), що, однак, не збігається з результатами роботи [10], де показано, що нанокремнезем дає найліпші композиції завдяки тотальному змочуванню частинок за вмісту їх у 3 мас.%, але підтверджує наші результати (зростання міцності при вмісті у 1–2 мас.% і падіння за 3 мас.% — для «Аеросилу А-100»), опубліковані в 2002–2004 [5, 17] та 2008–2015 рр. [1–9].

Тейлор та ін. [11] досліджували епоксисмолу DER 332 (аналог ЕД20) з 40 мас.% золь-гель-нанокремнезему розміром у 20 нм з додаванням гуми. У роботі наведено достатньо чітке та красиве мікрозображення поверхні (АСМ) і відколу (СЕМ) епоксиполімеру з нанокремнеземом. Очевидно, що це — виділені частинки кремнезему, і легко вгадується наявність їх у структурі відколу композиту. Автори роблять висновок про незначне пониження модуля вигину при добавках нанокремнезему, але міцність в об'ємі у них після наповнення зростає [11].

Словенські вчені [14] представили дослідження впливу на поліепоксид Ерікоте 828LV EL непірогенного кремнезему рідкофазного осадження — 130 нм (отвердний аміногексаном за методом Штоберових сфер). Крім цікавого ІЧ-спектра, на якому видно високоінтенсивний пік при 1143 см^{-1} , віднесений до С–О-коливань, заслуговує на увагу дуже якісний СЕМ-знімок наносфер (рис. 1, 2). Також дуже інформативні СЕМ-зображення відколів композитів (див. рис. 5 зі статті [14]). Якщо відкол вихідної смоли нагадує «клішні», то у смоли всього з 0,5 об'ємних відсотків кремнезему автори бачили «лускоподібні структури». Але, на жаль, автори не навели даних про механічні параметри композитів, хоча у висновках заявили про бажання підвищити їх. Отже, це питання залишається актуальним, оскільки літератури з механіки систем епоксид–Штоберові сфери є небагато.

Кінлох і співавтори [12] досліджували вплив золь-гель-Аеросилу в Епоксиді, і встановили, що 20 мас.% нанокремнезему підвищують модуль і міцність, не впливаючи на температуру стеблуння. Тобто автори стверджували, що нанокремнезем підвищує міцність монотонно з ростом концентрації. Всі залежності мають монотонно зростаючий з концентрацією характер (а в наших дослідженнях є екстремуми). Однак, в зазначеній роботі не досліджувався цікавіший та інформативний інтервал у 0,5–3 мас.% (де зосереджено масу ефектів посилення та ослаблення композиту); наповнення стартує відразу від 4 мас.% [12].

Також з представлених рисунків у роботі авторів [12] видно, що навіть проведена ретельно золь-гель-синтеза не дала рівномірного розподілу частинок нанокремнезему, причому розмір агломератів доходив до 0,2 мкм, як і в разі обережного змішування порошка.

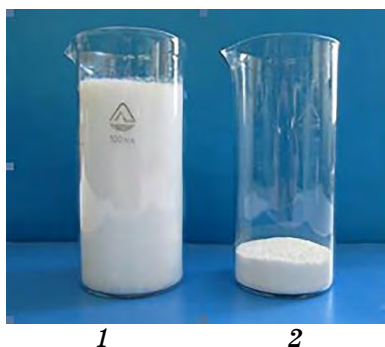


Рис. 1. Порівняння об'ємів 5 грамів звичайного піронанокремнезему («Аеросилу А-300») (1) і «Денсилу» (2).¹

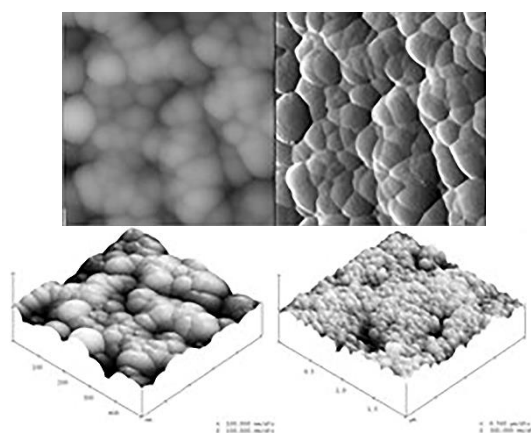


Рис. 2. АСМ-мікрофото вихідного нанокремнезему («Аеросил А-300», ліворуч) і «Денсилу» (праворуч); масштаби — 500×500 нм і 2×2 мкм відповідно (з роботи [18]).²

В роботі [15] показано, що в інтервалі 0,5–3 мас.% найліпшу міцність дає склад із 2,5 мас.% нанокремнезему (тобто за 3 мас.% настає спад), а подовження зростає монотонно зі зростанням його вмісту (до 3 мас.%). У цьому випадку, за даними вчених, міцність виростає відразу в 4 рази у порівнянні з ненаповненим полімером. Такий колосальний «стрибок» міцності, на наш погляд, потребує ретельної експериментальної перевірки; навіть незважаючи на те, що кремнезем був не вихідний, а аміномодифікований.

Питанню епоксикремнеземних і акрилокремнеземних композицій присвячено багато інших статей [16–25], ряд технічно-реферативних бюлетенів [26, 27] і дисертацій [28, 29]. Одна з

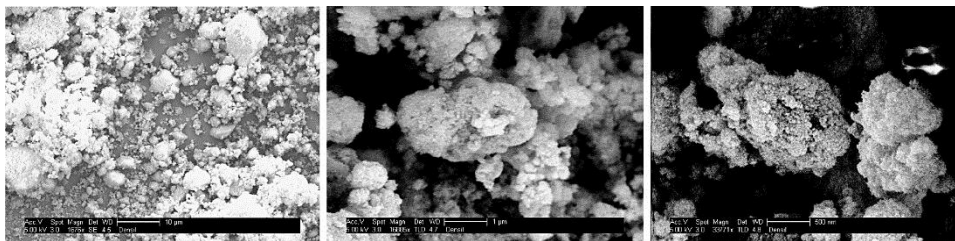


Рис. 3. Одержані авторами [18] СЕМ-фото нанокремнезему «Денсил».³

них, — дисертація П. Діттанета [28], — розкриває багато особливостей впливу нанорозмірного SiO_2 в найширшому діапазоні — до 35 мас.%. Дисертація Старокадомського [29] виявила нові можливості кремнезему з вихідною та модифікованою поверхнею для одержання біомедичних полімерних нанокомпозитів. Зазначимо, що в обох цих дисертаціях і ряді статей [8, 9, 20] показано, що введення нано- SiO_2 може давати і падіння фізико-хімічних характеристик полімерних матеріалів.

У Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України було знайдено методу одержання ущільненого нано- SiO_2 «Денсил» [18], новизною якого є висока насипна щільність і, відповідно, можливість введення в концентраціях, вищих за 25–30 мас.%.

Метою даної роботи було одержати перші дані про вплив «Денсилу» на міцність і морфологію епоксикомпозитів та порівняти ці дані з даними для вихідного «Аеросилу А-300» (ущільненням якого одержано «Денсил»).

2. МЕТОДИ І МАТЕРІЯЛИ

2.1. «Денсил»

«Денсил» — це нанорозмірний кремнезем (100%-діоксид кремнію), продукт геометричного газофазного модифікування пірогенного кремнезему (відомого як «Аеросил», «Кабосил», «Асил»). В результаті такого модифікування нанокремнезем зазнає значних змін на макро- та макrorівнях, що найбільш наочно проявляється на зміні його насипної щільності (рис. 1).

Важливою властивістю «Денсилу» є його низька здатність до загушення. Гелеутворення у воді для нього спостерігається тільки при вмісті приблизно у 50 мас.%, в той час як для марки А-300 — $\approx 10\%$. Це уможливило використовувати «Денсил» при одержанні високонаповнених полімерів.

З таблиці 1 видно, що «Денсил» має майже ту ж питому поверхню, але набагато нижчу насипну щільність (це ще видніше з

ТАБЛИЦЯ 1. Порівняння параметрів нанокремнезему «Асил А-300» і одержаного з нього «Денсилу». ⁴

Показники	«Асил А-300»	«Денсил»
Питома поверхня $S_{уд.}$, м ² /г	300 ± 10	250
Насипна густина $d_{нас.}$, г/л	50	350
Розмір частинок $d_{част.}$, нм	9 ± 1	24 ± 4
Точка гелеутворення у воді (ТГ), %	≅ 10%	≅ 50%

рис. 2) і більший діаметер частинок, аніж А-300. У п'ятеро вища точка гелеутворення свідчить про те, що «Денсил» можна ввести набагато більше, ніж вихідного А-300, і, відповідно, одержувати композити, недоступні при використанні простих нанокремнеземів. Зокрема, це уможливило використовувати «Денсил» при одержанні високонаповнених полімерів.

У даній роботі використано «Денсил» з нанесеним шаром йодиду срібла.

2.2. Методи виготовлення та випробування епоксикомполітів

Порівняльні композити з мікронаповнювачів було зроблено на основі модельного складу епоксидна смола–отверджувач (обидва компоненти — з Чехії, ЄС) у співвідношенні 5:1. Композиція наповнювалася 1–5 мас.% нанокремнезему А-300 (з Калуського ДФЗ ІХП НАН України за ліцензією Degussa) з його ущільненої модифікації «Денсилу» у вихідному та модифікованому йодидом срібла вигляді в кількості 1:1 до органічної фази (тобто були одержані 50 мас.% наповнення композитів).

Випробування характеристик міцності проводили наступним чином. Міцність при стисненні з урахуванням ГОСТ 4651-2014 визначали на зразках-циліндрах діаметром у $7 \pm 0,5$ мм і висотою у 12 ± 1 мм на пресі LuisShopper. Модуль визначався згідно з ГОСТ (з розрахунком по прямій ділянці кривої навантаження).

Стирання визначали за масою стертого композиту після 60 проходів по 20 см на наждаку Р₆₀. Стійкість до стирання було розраховано як обернену характеристику з урахуванням відносної густини зразків за формулою $I = \rho / (X \rho_{про})$ ($\rho / \rho_{про}$ — співвідношення густини композиту та *H*-полімеру, *X* — маса стертого композиту [мг]).

Адгезія при відриві визначали згідно з ГОСТ 14760-69 на сталевих грибках площею у 5 см² на машині УММ.

Набухання таблеток ($1 \times 1 \times 0,2 \text{ см}^3$) визначали класично за приростом з розрахунком за формулою $q = (m - m_0) / m_0$ [мас. %], де m і m_0 — кінцева та початкова маси зразка.

3. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3. Морфологія композитів з «Денсилом» за даними СЕМ- та АСМ-мікроскопії

З СЕМ-зображень (рис. 4, 5) можна оцінити розмір частинок наповнювача. З рисунку 4 видно, що А300 складається з пухких агломератів компактної, але несиметричної форми розміром до 20 мкм (в окремих випадках до 50 мкм). «Денсил» складається з більш щільних агломератів, але такої ж форми і з великим числом великих — до 50 мкм. Модифікований йодидом «Денсил» має зовсім іншу морфологію, нагадуючи швидше щільноспечену руду. В окремих випадках видно агломерати (очевидно, зберігся в початковому вигляді «Денсил») до 50 мкм.

З рисунку 5 видно, що вихідний «Денсил» представляє ущільнену масу рівномірних агрегатів, тоді як «Денсил» + AgJ складається з різнорозмірних агрегатів і агломератів.

АСМ-мікроскопія надає достатньо наглядну інформацію — як

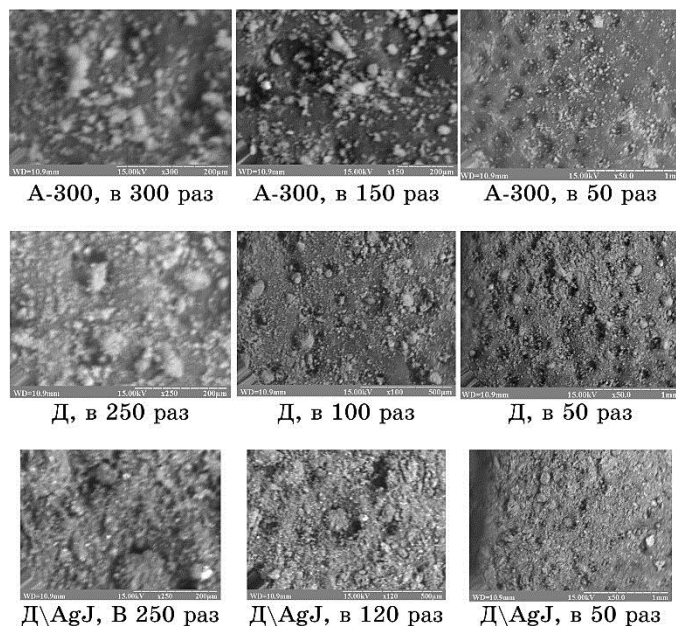


Рис. 4. СЕМ-фото порошків наповнювачів із зростанням масштабу.⁵

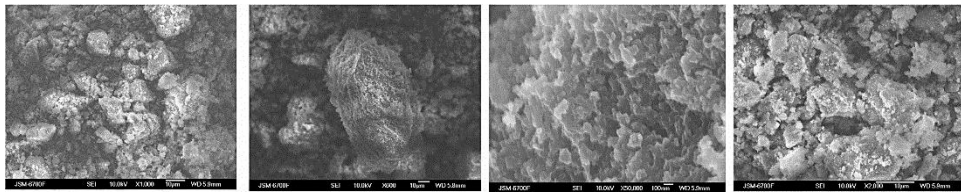


Рис. 5. СЕМ-зображення порошків «Денсил» і «Денсил» + AgJ.⁶

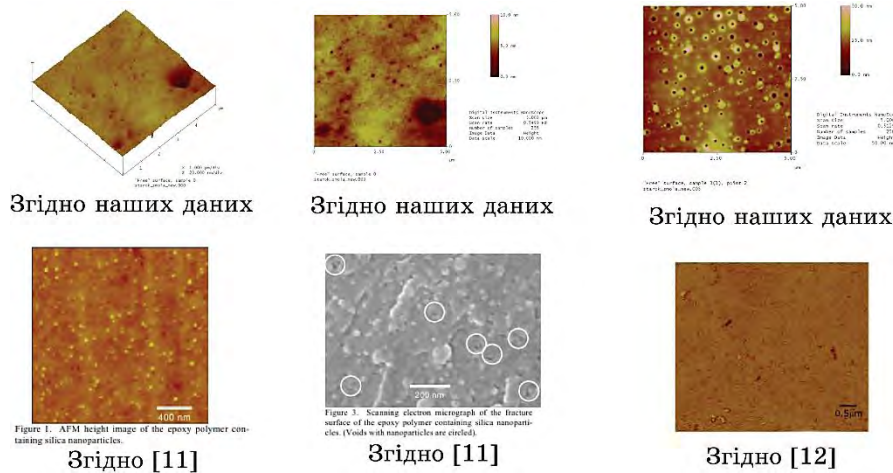


Рис. 6. АСМ- і СЕМ-зображення епоксидних полімерів без (верхній ряд) і з (нижній ряд) нанокремнеземом за даними (різних масштабів) наших і закордонних публікацій.⁷

опубліковану в закордонних виданнях [11, 12], так і одержану в нашій лабораторії [7] (рис. 6). Ми бачимо, що ненаповнений полімер має «горохуватий рельєф» з перепадом висот у 0–10 нм і переважно з порами нанометрових (значно рідше — мікрометрових) розмірів. Після додавання 1–3 мас.% нанокремнезему (А-300 тощо) з’являються окремі пори та сферичні агломерати наповнювача розмірами у 10–200 нм (рис. 6, верхній ряд).

З СЕМ-мікрофотозображень (рис. 7) видно, що ненаповнений зразок за морфологією дещо відрізняється від наповнених. У ненаповненому (зразки *H* на рис. 7) видно мікропухирці повітря, які зображені поодинокими або у вигляді скупчень по 20–30 штук. Інших явних включень там не видно (крім рідкісних світлих точок, що відносяться автором до похибки приладу).

У наповненому немодифікованим А-300, крім бульбашок (яких значно менше, і вони більші, ніж для *H*) чітко видно частинки та навіть фрактального вигляду агломерати нанокремнезему (зразки

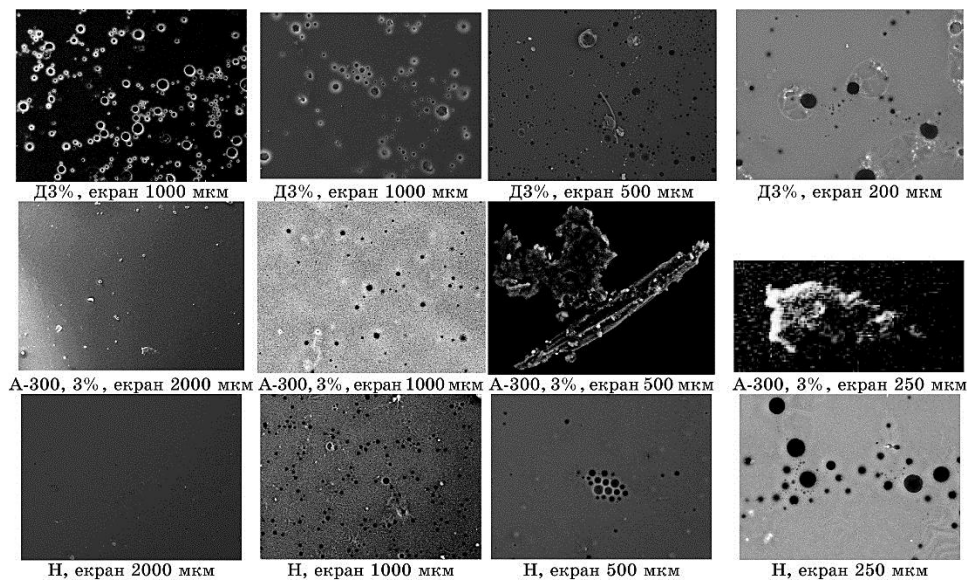


Рис. 7. СЕМ-зображення полімерів з 3 мас.% «Денсилу» чи А-300 і без наповнення (Н).⁸

А-300 на рис. 7). Зменшення пористості можна віднести до адсорбційної здатності поверхні SiO_2 . Агломерати також є логічним наслідком присутності кремнеземів.

Цілком логічно припустити, що «Денсил» (як більш ущільнена фаза А-300) буде або змінювати пористість, або ж впливати на вигляд агрегатів. В ідеалі «Денсил» як більш сумісний з епоксисмолою порошок (через меншу дисперсність) має дати менш помітні агрегати. Приблизно це й спостерігається. Частинки «Денсилу» не проглядаються зовсім (тобто він розподіляється набагато ліпше, ніж А-300). У той же час пор стає знову багато — приблизно як у *H*-зразку (якщо не більше!), а за розмірами вони можуть досягати більших ніж для *H* величин — аж до 50 мкм (зразки Д на рис. 7).

4. МІЦНІСТЬ КОМПОЗИТІВ

Як відомо з численних наших ранніх робіт [1–9], додавання звичайного «Аеросилу» (без модифікування поверхні або ущільнення) не дає помітних змін міцності при стисненні. У випадку з «Денсилом» можна очікувати порушення цієї закономірності в силу його особливої розвиненої питомої поверхні при щільній наноструктурі.

Результати показують обмежений вплив 1–5 мас.% «Денсилу»

на міцність при стисненні й адгезію (при 1 мас.%) при відриві. Та, на відміну від звичайного А-300, введення «Денсилу» (вихідного та модифікованого AgJ) може підвищити модуль пружності при стисканні — наприклад на 10% (при 1 мас.%) або 15% (при 5 мас.%; табл. 2, серія 2). Незмінність же одержаних при стисканні діаграм «навантаження–руйнування» (тут їх не наведено оскільки вони виглядають однаково) показує, що введення зазначених нанокремнеземів не дає змін у характері руйнування зразка, тобто не приводить до пластифікації їх або окрихчення.

Можна також зауважити, що введення «Денсилу» сприяє зростанню щільності композиту, хоча введення вихідного А-300 цьому не сприяє (табл. 1).

Тести на вигин показали, що додавання 5 мас.% А-300 приводить до істотного підвищення як міцності (у понад 1,5 рази), так і модуля (табл. 2). Це, очевидно, є наслідком тиксотропності епоксикремнеземної композиції при 5 мас.% (при 4 мас.% вона ще є текучою) внаслідок формування цільного кремнеземного каркасу, що й дає істотну зміну пружності композиту після твер-

ТАБЛИЦЯ 2. Характеристики міцності зразків епоксидних композитів.⁹

серія № 1	Стиснення <i>S</i> , усереднене навантаження (кгс) на стовпчик діаметром у 7,5 мм і висотою у 12 ± 1 мм	Модуль $E \cdot 10^3$, кгс/см ²
<i>H</i> (0%)	420 (100%)	13,2
3% А-300	330	10,3
1% Д	440	14,7
5% Д	410	12,4
3% ДА	360	12,3
1% AgJ	370	10,7
3% AgJ	360	12,8
5% AgJ	400	14,6
серія № 2	Стиснення <i>S</i> , усереднене навантаження (кгс) на стовпчик діаметром у 6,5 мм і висотою у 11 ± 1 мм	Модуль $E \cdot 10^3$, кгс/см ² (усереднений)
<i>H</i>	360	13,1
1% А300	350	13,5
1% Д	360	14,4
1% ДА	365	13,9
5% ДА	270*	15,1
зміна щільности		

Позначення: Д — «Денсил»; ДА — «Денсил» з покриттям AgJ.

Продовження ТАБЛИЦІ 2.

	Маса (мг) стовпчика діаметром у 7,5 мм і висотою у 12 мм (усереднені значення)	Зміна (у %) до <i>H</i>
<i>H</i>	495	100%
1% А-300	490	99%
1% Д	510	103%
1% ДА	515	104%
	Адгезія до сталі (відрив, кгс на 5 см ²), усереднено	Адгезія до сталі, максимальний, одержаний по серії показник (кгс)
<i>H</i>	160 (100%)	200
1% А-300	160* (100%)	
1% Д	120* (75%)	
1% ДА	150* (94%)	* оцінено
5% А300	660 (413%)	920
5% Д	320 (200%)	400
5% ДА	440 (275%)	520
	Міцність при вигині, кг/мм ²	Модуль при вигині, кг/см ² ×1000
<i>H</i>	4,0	13
5% А-300	7,7	17,5
5% Д	4,4	14
5% ДА	4,7	13

діння. «Денсил», в свою чергу, і «Денсил» + AgJ не дають тиксотропності при 5 мас.%, і тому, очевидно, їхній вплив на міцність і модуль пружності є не таким значним, хоча й дещо посилювальним (табл. 2, останні рядки).

Слід зауважити, що при 5 мас.% (на відміну від 1 мас.%) наповнювачі викликають дуже помітне зростання адгезії при відриві, особливо вихідний А-300 (табл. 2). Менш значне підсилення (однак також помітне — у 2 та більше разів) дають і 5 мас.% «Денсилу» та його модифікованої форми.

З таблиці 3 видно, що «Денсил» має значно меншу загушченість, оскільки його можна ввести набагато більше без самозастигання (тиксотропності) композиції. Це може бути важливим для ряду практичних застосувань (наприклад у лакофарбових матеріалах і покриттях).

З таблиці 4 видно, що композити з А-300 і, особливо, з «Денсилом» проявляють високу стійкість до вакуумування склеєних контактів у приладах, довше зберігаючи герметичність, аніж

ТАБЛИЦЯ 3. Показники тиксотропності композицій.¹⁰

Наповнювач	А-300	Д	ДА
мг на 0,6 мг смоли	0,08	0,27	0,3
мас.% у смолі	12	31	33

ТАБЛИЦЯ 4. Наші композиції з різними наповнювачами та число циклів при високому вакуумі (10^{-5}), які витримують досліджені композити з А-300 та «Денсилом» й іншими наповнювачами, та комерційні клеї фірм Henkel та ЗМ.¹¹

Наповнювач	А-300 4%	«Денсил» 4%	SiC 50%	Цемент 50%	Кварц 50%	BN 30%	Henkel	ЗМ
Число циклів	6	4	3	3	2	2	3	2

аналоги (в тому числі західні комерційні).

5. ДСК-ТЕРМОГРАМИ КОМПОЗИТІВ

З термограм можна бачити, що введення «Денсилу» не дає помітних змін у характері деструкції полімеру (рис. 8, *a-z*).

Можна бачити, що введення А-300 все ж приводить до деякого зсуву максимуму ДТА в сторону вищих температур (до 350°C) з вищою екзотерією (рис. 9). Власне «Денсил» повертає вид ДТА до вихідного зразка (*H*-зразка), що свідчить про його більш слабкий (скоріше, навіть непомітний) вплив на термостійкість, на відміну від А-300. Зате «Денсил» з AgJ приводить до ще більшої екзотермії термоокиснення, ніж для А-300 (до 1 мВт), знову зі зміщенням максимуму до 350°C (як і для вихідного А-300). Тобто модифікувальний йодидний шар повертає поверхнево-дисперсні властивості «Денсилу» до вихідних, характерних для неущільненого А-300.

6. НАБУХАННЯ ТА СТІЙКІСТЬ В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ (ПРИ 3 МАС.% НАПОВНЕННЯ)

З «класичної» наукової літератури ХХ століття відомо що: «Значну роль у водостійкості полімерів і гум відіграє утворення напівпроникних каналів із частинок активного наповнювача, що приводить до пониження набухання. При менших же відсотках наповнення набухання відповідно посилюється» [19].

З рисунку 10 видно, що ненаповнений зразок за тривалої витримки стійкіший щодо H_2O_2 , ніж наповнені зразки. Введення

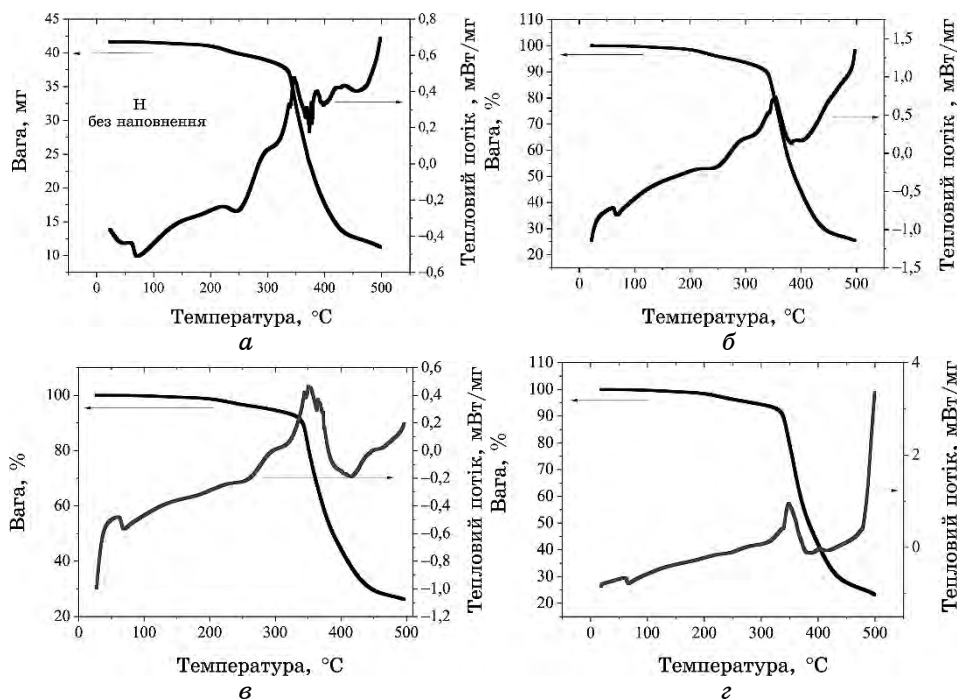


Рис. 8. Повні ДСК-термограми композитів із додаванням 3 мас.% різних нанокремнеземів: *a* — без наповнення; *б* — з 3 мас.% А-300; *в* — з 3 мас.% «Денсилу»; *г* — з 3 мас.% «Денсилю» + AgJ.¹²

«Денсилу» навпаки веде до згладжування відмінностей, тобто не погіршує стійкості в перекису (на відміну від вихідного А-300 і «Денсилу» з йодидом срібла).

Набухання ж в ацетоні понижується як після введення «Денсилу», так і «Денсилю» + AgJ. І це вигідно вирізняє ущільнену форму «Аеросилу» від вихідного А-300, який фактично копіює криву для ненаповненого полімеру (рис. 11).

З рисунку 12 можна бачити, що ненаповнені зразки стають фізично деструктованими вже через 3–4 години після витримки, а більшість з наповнених не схильні до фізичної деструкції (особливо, зразок з А-300).

7. ВИСНОВКИ

1. Ущільнений нанокремнезем «Денсилю» при своїй хемідентичності з вихідним продуктом («Аеросил А-300») має істотно вищу здатність до загущення. Це відображується значно вищим процентом, за якого настає тиксотропність епоксидної композиції до

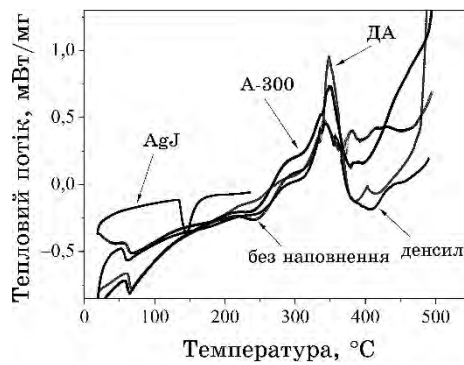


Рис. 9. Суміщені ДТА-термограми всіх випробуваних зразків: композит без наповнення; AgJ — чистий йодид срібла; А-300 (3 мас.% наповнення); денсил — «Денсил»; ДА — «Денсил» з AgJ (3 мас.%).¹³

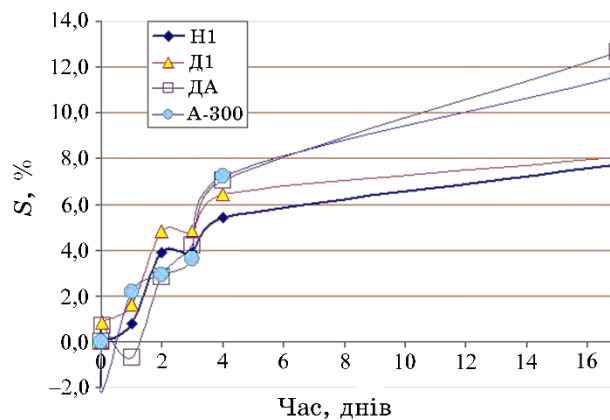


Рис. 10. Криві набухання в 35% H_2O_2 . Позначення: Н1 — ненаповнений композит; Д1 — «Денсил»; ДА — «Денсил» з йодидом срібла; А-300 — кремнезем А-300.¹⁴

отвердіння — 31–33 мас.% замість 12 мас.% для А-300.

2. Морфологія композитів відображає агрегативну структуру наповнювача в смолі з розмірами агломератів до 500 мкм. «Денсил» розподіляється рівномірніше, ніж «Аеросил А-300», що зумовлено його вищою насипною щільністю.

3. Досліджені при 1–3 мас.% властивості міцності (на стискання й адгезію) та густина композитів, як правило, мало залежать від змісту даних нанокремнеземів. При 5 мас.% має місце посилювальний вплив кремнеземів на міцність і модуль при вигинанні. Особливо це помітно для А-300, що пояснено втратою текучості композиції при 5 мас.% з формуванням у ній цільного

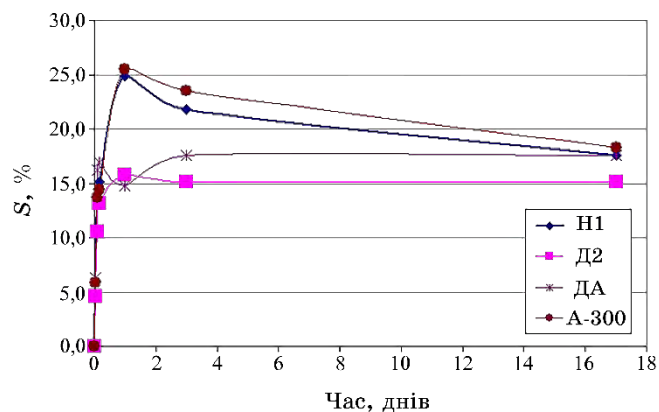


Рис. 11. Криві набухання в ацетоні.¹⁵

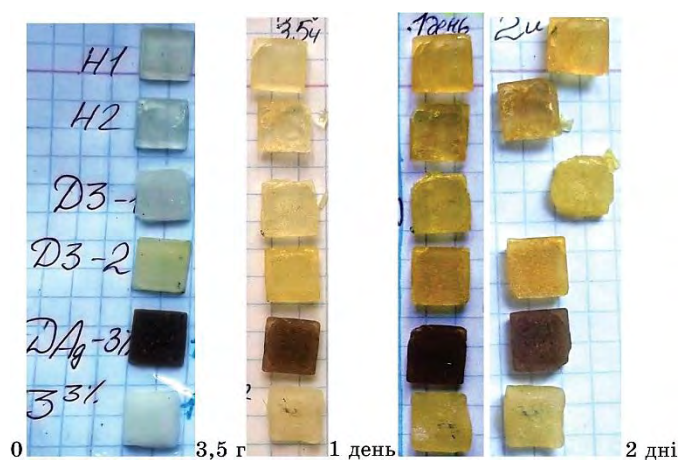


Рис. 12. Вид зразків без (H1 та H2) та з 3 мас.% «Денсилу» (D3-1 та D3-2), «Денсил» + AgJ (DAg-3%) й A-300 (3^{3%}) в ацетоні: вихідні зразки (0); після 3,5 годин, 1 дня та 2 днів витримки.¹⁶

кремнеземного каркасу (чого за 5 мас.% не спостерігається для обох «Денсилів»).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Старокадомский, А. Ткаченко, И. Гаращенко, *Пластические массы*, №5–6: 50 (2015).
2. D. L. Starokadomsky and I. G. Teleguev, *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2: 117 (2012); <https://doi.org/10.4236/ojpcem.2012.23016>
3. Д. Старокадомский, Н. Сигарёва, А. И Ткаченко, Ю. Шевляков,

- И. Гаращенко, А. Ткаченко, *Пластические массы*, №9: 42 (2013).
4. Д. Старокадомский, *Журнал прикладной химии*, **81**, №12: 2045 (2008).
 5. D. Starokadomskii and T. Solovieva, *Russ. J. Appl. Chem.*, **75**, No. 1: 138 (2002).
 6. Д. Л. Старокадомский, И. Г. Телегеев, *Нанотехника*, **27**, №3: 39 (2012); <https://www.nanotech.ru>
 7. Д. Л. Старокадомский, И. Г. Телегеев, С. В. Головань, *Пластические массы*, №7: 35 (2010).
 8. Д. Л. Старокадомский, *Хімічна промисловість України*, **5**: 52 (2011).
 9. D. Starokadomsky, *Journal of Materials Science and Engineering*, **1**, No. 3: 436 (2011); Д. Л. Старокадомский, *Пластические массы*, №2: 33 (2008).
 10. А. П. Петрова, Э. К. Кондрашов, Ю. В. Коротков, *Склеивание инструмента и оснастки в машиностроении* (Москва: Машиностроение: 1987).
 11. A. Taylor, A. Kinloch, K. Masania, R. Mohammed, and S. Sprenger, *Conf. Paper 'Toughness of Nanoparticle-Modified Epoxy and Fibre Composites'* (2016), p. 9; <https://www.researchgate.net/publication/327802257>
 12. F. J. Guild, A. J. Kinloch, K. Masania, S. Sprenger, and A. C. Taylor, *Strength, Fracture and Complexity*, **11**, Nos. 2–3: 137 (2018); <https://doi.org/10.3233/SFC-180219>
 13. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016); <https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
 14. A. Kocijan, M. Conradi, and M. Zorko, *Materials and Technology*, **46**, No. 6: 657 (2012).
 15. M. M. Nikje, M. Khanmohammadi, A. Garmarudi, and M. Haghshenas, *Current Chemistry Letters*, **1**, No. 1: 13 (2012); <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2011.12.002>
 16. A. S. Mostovoi, E. V. Plakunova, and L. G. Panova, *International Polymer Science and Technology*, **40**, Iss. 7: 49 (2013); <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000711>
 17. A. S. Mostovoy, A. S. Nurtazina, I. N. Burmistrov, and Y. A. Kadykova, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **91**: 1758 (2018); <https://doi.org/10.1134/S1070427218110046>
 18. V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, L. V. Nosach, E. M. Pakhlov, N. V. Guzenko, R. Leboda, and J. Skubiszewska-Zięba, *Adsorption Science & Technology*, **24**, No. 2: 143 (2006); <https://doi.org/10.1260/026361706778529173>
 19. Ю. С. Зуев, *Разрушение полимеров под действием агрессивных сред* (Москва: Химия: 1972).
 20. Т. А. Brusentseva, А. А. Filippov, and V. M. Fomin, *Izvestiya of Altay State University Journal*, No. 1-1 (81): 25 (2014) (in Russian); <http://izvestia.asu.ru/media/files/issue/5/articles/ru/25-27.pdf>, DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-04
 21. O.O. Daramola and O. S. Akintayo, *International Journal of Engineering*, **XV**, No. 4: 167 (2017); www.researchgate.net/publication/327551546_Mechanical
 22. M. Amin, M. Ali, and A. Khattak. *Science and Engineering of Composite Materials*, **25**, No. 4: 753 (2018); <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0445>
 23. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016);

- <https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
24. H. Mahfuz et al., *Nanotechnology* (IOP Publishing Ltd), **19**: 445702-1 (2008); <http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/44/445702>
 25. I. Malahova, V. Teortych, Yu. Bolbukh, and O. Shyjchuk, *Polymer Journal*, **29**, No. 2: 149 (2007).
 26. *AEROSIL® Fumed Silica for T Solvent-Free Epoxy Resins* (Technical Bulletin Fine Particles 27) (Hanau, Germany: Evonik Industries AG Inorganic Materials: 2013).
 27. *Антикоррозионные и огнезащитные свойства эпоксидно-кремнеземных и эпоксидно-титаноксидных композиционных покрытий (2000–2017 гг.)* (Ред. Л. А. Гнибед, В. М. Михальчук, В. А. Кротов) (Донецк: ДонНУ: 2018).
 28. P. Dittanet, *The Use of Nanosilica in Epoxy Resins* (Thesis for the Degree of Master of Sci.) (Lehigh, PA, USA: Lehigh University: 2008); <https://core.ac.uk/download/pdf/228642342.pdf>
 29. Д. Л. Старокадомський, *Вплив високодисперсних пірогенних кремнеземів на процеси фотополімеризації олігоефіракрилатів та властивості одержаних композитів* (Дисертація ... канд. хім. н.) (Київ: ІХП НАНУ: 2004).

REFERENCES

1. D. Starokadomsky, A. Tkachenko, and I. Garashhenko, *Plasticheskie Massy*, Nos. 5–6: 50 (2015) (in Russian).
2. D. L. Starokadomsky and I. G. Telegeev, *Open Journal of Polymer Chemistry*, **2**: 117 (2012); <https://doi.org/10.4236/ojpcem.2012.23016>
3. D. L. Starokadomsky, N. Sigarjova, A. I. Tkachenko, Ju. Shevljakov, I. Garashchenko, and A. Tkachenko, *Plasticheskie Massy*, **9**: 42 (2013) (in Russian).
4. D. L. Starokadomsky, *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, **81**, No. 12: 2045 (2008) (in Russian).
5. D. Starokadomsky and T. Solovieva, *Russ. J. Appl. Chem.*, **75**, No. 1: 138 (2002).
6. D. L. Starokadomsky and I. G. Telegeev, *Nanotekhnika*, **27**, No. 3: 39 (2012) (in Russian); <https://www.nanotech.ru>
7. D. L. Starokadomsky, I. G. Telegeev, and S. V. Golovan', *Plasticheskie Massy*, No. 7: 35 (2010) (in Russian).
8. D. L. Starokadomsky, *Khimichna Promyslovisť Ukrainy*, **5**: 52 (2011) (in Russian).
9. D. Starokadomsky, *Journal of Materials Science and Engineering*, **1**, No. 3: 436 (2011); D. Starokadomsky, *Plasticheskie Massy*, No. 2: 33 (2008) (in Russian).
10. A. P. Petrova, Je. K. Kondrashov, and Ju. V. Korotkov, *Skleivanie Instrumenta i Osnastki v Mashinostroenii* [Bonding Tools and Accessories in Mechanical Engineering] (Moscow: Mashinostroenie: 1987) (in Russian).
11. A. Taylor, A. Kinloch, K. Masania, R. Mohammed, and S. Sprenger, *Conf. Paper 'Toughness of Nanoparticle-Modified Epoxy and Fibre Composites'* (2016), p. 9; <https://www.researchgate.net/publication/327802257>
12. F. J. Guild, A. J. Kinloch, K. Masania, S. Sprenger, and A. C. Taylor, *Strength, Fracture and Complexity*, **11**, Nos. 2–3: 137 (2018);

- <https://doi.org/10.3233/SFC-180219>
13. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016); <https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
 14. A. Kocijan, M. Conradi, and M. Zorko, *Materials and Technology*, **46**, No. 6: 657 (2012).
 15. M. M. Nikje, M. Khanmohammadi, A. Garmarudi, and M. Haghshenas, *Current Chemistry Letters*, **1**, No. 1: 13 (2012); <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2011.12.002>
 16. A. S. Mostovoi, E. V. Plakunova, and L. G. Panova, *International Polymer Science and Technology*, **40**, Iss. 7: 49 (2013); <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000711>
 17. A. S. Mostovoy, A. S. Nurtazina, I. N. Burmistrov, and Y. A. Kadykova, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **91**: 1758 (2018); <https://doi.org/10.1134/S1070427218110046>
 18. V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, L. V. Nosach, E. M. Pakhlov, N. V. Guzenko, R. Leboda, and J. Skubiszewska-Zięba, *Adsorption Science & Technology*, **24**, No. 2: 143 (2006); <https://doi.org/10.1260/026361706778529173>
 19. Yu. S. Zuev, *Razrushenie Polimerov pod Deystviem Agressivnykh Sred* [Destruction of Polymers under the Influence of Aggressive Media] (Moscow: Khimiya: 1972) (in Russian).
 20. T. A. Brusentseva, A. A. Filippov, and V. M. Fomin, *Izvestiya of Altay State University Journal*, No. 1-1 (81): 25 (2014) (in Russian); <http://izvestia.asu.ru/media/files/issue/5/articles/ru/25-27.pdf>, DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-04
 21. O.O. Daramola and O. S. Akintayo, *International Journal of Engineering*, **XV**, No. 4: 167 (2017); www.researchgate.net/publication/327551546_Mechanical
 22. M. Amin, M. Ali, and A. Khattak. *Science and Engineering of Composite Materials*, **25**, No. 4: 753 (2018); <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0445>
 23. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016); <https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
 24. H. Mahfuz et al., *Nanotechnology* (IOP Publishing Ltd), **19**: 445702-1 (2008); <http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/44/445702>
 25. I. Malahova, V. Teortych, Yu. Bolbukh, and O. Shyichuk, *Polymer Journal*, **29**, No. 2: 149 (2007).
 26. *AEROSIL® Fumed Silica for T Solvent-Free Epoxy Resins* (Technical Bulletin Fine Particles 27) (Hanau, Germany: Evonik Industries AG Inorganic Materials: 2013).
 27. *Antikorrozionnyye i Ognezashchitnyye Svoystva Ehpoksidno-Kremnezemnykh i Ehpoksidno-Titanoksidnykh Kompozitsionnykh Pokrytiy (2000–2017 gg.)* [Anticorrosion and Fire Retardant Properties of Epoxy–Silica and Epoxy–Titanium Oxide Composite Coatings (2000–2017)] (Eds. L. A. Gnibed, V. M. Mikhailchuk, and V. A. Krotov) (Donetsk: DonNU: 2018).
 28. P. Dittanet, *The Use of Nanosilica in Epoxy Resins* (Thesis for the degree of Master of Sci.) (Lehigh, PA, USA: Lehigh University: 2008); <https://core.ac.uk/download/pdf/228642342.pdf>
 29. D. L. Starokadomsky, *Vplyv Vysokodispersnykh Pirohennykh Kremnezemiv*

na Protsesy Fotopolimeryzatsiyi Olihoefirakrylativ ta Vlastyvosti Oderzhanykh Kompozytiv [Influence of Highly Dispersed Pyrogenic Silicas on the Processes of Photopolymerization of Oligoetheracrylates and Properties of the Obtained Composites] (Thesis of Dissert. ... for Cand. Chem. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuyko Institute for Surface Chemistry, N.A.S.U.: 2004) (in Ukrainian).

¹O. O. Chuyko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

²Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,
46 Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremogy Ave.,
UA-03506 Kyiv, Ukraine

⁴National Museum of Natural History, N.A.S. of Ukraine,
15, Bohdan Khmelnytsky Str.,
UA-01030 Kyiv, Ukraine

⁵Ukrainian Institute of Fisheries of the National Academy of Agrarian Sciences,
135, Obukhivska Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

⁶M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, N.A.S. of Ukraine,
34, Academician Palladin Ave.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

⁷LLC '3K Composite Technologies' (Monaco),
16-A, Borysoglibska, Office 1,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

⁸Kharkiv National University of Construction and Architecture,
40, Sums'ka Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Comparing the volumes of 5 grams of pyronanosilica ('Aerosil A-300' (1) and 'Densil' (2).

² Fig. 2. AFM-images of 'Aerosil' and 'Densil' [18].

³ Fig. 3. SEM-photo of 'Densil'-type nanosilica obtained by the authors [17].

⁴ TABLE 1. Comparison of the nanosilica parameters of the 'Asylum A-300' and the 'Densil' obtained from it.

⁵ Fig. 4. SEM-photos of filler powders in scale order.

⁶ Fig. 5. SEM-images of the 'Densil' and 'Densil' + AgJ powders.

⁷ Fig. 6. AFM- and SEM-images of epoxy polymers without (top row) and with nanosilica (bottom row), according to data (of different scales) in our and foreign publications.

⁸ Fig. 7. SEM-image of polymers with 3 wt.% of 'Densil' or A-300, and without filling (H).

⁹ TABLE 2. Strength characteristics of epoxy-composite samples. Designations: Д—'Densil'; ДА—AgJ-coated 'Densil'.

¹⁰ TABLE 3. The thixotropic indices of the compositions.

¹¹ TABLE 4. Our compositions with different fillers and number of cycles at high vacuum (10^{-5}), for which adhesives from Henkel and 3M withstand a test.

¹² Fig. 8. DSC-thermograms of composites with the addition of 3 wt.% different nanosilica: a—without filling; б—with 3 wt.% of A-300; в—with 3 wt.% of 'Densil'; г—with 3 wt.% of 'Densil' + AgJ.

¹³ Fig. 9. Combined DTA-thermograms of all tested samples: without filling, AgJ—pure silver iodide; A-300 (3 wt.% filling); 'Densil'; ДА—'Densil' with AgJ (3 wt.%).

¹⁴ Fig. 10. Swelling curves in 35% H₂O₂. Designations: H1—unfilled; Д1—'Densil'; ДА—'Densil' with silver iodide; A-300—A-300 silica.

¹⁵ Fig. 11. Acetone swelling curves.

¹⁶ Fig. 12. Type of samples without (H1 and H2) and with 3 wt.% of 'Densil' (ДЗ-1 and ДЗ-2), 'Densil' + AgJ (ДАг-3%) and A-300 (З^{3%}) in acetone: initial samples (0); after 3.5 hours, 1 day and 2 days of exposure.

PACS numbers: 07.07.Df, 77.84.Lf, 78.20.Ci, 78.30.Jw, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Structural, Dielectric, and Optical Properties for (PVA/PVP/CuO) Nanocomposites for Pressure Sensors

Ahmed Hashim¹, Alaa J. Kadham Algidsawi², Hind Ahmed¹,
Aseel Hadi³, and Majeed Ali Habeeb¹

¹*Department of Physics, College of Education of Pure Sciences,
University of Babylon,|
Babylon, Iraq*

²*Department of Soil and Water, College of Agriculture,
AL-Qasim Green University,
Babylon, Iraq*

³*Department of Ceramic and Building Materials,
College of Materials Engineering,
University of Babylon,
Babylon, Iraq*

Films of PVA–PVP doped with CuO nanoparticles have been fabricated. The structure, dielectric and optical characteristics are studied for optoelectronic fields as pressure sensors. The results indicate that the dielectric parameters of PVA/PVP blend improve with raise in CuO-nanoparticles' ratios. The optical-characteristics' measurements explain the enhancement in optical characteristics with rising of the copper-oxide content. The applications' results indicate to the prepared nanocomposites have good sensitivity for pressure.

Виготовлено плівки PVA–PVP, леговані наночастинками CuO. Будова, діелектричні й оптичні характеристики вивчаються для оптоелектронних галузей як датчиків тиску. Результати показують, що діелектричні параметри суміші PVA/PVP поліпшуються із збільшенням співвідношення CuO-наночастинок. Мірвання оптичних характеристик пояснюють підвищення оптичних характеристик із збільшенням вмісту оксиду міді. Результати застосування свідчать про те, що одержані нанокompозити мають хорошу чутливість до тиску.

Key words: sensors, blend, dielectric properties, copper oxide, optical properties.

Ключові слова: датчики, суміш, діелектричні властивості, оксид міді, оптичні властивості.

(Received 30 May, 2020; in revised form, 22 June, 2020)

1. INTRODUCTION

Composite materials are described as materials that contain two or more various phases, which are not the same in their chemical and physical properties and separated from each other by a distance interface. Due to their ability to be applied in many technological applications, polymer composites have attracted great attentions. They are effectively used in the daily applications as shielding to radio frequency interference for electronic devices and photo-thermal optical recording. Polymeric materials are essentially nominated to be used in the electronic applications [1]. The AC impedance search was carried out with the studying the electronegativity of a substance. It is attributed to charge carriers structure whose impact assists in limiting the AC impedance of polymers. In the material technology and science field, nanocomposites of organic/inorganic have received display attention in various fields. Nanocomposite show large optical transparency where the nanoparticles have short wavelength than visible light, which further limits the scattering loss. The polymer nanocomposite interest is improved related to its various characteristics which were present related to the mixture of the distinctive properties of each part, host polymer and quantum dot. Its tuneable and unique properties make it various from other traditional substances.

The altering in its chemical and physical characteristics is related to the size-dependent QDs, mixed with the rise processability, morphological explain and chemical structure of the polymer materials [2]. Metal oxides nanoparticles have explained their huge interest in applications of solar cells optoelectronics, sensing, catalysis, and so on related to their exceptional chemical and physical characteristics varying from the bulk. Copper oxide (CuO) nanomaterials have concerned more attention among all the metal oxides, related to its exceptional characteristics. Copper oxide (CuO) nanoparticles can have the lower surface potential barrier advantage than that of the metals, which influences electron field emission characteristics. CuO is considered as an efficient catalytic agent, a potential field emitter, as well as a good gas sensing material. It also acts an important function in the solar cell and optoelectronics [3].

CuO is classified into transition metal oxide group; CuO is a *p*-type, semiconductor with narrow band gap. CuO has monoclinic structure and several interesting properties: high stability, photovoltaic characteristics, super thermal conductivity and antimicrobial activity [4]. PVA is a polymer by carbon chain backbone connect-

ed by hydroxyl groups.

The OH groups may be a hydrogen-bonding source and therefore help in the polymer blends formation. The PVA is nontoxic, which is generally used in the polymeric blends related to its excellent chemical and physical characteristics, good forming of film properties, noncarcinogenic, emulsifying capability, biocompatible and biodegradable characters. These exceptional properties allow it for pharmaceutical applications applicability, drug-coating agents, cosmetic and industries of surgical structures. Polymeric blend may be more positive because of its easier fabrication technique and its ease to manage the polymer electrolytes characteristics by varying the blended polymer composition.

These polymeric blends include gained an ever-rising importance as a good way to improve, with no chemical fabrication, new substances by improved characteristics. From the view scientific point, polymeric blends may enlighten structural characteristics relationships assisting us to know the polymer interactions underlying physics [5]. Polyvinyl pyrrolidone is soluble in water and additional polar solvents. PVP is a hygroscopic powder; it easily obtains wet related to moisture absorbance in the atmosphere, during winter and rain seasons. The pyrrolidone group chooses to complex with several inorganic salts resultant in surface passivation and fine dispersion for the composites [6].

This paper aims to the fabrication of PVA/PVP/CuO nanocomposite to use it for pressure sensors.

2. THEORETICAL RELATIONS

Dielectric constant ε' is given by the relation [7, 8]:

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_o}, \quad (1)$$

where C_p is capacitance and C_o is capacitor of vacuum.

The dielectric loss ε'' is determined by [9, 10] as follows:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \quad (2)$$

where D is dispersion factor.

The AC electrical conductivity is given by [11, 12]:

$$\sigma_{AC} = w\varepsilon''\varepsilon', \quad (3)$$

where w is angular frequency.

Absorption coefficient α was calculated by the equation [13, 14]:

$$\alpha = 2.303(A/t), \quad (4)$$

where A is absorbance and t is sample thickness.

The energy gap is calculated by means of the equation [15]:

$$Ah\nu = B(h\nu - E_g)^r, \quad (5)$$

where B is constant, $h\nu$ is photon energy, E_g is energy gap, $r=3$ (forbidden indirect transition) or $r=2$ (allowed indirect transition).

The refractive index n is given by the relation [16]:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}, \quad (6)$$

where R is reflectance.

The extinction coefficient k is given by [17]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}, \quad (7)$$

where λ is photon wavelength. The parts of dielectric constant, real ε_1 and imaginary ε_2 , are determined by [18] as follow:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (8)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (9)$$

The optical conductivity (σ_{op}) can be determined by [19]:

$$\sigma_{op} = \frac{\alpha n c}{4\pi}. \quad (10)$$

3. MATERIALS AND METHODS

Polyvinyl alcohol (PVA)–polyvinyl pyrrolidone (PVP)–copper oxide (CuO) nanocomposites were prepared by using casting method. The PVA + PVP was synthesized by dissolving 0.5 gm of PVP and PVA in the distilled water (20 ml) with ratio PVA (77 wt.%):PVP (23 wt.%). The copper oxide was added to PVA–PVP blend with various ratios: 1.5, 3, and 4.5 wt.%. The dielectric characteristics measured by LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The optical characteristics tested in range of wavelength 220–820 nm by spectrophotometer (UV/1800/Shimadzu). The piezoelectric application of PVA–PVP–CuO nanocomposites was tested by measuring the parallel capacitance (C_p) and dispersion factor (D) between two electrodes on the top and bottom of the nanocomposites films with dif-

ferent pressures range 80–200 bar.

4. RESULTS AND DISCUSSION

FTIR tests of PVA/PVP/CuO samples are shown in Fig. 1. FTIR shows the nanocomposites interactions. It explains bands around 3257 cm^{-1} and 3274 cm^{-1} related to OH group. The bands at around 1290 cm^{-1} are due to the C–O–C bonds. Peaks at around 1652 cm^{-1} are related to C=O groups. Peaks at around 1420 cm^{-1} are due to the C–O groups. The CuO nanoparticles are produced changes in PVA–PVP-blend spectral characteristics including change in the intensities and shift in some bonds. The FTIR showed that there are no interactions between PVA/PVP blend and CuO NPs [20].

Figures 2 and 3 show the variation of dielectric constant and dielectric loss of PVA–PVP–CuO-nanocomposites' films with frequency.

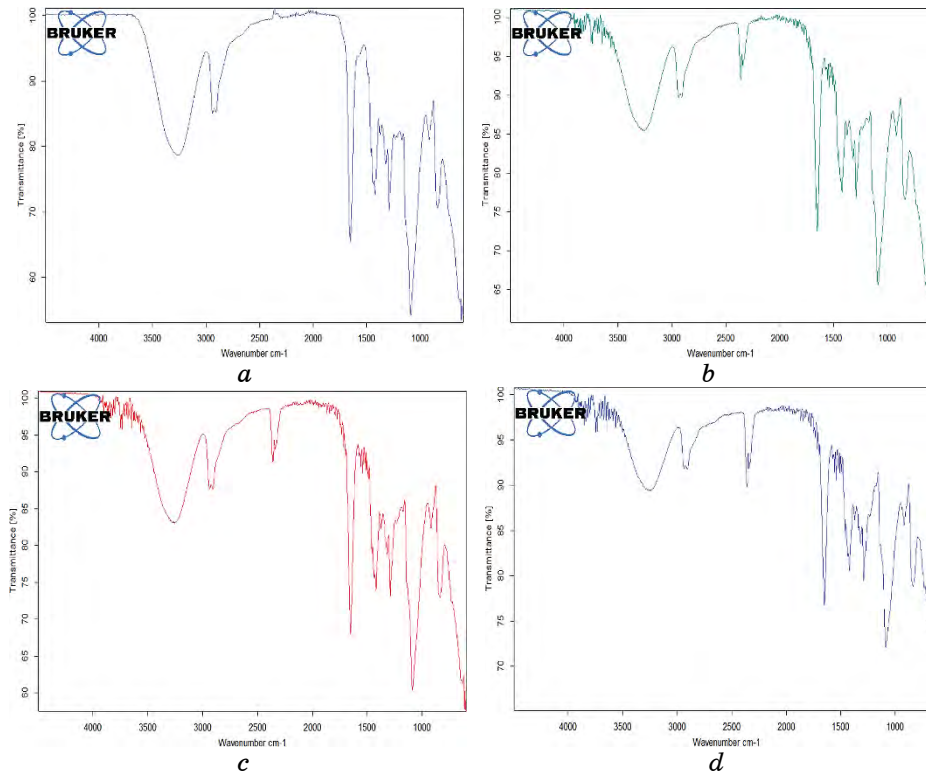


Fig. 1. FTIR spectra of PVA–PVP–CuO nanocomposites: *a*—PVA–PVP blend; *b*—1.5 wt.% CuO NPs; *c*—3 wt. CuO NPs; *d*—4.5 wt.% CuO NPs.

The plots of both ϵ' and ϵ'' are slowly reduce with the rise of the frequency and it reaches to constant values at high frequencies. This performance is related to high charge-accumulation contribution at the samples. Usually, the ϵ' and ϵ'' values are high at low frequencies and reducing with the rise of frequencies ascribed to effects of polarization. Moreover, there are three areas shown in the performance of ϵ' and ϵ'' over the frequency. At low frequency, the ϵ' and ϵ'' values reduce related to the interfacial polarization influence contribution in dielectric permittivity. While at intermediate

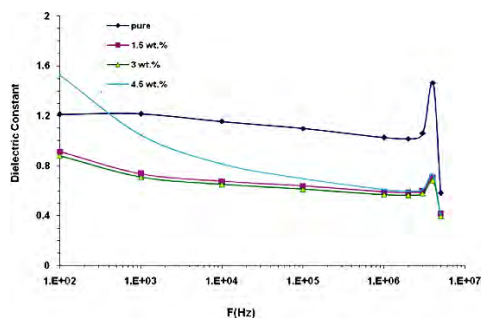


Fig. 2. Variation of ϵ' for PVA/PVP/CuO films with frequency.

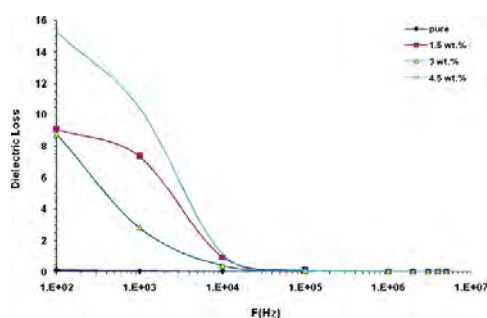


Fig. 3. Variation of ϵ'' of PVA/PVP/CuO films with frequency.

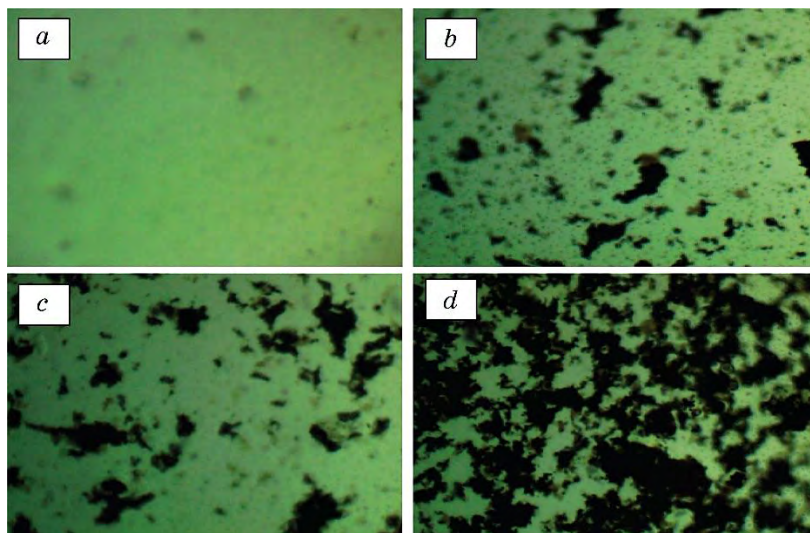


Fig. 4. Photomicrographs ($\times 10$) for PVA-PVP-CuO nanocomposites: *a*—PVA-PVP blend; *b*—1.5 wt.% CuO NPs; *c*—3 wt. CuO NPs; *d*—4.5 wt.% CuO NPs.

frequencies, the dielectric dispersion is related to the dipolar polarization. The non-linearity performance of ϵ' and ϵ'' is reduced with the rise of frequency.

The ϵ' and ϵ'' are raising with a rise in CuO NPs ratio which due to rise of the density of charge carrier in polymer matrix, as shown in Fig. 4. Figure 4 explains that the CuO NPs are distributed at lower ratios as clusters. When raising the ratios of CuO, the CuO particles form a network inside the PVA/PVP blend [21]. The source of the dielectric constant and loss enhancement is the electrical contacts generated from the copper oxide networks [22–24].

Figure 5 represents the AC electrical conductivity variation of PVA–PVP–CuO with frequency. From Figure 5, the conductivity rises with rise in frequency and CuO NPs. The enhancement of electrical conductivity with rising frequency indicates the charge carriers presence transported by hopping through defect sites along the polymeric chain [25]. The increase in conductivity with rising of CuO NPs ratios can be related to raise the charge carriers in (PVA–PVP) blend [26].

Figure 6 explains the absorbance of PVA–PVP–CuO nanocomposites with wavelength of photons. The absorbance of PVA–PVP blend rise with rise in CuO NPs ratios, which is attributed to increase in the charges' carriers numbers [27–34].

Figure 7 shows the absorption coefficient with energy of photon of PVA–PVP–CuO nanocomposites. The purpose of the absorption coefficient is know of electrons transition nature, when the values of α are high in high energies probable the direct transition. The results show that the α has values are less than 10^4 cm^{-1} and, accordingly, the nanocomposites have indirect energy band gap as shown in Figures 8 and 9 to allowed and forbidden indirect transitions. Figures 8 and 9 show that the energy band gap of indirect

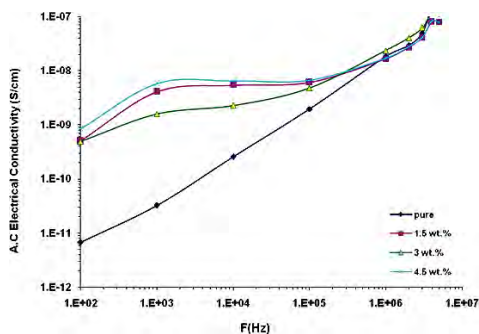


Fig. 5. Conductivity variation of PVA/PVP/CuO films with frequency.

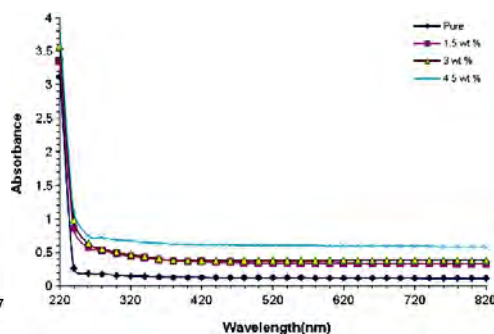


Fig. 6. Absorbance of PVA–PVP–CuO nanocomposites with photons' wavelength.

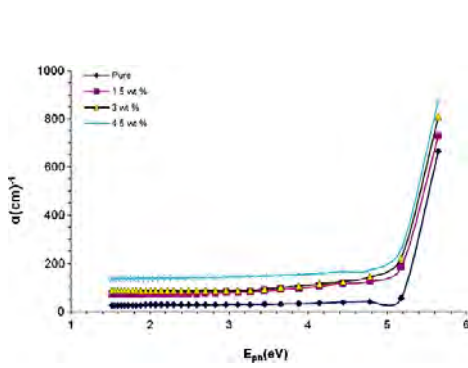


Fig. 7. Absorption coefficient and photon energy for PVA-PVP-CuO nanocomposites.

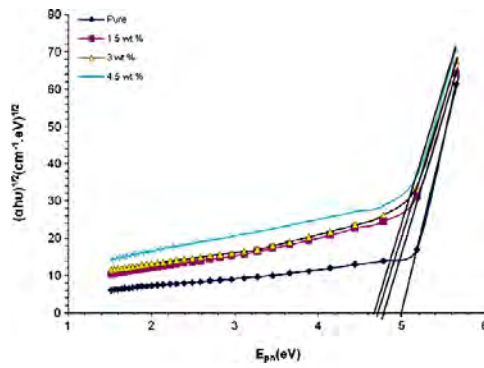


Fig. 8. Energy gap of allowed indirect transitions.

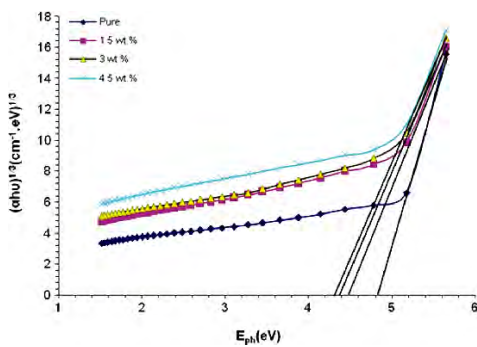


Fig. 9. Energy gap of forbidden indirect transitions.

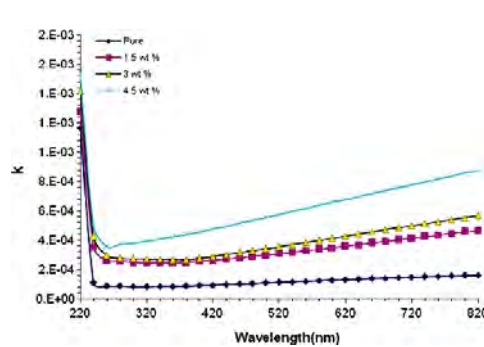


Fig. 10. Variation of k with wavelength of PVA/PVP/CuO films.

transitions is reduced with rise in CuO NPs ratios. This is related to the rise in the conduction and valence the band shift. In addition, the improvement of carrier-carrier interaction related to the high carrier concentration in conduction and valence bands causes to a decrease of the band gap. Besides that, the unsaturated defects presence leads to a rise in the localized states density in the band gap and, then, reduces the energy gap [35].

Figures 10 and 11 explain the extinction coefficient and refractive index variation wavelength of PVA/PVP/CuO nanocomposites. From these figures, the extinction coefficient and refractive index of PVA-PVP blend rise with rise in CuO NPs ratios. The increase in k and n attributed to raise the absorption coefficient and density of PVA-PVP blend [36].

The variations of (real and imaginary) parts for dielectric con-

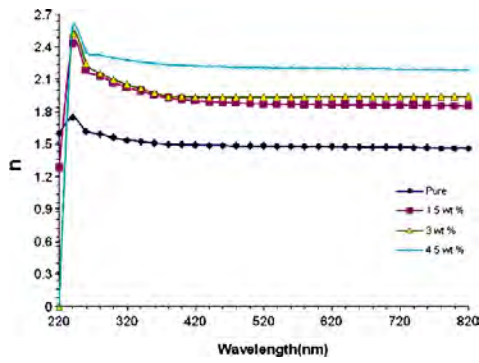


Fig. 11. Variation of n with wavelength of PVA/PVP/CuO films.

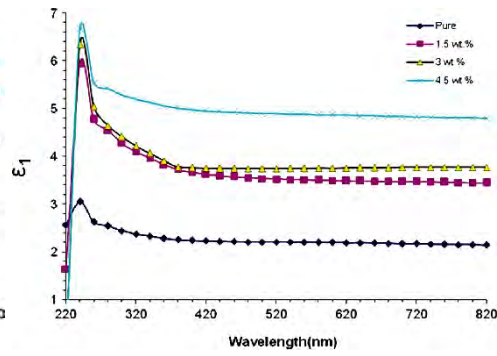


Fig. 12. Variation of ϵ_1 with wavelength.

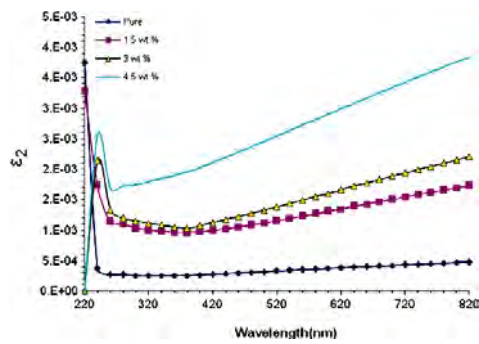


Fig. 13. Variation of ϵ_2 with wavelength.

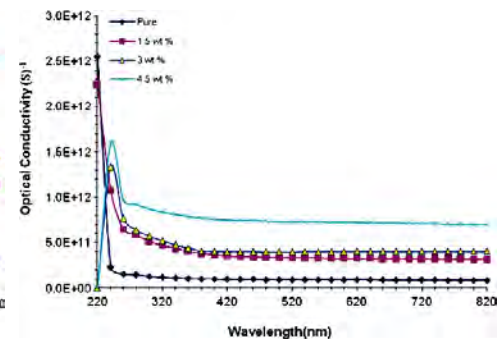


Fig. 14. Variation of optical conductivity of PVA/PVP blend and CuO nanoparticles with wavelength.

stant with wavelength are shown in Figures 12 and 13, respectively. The ϵ_1 variation mostly depends on n^2 , as the k^2 values are small in comparison with n^2 values, while the ϵ_2 generally depends on the k values [37].

The optical conductivity variation of PVA/PVP blend and CuO nanoparticles doped PVA/PVP blend with wavelength is shown in Fig. 14. It demonstrates a rising in optical conductivity with raising the doping ratios and rise in photon energy. This behaviour related to the rise in CuO NPs rise the electron transitions' contribution between the conduction and valence bands because of raise the localized stages density in an energy gap, which causes the energy gap reduction and raise the absorption [38–44].

Figure 15 shows the variation of parallel capacitance with pressure. The capacitance increases with increase in pressure due to the crystal consists of several interlocking domains, which include neg-

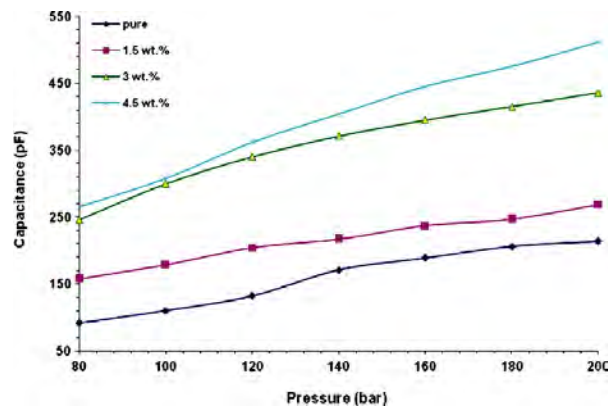


Fig. 15. Variation of parallel capacitance with pressure.

ative and positive charges. These domains are symmetrical within the crystal, with the result that the crystal has a net charge of zero. When a stress is applied to the crystal, this symmetry is broken, and, in order to restore the symmetry, these domains realign themselves, and, through the realignment, generate a current, and the capacitance will be increased [45].

5. CONCLUSION

The dielectric parameters of PVA/PVP blend rise with the rise in CuO NPs ratios. The dielectric parameters changed with the rise in frequency. Optical characteristics are enhanced with rise in CuO NPs ratios. The pressure sensors results indicated that the PVA–PVP–CuO nanocomposites include highly sensitivity with the rise in pressure.

REFERENCES

1. E. A. El-sayd, A. A. Ibrahim, and R. M. Ahmed, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, **52**, No. 1: 22 (2019).
2. C. Tyagi and A. Devi, *J. of Adv. Dielectrics*, **8**, No. 3: 1850020-1 (2018).
3. R. K. Swarnkar, S. C. Singh, and R. Gopal, *Proc. ICOP 2009—International Conference on Optics and Photonics—CSIO (30 October–1 November, 2009, Chandigarh, India)*, p. 1.
4. T. H. Tran and V. T. Nguyen, *Int. Scholarly Research Notices*, **2014**: Article ID 856592 (2014).
5. T. Siddaiah, P. Ojha, N. O. Gopal Velikanti Ramesh Kumar, and C. Ramu, *Mat. Res.*, **21**, No. 5: e20170987 (2018).
6. S. M. Ambalagi, S. Nagaraja, V. T. Manjula, S. Hogade, H. K. Inamdar, M. V. N. Ambikaprasad, and B. Sannakki, *Int. J. of Innovative Res. in Sci.*,

- Eng. and Techno.*, **5**, Iss. 2: 2033 (2016).
7. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
 8. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 8: 754 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754>
 9. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
 10. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 11: 951 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
 11. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 334 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x>
 12. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1019 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3910
 13. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: 589 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856>
 14. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 9: 2192 (2011).
 15. A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3876
 16. A. J. Kadham, D. Hassan, N. Mohammad, and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 1: 28 (2018); doi:10.11591/eei.v7i1.839
 17. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 170 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
 18. F. L. Rashid, A. Hashim, M. A. Habeeb, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 137 (2013).
 19. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
 20. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>
 21. I. S. Elashmawi and A. A. Menazea, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, No. 2: 1944 (2019).
 22. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
 23. Z. Al-Ramadhan, A. Hashim, and A. J. K. Algidsawi, *AIP Conference Proceedings*, **1400**, No. 1: (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663109>
 24. A. Y. Yassin, A. Raouf Mohamed, A. M. Abdelghany, and E. M. Abdelrazek, *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 15931 (2018).
 25. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
 26. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 27. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 107 (2019); doi:10.1007/s42341-018-0081-1
 28. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 336 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1538
 29. F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed,

- Research Journal of Applied Sciences*, **8**, Iss. 9: 439 (2013).
30. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013).
 31. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1591](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591)
 32. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1551](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551)
 33. A. Hashim and M. A. Habeeb, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
 34. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
 35. H. M. Shanshool, M. Yahaya, W. M. M. Yunus, and I. Y. Abdullah, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, **27**: 9804 (2016); [doi:10.1007/s10854-016-5046-8](https://doi.org/10.1007/s10854-016-5046-8)
 36. M. M. El-Desoky, I. M. Morad, M. H. Wasfy, and A. F. Mansour, *IOSR Journal of Applied Physics*, **9**, Iss. 5, Ver. III: 33 (2017).
 37. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1561](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1561)
 38. A. Hashim, Y. Al-Khafaji, and A. Hadi, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 530 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00145-3>
 39. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 341 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1533](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533)
 40. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 346 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1537](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537)
 41. S. Agarwal, Y. K. Saraswat, and V. K. Saraswat, *Open Physics Journal*, **3**: 63 (2016).
 42. A. K. Gupta, M. Bafna, and Y. K. Vijay, *Bull. Mater. Sci.*, **41**: 1 (2018).
 43. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 218 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z>
 44. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 206 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2>
 45. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3877](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3877)

PACS numbers: 77.22Gm, 78.30.Jw, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.33.Xj, 82.35.Np, 83.80.Tc

Molecular Processes in Electric Destruction of Nanocomposites Polyethylene + Nanoclay After Exposure to Electric Discharge and Orientation

A. R. Sadygova¹, I. I. Abbasov², E. S. Safiev², A. A. Hadiyeva¹,
Kh. O. Sadig², and V. A. Alekperov¹

¹*Institute of Physics, N.A.S. of Azerbaijan,
33, H. Javid Ave.,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan*

²*Azerbaijan State Oil and Industry University,
20, Azadlig Ave.,
AZ-1010 Baku, Azerbaijan*

It is studied the effect of electric discharge and orientation on the electric lifetime (τ) and dielectric strength (E) of the polyethylene (PE) + nanoclay (NC) nanocomposites. Changes in the structure of materials under the influence of external factors are determined by infrared spectrometry and compared with their electrical properties. After electric ageing, the rate of formation of carbonyl groups (C=O) in nanocomposites is comparatively lower than in PE. In destructive processes, NC is much more active than in stabilizing processes.

Досліджено вплив електричного розряду й орієнтації на електричний час життя (τ) й діелектричну міцність (E) нанокompозитів поліетилен (ПЕ) + наноглина (НГ). Зміни у структурі матеріалів під впливом зовнішніх чинників визначено методом інфрачервоної спектроскопії і порівняно з їхніми електричними властивостями. Після електричного старіння швидкість утворення карбонільних груп (C=O) у нанокompозитах є порівняно більшою, ніж у ПЕ. У деструктивних процесах НГ є набагато активнішою, ніж у стабілізаційних процесах.

Key words: nanocomposite, dielectric strength, lifetime, orientation, carbonyl group.

Ключові слова: нанокompозит, електрична міцність діелектрика, час життя, орієнтація, карбонільна група.

(Received 18 February, 2020; in revised form, 8 March, 2020)

1. INTRODUCTION

One of the most widely used macromolecular compounds in industry and in everyday life is PE. As an insulating material used in the cable industry and a material for the manufacture of plastic pipes, PE during operation is exposed to various external factors (mechanical load, electric field and discharges, temperature, radiation, *etc.*) and is destroyed. To weaken this process or increase the lifetime, a polymer composition is made by introducing additives with different percentages into a pure polymer. By choosing an additive and taking into account its percentage, high-quality products can be obtained from a composite material with suitable properties.

High-quality products from such composite materials during operation are exposed to the above-mentioned external factors and become unusable. Non-recyclable polymer products can lead to environmental pollution. Composite products with improved properties obtained by various methods age over time. Accordingly, the study of the destruction of polymeric materials under the influence of external factors is very important from a scientific and practical point of view. By investigating the cause of the destruction of polymeric substances, it is possible to acquire knowledge in changing their properties, decreasing the rate of destruction (ageing) or increasing the lifetime.

In the cited works [1–5], the mechanical, electrical, optical and other properties of composites were studied: PE + polypropylene (PP) fibre, PE + glass fibre, PE + diamond, PP + NC, PE + NC, *etc.* with organic and inorganic additives. Analyzing these properties, significant findings have been received on revealing the fracture mechanism of these composites. By studying changes in the structure and mechanical properties of nanocomposites under the influence of external factors, it is possible to approximate their mechanical durability in advance.

2. PRODUCING OF THE SAMPLES AND MEASUREMENT METHODS

After mechanically mixing different percentages of NC (1.0–10.0%) with PE by hot pressing (425 K, 150 MPa, 10 min), we get samples with 40–70 microns' thick. In Giannelis's experiments [6], nanocomposites were prepared in three stages (Fig. 1).

At the 1st stage (*a*), a tactoid is formed; polymer links cover clay agglomerates from the outside. At the 2nd stage (*b*), the segments of the links entering the voids between the layers contribute to the separation of the layers by 2–3 nm [7]. At the 3rd stage (*c*), the clay layers are displaced relative to each other, the layers are disordered

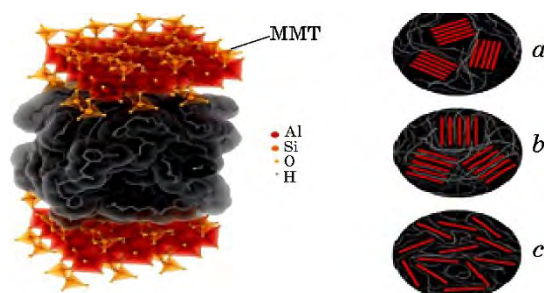


Fig. 1. Three structures of 'polymer-layered silicate' composites.

(disorientation) and complete delaminated. A uniform distribution of clay within the polymer indicates a defect-free nanocomposite structure. To elucidate the role of NC additives in changing the properties of materials preaged and exposed to electrical discharges at different time periods ($t = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15$ hours) and oriented samples, the lifetime (time-to-puncture) was measured using breakdown installation [8]. To study important structural changes in nanocomposites after exposure to electrical discharges and orientation, the optical density (D) was calculated using IR spectrometry in the frequency range of $500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ at the corresponding frequency of 1720 cm^{-1} for the carbonyl group ($\text{C}=\text{O}$), and its value was compared with the dielectric strength.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The effect of NC on the dielectric strength of PE was previously studied by us [5]. It was shown that the lifetime and dielectric strength change depending on the amount of NC. Investigating the impact of external factors on the lifetime and dielectric strength of PE-based nanocomposites and NC additives, it is possible to get some information about the mechanism of electrical breakdown (destruction) and the role of NC in this process. It is expedient, therefore, to use two differently influencing factors: 1) destabilizing (electric discharges, electric field, mechanical load, temperature, radiation, emission, *etc.*), leading to ageing and destruction; 2) stabilizing (orientation, micro- and nanoadditives, fillers, *etc.*). It is known that electrical ageing of polymers can be carried out by various methods [9, 10]. Ageing of pure polymers and nanocomposites (based on them) during operation occurs for years; therefore, accelerated ageing of materials is carried out under laboratory conditions in special installations. In our research, electric discharge was chosen as a destabilizing factor, and orientation was chosen as a

stabilizing factor.

Research objects were samples: pure PE and PE + 3% NC. To study the effect of electric discharges the samples in the above time intervals were subjected to ageing at a voltage of $U = 9 \cdot 10^3$ V. Figure 2 presents logarithmic dependence of lifetime for samples on electric field strength.

Using this graph, it is possible to construct the dependence of the dielectric strength at $\tau = 1$ sec on the time of discharge exposure (Fig. 3).

At short time of discharge exposure (1–3 hours), dielectric strength of both samples increases and a decrease in E is observed

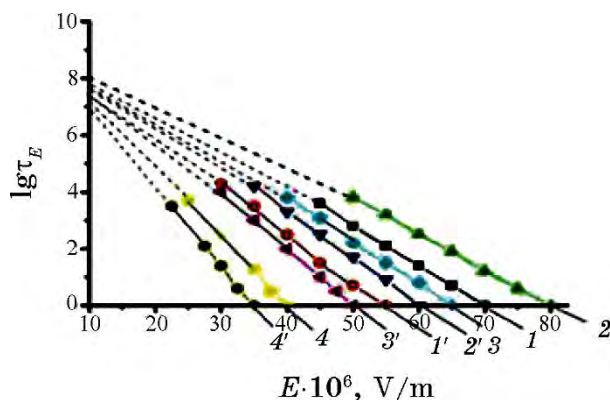


Fig. 2. Dependence $\log \tau_E = f(E)$ of PE and PE + 3.0% NC samples at various ageing times. 1, 2, 3, 4—PE; 1', 2', 3', 4'—PE + 3.0% NC (1.1'— $t = 0$; 2.2'— $t = 3$ hours; 3, 3'— $t = 5$ hours; 4, 4'— $t = 15$ hours; $T = 293$ K).

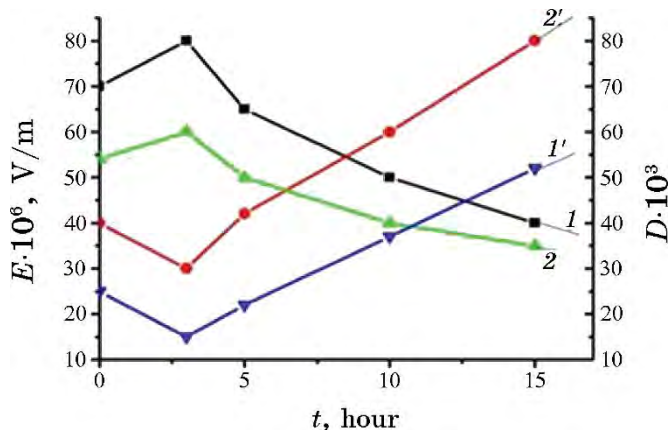


Fig. 3. Dependence of dielectric strength on time of discharge exposure. 1, 1'—pure PE; 2, 2'—PE + 3.0% NC; 1, 2— E ; 1', 2'— D .

with increasing ageing time. For the nanocomposite, the rate of decrease in E is lower than in PE. It is well known that, under the influence of electric discharges, macromolecules oxidize, wear out, amorphous regions soften (bonds are broken, microvoids and cracks are formed, *etc.*), intermolecular interactions weaken [4, 11]. NC prevents the breaking of bonds, formation of microvoids and cracks under the influence of electric discharges, and thus, prevents the appearance of carbonyl groups in the oxidation process.

The experimental results of the influence of orientation as a stabilizing factor are presented in Fig. 4. With an increase in the degree of orientation, the rate of increase in E of nanocomposite compared to pure PE is insignificant.

To explain the experimental results, changes in the structure of the samples under the influence of electric discharges and orientation were studied by IR spectroscopy. Spectrograms of both samples were recorded in the frequency range of $500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (Figs. 5 and 6).

At a frequency of 1720 cm^{-1} corresponding to the carbonyl group C=O, the intensity of the oxidation peak varies depending on the time of discharge exposure. Calculated from the spectrum, the optical density D_{1720} of the C=O group is shown in Fig. 3. At the initial time of exposure to electric discharges (1–3 hours), D_{1720} decreases; with a further increase in the exposure time, D_{1720} increases. The rate of increase in the optical density of nanocomposite in comparison with PE is low. Depending on ageing, under the influence of a certain tension, initially increasing of E and, then, its decreasing is explained as follows.

In polymers under the action of electric discharges along with oxidative-destructive processes, their macromolecules are cross-linked (net or spatial polymers constructed from long chains connected to each other in a three-dimensional grid with transverse chemical bonds). Short cross-linking time (cross-linking of polymer chains through chemical bonds) is superior to oxidative-destructive processes; therefore, there is no reduction in the dielectric strength for both samples. Accordingly, the optical thickness of the C=O groups decreases. With prolonged exposure to electric discharges, with the decay of chemical bonds, the number of C=O groups increases. For $t = 15$ hours, the value of E decreases in comparison with this parameter at $t = 0$, and for both samples, this decrease corresponds to an increase in D_{1720} . This shows that there is a correlation between dielectric strength and optical density (Fig. 3, Table).

Comparing the dielectric strength and optical strength of the samples after exposure to electric discharges, it can be noted that NC slowing down the oxidation process plays the role of an antioxi-

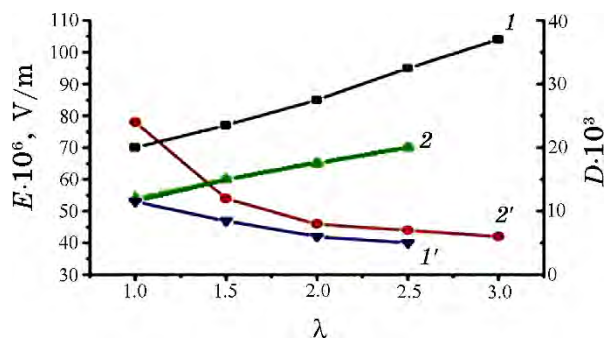


Fig. 4. The dependence of dielectric strength on the degree of orientation: 1, 1'—pure PE; 2, 2'—PE + 3.0% NC; 1, 2— E ; 1', 2'— D .

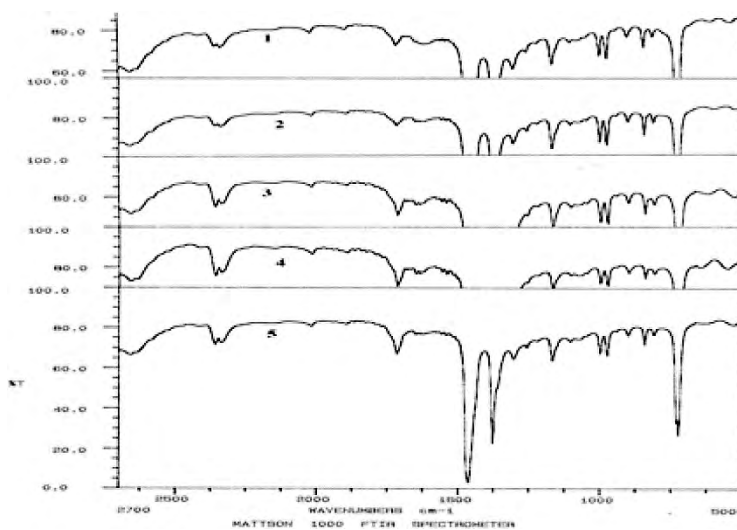


Fig. 5. IR spectra of PE: 1— $t = 0$; 2— $t = 3$ hours; 3— $t = 5$ hours; 4— $t = 10$ hours; 5— $t = 15$ hours ($U = 9 \cdot 10^3$ V).

dant; for $t = 15$ hours, the decrease in E for the nanocomposite and PE is 35% and 43%, respectively, and the increase in D_{1720} for both samples is 50%.

It is clear from the Fig. 4 and Table that, after exposure to the stabilizing factor for both samples, an increase in E corresponds to a decrease in D_{1720} . The values of E for the nanocomposite and PE before and after orientation are given in Table. It can be seen that, depending on the degree of orientation, the value of E in pure PE is higher compared to the nanocomposite. The role of the additive in these processes is different (destructive and stabilizing ones). The

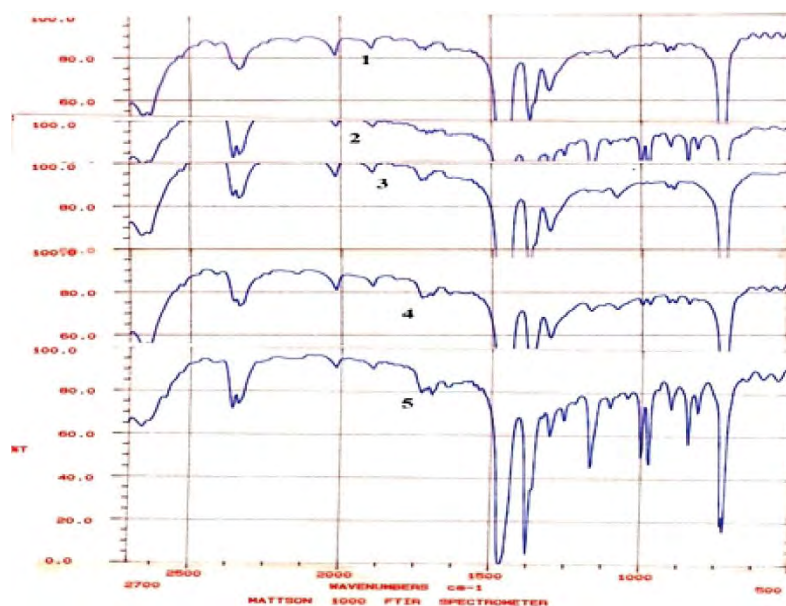


Fig. 6. IR spectra of PE + 3.0% NC nanocomposite: 1— $t = 0$; 2— $t = 3$ hours; 3— $t = 5$ hours; 4— $t = 10$ hours; 5— $t = 15$ hours ($U = 9 \cdot 10^3$ V).

TABLE.

Samples	$E, \times 10^6$ V/m		$\Delta E, \%$ decrease	$E, \times 10^6$ V/m		$\Delta E, \%$ increase
	nonaged $U = 0,$ $t = 0$	aged $U = 9$ kV, $t = 15$ hours		nonoriented	oriented $\lambda = 2.5$	
PE	70	40	43	70	95	36
PE + 3% NC	54	35	35	54	67	25

influence of NC on destructive processes is much greater than on stabilizing ones.

A number of studies [11–13] have shown the influence of supramolecular structure on dielectric strength of polymer dielectrics. Orientation drawing is one of the main physical methods for changing the supramolecular structure of polymers and, as a result, the effect on their most important operational properties, including the dielectric strength of polymers.

Thus, despite the fact that the nanoclay introduced into the polymer in some cases affects the supramolecular structure, the orientation process prevails in this case. Based on experimental data, we can conclude that nanoclay plays an active role only in processes where destructive processes prevail.

4. CONCLUSIONS

Summarizing the findings on the effects of electric ageing and the orientation drawing on the dielectric strength of PE and PE + 3.0% NC, it can be concluded that introduction of nanoclay, preventing destructive processes, has a stabilizing (reinforcing structure) effect, thereby making it possible to obtain polyethylene films with more stable electrical and mechanical properties.

REFERENCES

1. Y. L. Ozcanlı, F. S. Boydag, V. A. Alekperov, I. Hikmet, and M. Canturk, *Mod. Phys. Lett. B*, **21**, No. 21: 1415 (2007); <https://doi.org/10.1142/S0217984907013663>
2. A. Akinçi, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **29**, No. 7: 957 (2010); <https://doi.org/10.1177/0731684408101426>
3. M. A. Ramazanov, S. A. Abasov, R. L. Mamedova, and A. A. Resulova, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, **47**, No. 6: 481 (2011); <https://doi.org/10.3103/S1068375511060160>
4. Y. Ozcanlı, M. Beken, F. Kosovali Cavus, A. A. Hadiyeva, A. R. Sadigova, and V. A. Alekperov, *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **12**: No. 4: 316 (2017); <https://doi.org/10.1166/jno.2017.2017>
5. A. R. Sadygova, I. I. Abbasov, E. S. Safiev, P. B. Asilbeyli, and V. A. Alekperov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 1: 155 (2019) (in Russian); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.01.155>, https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2019/1/nano_vol17_iss1_p0155p0165_2019.pdf
6. R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**: 29 (1996).
7. H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer*, **42**, No. 23: 9513 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00473-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00473-6)
8. F. Ş. Boydağ, Y. L. Özcanlı, V. A. Alekperov, and I. Hikmet, *Compos. Part B*, **37**, Nos. 2–3: 249 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2005.05.014>
9. C. Yumusak and V. Alekberov, *Fibers Polym.*, **9**, No. 1: 15 (2008); <https://doi.org/10.1007/s12221-008-0003-7>
10. G. B. Abdullayev, S. A. Abasov, Ya. G. Ragimov, and V. A. Alekperov, *Dokl. Akad. Nauk AzSSR*, **44**, No. 1: 56 (1983) (in Russian).
11. A. R. Sadygova, A. A. Khadiyeva, V. A. Alekperov, and M. A. Ramazanov, *Azerb. J. Phys.*, **24**, No. 4: 14 (2018) (in Azerbaijani).
12. *Ehlektricheskie Svoistva Polimerov* [Electrical Properties of Polymers] (Ed. B. Sazhina) (Leningrad: Khimiya: 1986) (in Russian).
13. A. M. Magerramov, *Strukturnoye i Radiatsionnoye Modifitsirovanie Ehlektricheskikh, P'iezoehlektricheskikh Svoistv Polimernykh Kompozitov* [Structural and Radiation Modification of Electret, Piezoelectric Properties of Polymer Composites] (Baku: Elm: 2001) (in Russian).

PACS numbers: 68.37.Lp, 75.75.Cd, 77.22.Ch, 77.84.Lf, 81.07.Pr, 81.70.Pg, 82.35.Np

Electrophysical Properties of Polymeric Nanocomposites Based on Barium Ferrites Modified by Copper Iodide

R. V. Mazurenko, S. L. Prokopenko, M. V. Abramov, G. M. Gunja, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

Barium ferrites modified with copper iodide were synthesized by the sol-gel-autocombustion method. The sizes of barium-ferrite crystallites for all samples were of 20–50 nm. The magnetic and electrophysical properties of CuI/ferrite-filled polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) composites are investigated in the microwave range at ambient temperature. As shown, the introduction of CuI/ferrite composites into PCTFE leads to an increase of the values of the complex dielectric permittivity magnitude by 2–5 times in comparison with the system containing the unmodified component.

Ферити барію, модифіковані йодидом міді, були синтезовані методом золь-гель-автогоріння. Розміри кристалітів феритів барію для всіх зразків становили 20–50 нм. Магнетні й електрофізичні властивості композиційних матеріалів з поліхлортрифторетиленом (ПХТФЕ), наповнених CuI/ферит, досліджували в мікрохвильовому діапазоні за температури навколишнього середовища. Показано, що введення композитів CuI/ферит у ПХТФЕ приводить до збільшення значень комплексної діелектричної проникності в 2–5 разів у порівнянні з системою із немодифікованим компонентом.

Key words: compositional material, disperse filler, interfacial interaction, barium hexaferrite, nanosize copper iodide.

Ключові слова: композиційний матеріал, дисперсні наповнювачі, міжфазна взаємодія, гексаферит барію, нанорозмірний йодид міді.

(Received 3 April, 2020)

1. INTRODUCTION

Electromagnetic field (EMF) shielding is an actual task of health

protection, information security, electromagnetic compatibility and electromagnetic ecology of residential buildings [1]. The complex mechanism of propagation and absorption of electromagnetic radiation as well as the technological complexities of the synthesis of materials with predetermined electromagnetic properties in a wide range of frequencies are the reasons for the creation of new nanomaterials [2]. Since the ability of materials to absorb electromagnetic radiation is determined by their electrical and magnetic properties, which include specific electrical conductivity, dielectric and magnetic permeability, high dielectric and magnetic losses are important for such materials [3].

Therefore, to effective absorption of the electromagnetic wave, the creation of composite materials is required. The necessary absorption of composite materials can be obtained by changing the ratio of components with dielectric and magnetic properties. By using magnetic, dielectric, and conducting materials in the preparation of nanocomposite absorbing materials, it can be expected to obtain a powerful absorber with the contribution of various materials with various absorbing mechanism. The incorporation of conventional inorganics or non-magnetic materials and their using in the formulation of absorbing coatings has led to better absorption characteristics against to the individual components due to their interactions and synergetic effects [4]. The use of ferrite fillers ($M\text{Fe}_2\text{O}_4$, $M = \text{Ni-Zn}$, Mg-Zn , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.) in composite materials is promising due to their high value of saturation magnetization and magnetic losses including hysteresis loss and eddy current loss [5]. In addition, the hexaferrite barium ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) features a moderate saturation magnetization, low toxicity, high mechanical hardness, excellent chemical stability [6, 7]. The dielectric permittivity in ferrites may arise from the nanoparticle modification with copper iodide. Copper iodide has attracted particular interest owing to several factors such as the high conductivity, negative spin orbit, diamagnetic behaviour, high and stable permittivity values [8]. Composites, in which ferrites are embedded into a polymer matrix, act as better EM absorbers than simple bulk ferrites. Furthermore, polymer matrix of PCTFE is flexibility, resistance to mechanical and chemical effects.

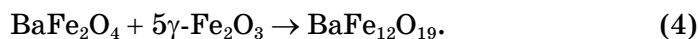
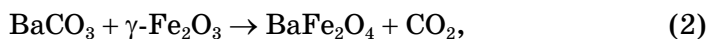
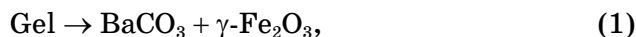
The aim of the research was to develop and synthesize the polymer-filled systems based on the PCTFE and surface-modified ferrites by copper iodide in order to study their electrophysical and magnetic properties as potential EMR-shielding materials.

2. EXPERIMENTAL PART

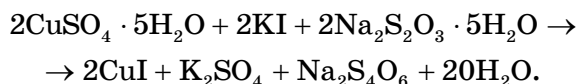
The CuI/barium ferrite nanocomposites were synthesized *via* the

sol-gel-autocombustion method to create the newest nanomaterials that effectively interact with electromagnetic radiation. All the chemical reagents were pure grade and used without any purification.

The stoichiometric amounts of iron nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, barium nitrate $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ were dissolved in distilled water. Then, appropriate amount of citric acid was added to nitrate solution with continuous stirring with a magnetic agitator. The molar ratio of nitrates to citric acid was 1:1. The pH was adjusted to 7.0 by 1.0 M solution of NH_4OH . The reaction mixture then was stirred continuously at 100°C until partial solvent evaporation and transformation into a viscous gel. The gel was combusted in a self-propagation manner until all gel was completely burnt and converted to a powder form. Finally, after the reaction, high-dispersion powders (barium ferrite precursor-BFP) were calcined at 850°C in air for 5 h (see Eqs. (1)–(4)) [9, 10]:



Chemical modification of surface of the as-synthesized ferrite (BFP and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) by copper iodide was carried out *via* the coprecipitation of CuI from aqueous solutions of CuSO_4 , KI and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in the presence of barium ferrite, accordingly to the procedure described elsewhere [11] (the concentration of copper iodide on a surface of ferrite was 0.32 and 0.38 volume fractions):



Polymer-filled composites were prepared by mechanical milling of the polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) powder with modified ferrites (CuI/BFP , $\text{CuI/BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) until homogeneous mixture, which thereafter was compressed at the polymer-melt temperature of 513 K and a pressure of 2 MPa.

The real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of the complex permittivity of composites at microwave frequencies (9 GHz) were measured using the interferometer (RFK 2-18, USSR) for measuring the phase difference and the standing wave meter (R2-60, USSR) by an electrodeless method [12]. The samples of the composites had a rectangular shape of 10×23 mm with a thickness of 2 mm.

Crystalline structure was determined using the x-ray analysis (DRON-4-07, Lomo, USSR) in emission of the cobalt cathode with nickel filter in the Bragg–Brentano geometry. Crystallite sizes were determined from the width of the most intense line in x-ray spectra according to the Scherrer equation [13]:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta, \quad (5)$$

where k is a constant assumed to be equal to 0.9, λ is the CoK_α wavelength (0.1789 nm), θ is the Bragg angle, and β is the full width at half maximum of the x-ray diffraction peaks [14, 15].

Additional information about the microscopic structure of composites was obtained from transmission electron microscope (TEM) images (JEOL-1230).

Hysteresis curves of the magnetic moment for synthesized materials were recorded at room temperature by means of sample vibration magnetometer [16]. To exclude interaction between particles of the dry and highly dispersed particles under this investigation, samples were dispersed in paraffin at a volume concentration of $\cong 0.03$. For measurements, a cylindrical glass cuvette with an inner diameter of 2.5 mm and a height of 20 mm was used. The measurement setup and technique were described previously [17].

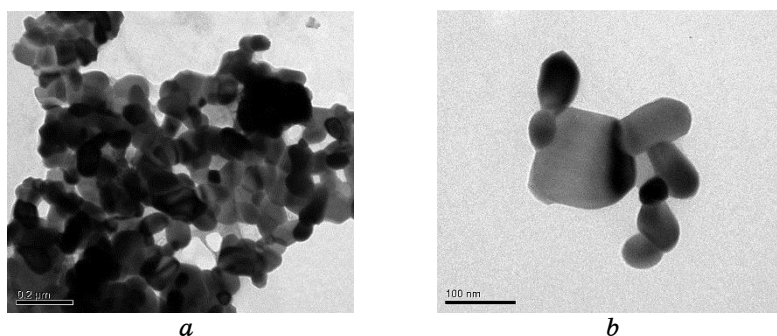


Fig. 1. TEM images of synthesized ferrite: a, b — $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

TABLE 1. Statistical characteristics of nanoparticle ensembles obtained for $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Sample	D_m , nm	σ , nm	$(\ln D)_m$	$\sigma_{\ln D}$	N
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	67.16	46.1832	4.01	0.6671	132

Note: D_m —the mean diameter; σ —mean root square deviation of particle diameter; $(\ln D)_m$ —the mean logarithm diameter; $\sigma_{\ln D}$ —mean root square deviation of logarithm diameter; N —number of particles in the ensemble.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Transmission electron microscopy was used to determine the size and shape of the as-synthesized nanoparticles of barium ferrite (Fig. 1). As shown in Fig. 1, *a*, *b*, the average size nanoparticles of barium ferrite are of 20–50 nm. All the TEM images show moderately agglomerated and individual particles.

Statistical analysis of initial ferrites was performed by random sampling of more than 50 particles using the TEM image. The mean diameters of synthesized nanoparticles, their mean root square deviation, and the number of particles in the studied ensembles of the synthesized ferrites derivatives were calculated (Table 1).

The probability density curve of the lognormal distribution of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles in diameter is a better approximation to the experimental histogram of relative frequencies than the probability density curve of the normal distribution of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles in diameter (Fig. 2).

Lognormal distribution of nanoparticles is realized with a parallel mechanism of particle growth: atom–atom, dimer–dimer, tetramer–tetramer, octamer–octamer, *etc.* In this case, the number of atoms in the particle is described by the sum of geometric progression. In a random process and parallel growth mechanism, the nanoparticles are lognormally distributed [18].

Crystalline structure of the as-synthesized ferrites and their CuI modified derivatives were studied with x-ray analysis (Fig. 3). Diffractograms of BPS (curve 1) indicate the samples had cubic Fe_3O_4 phase (JCPDS 88-315) and BaCO_3 orthorhombic phase (JCPDS 71-2394). The formation of the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase (JCPDS 84-0757) was observed in the case of annealed samples (curve 3). Diffraction patterns of ferrites modified by copper iodide (curve 2, 4), contains all reflections corresponding to ferrites and planes that refer to the presence of the copper iodide cubic phase (JCPDS 83-1105) and hexagonal phase CuI. Additional diffraction peak at $2\Theta = 38.51^\circ$ observed in Fig. 3 was identified as hexagonal phase of Fe_2O_3 (JCPDS 33-664), which probably arises due to the calcination of the ferrite sample in air at high temperature.

An average crystallite size of copper iodide for all samples is of about 25 nm. The crystallites' size of the synthesized BFP and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ samples is $\cong 50$ nm.

The results of thermogravimetric analysis of the synthesized ferrite samples are presented in Fig. 4. The process of thermal decomposition of samples consists of three stages. The first stage is observed in the temperature range from 50 to 200°C with a slight weight loss (up to 2%), which may correspond to the evaporation of adsorbed water (curve 1). The second stage, from 200 to 800°C, re-

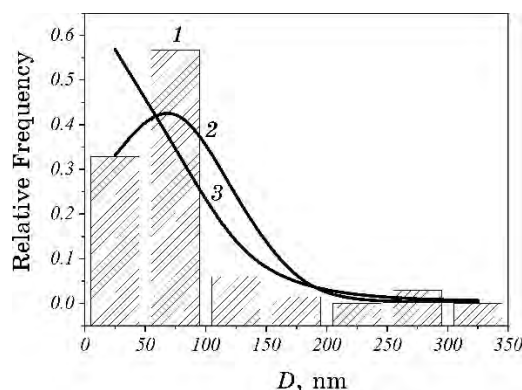


Fig. 2. Experimental histogram of relative frequencies (1), the probability density of the lognormal (2) and normal (3) distributions of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticle diameters.

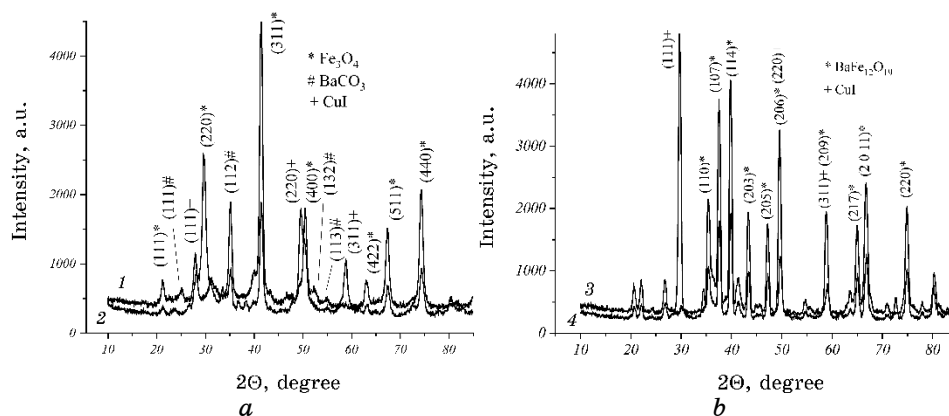


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of nanocomposites: 1—BFP; 2— $0.32\text{CuI}/\text{BFP}$; 3— $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; 4— $0.32\text{CuI}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

lates to the decomposition of BaCO_3 with the formation of monoferrite first and subsequently barium hexaferrite [19]. Mass loss at temperatures above 800°C is not observed. This indicates the completion of thermal decomposition and the final formation of the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase.

Optimum concentrations of the copper iodide ($0.32 < \phi < 0.38$), at which the maximum values of the complex permittivity and electrical conductivity in CuI/BFP and $\text{CuI}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ systems, were determined experimentally.

Under introduction of CuI/BFP and $\text{CuI}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ into the PCTFE, the values of ε' , ε'' and σ depend nonlinearly on the volume

content of copper iodide. The observed concentration dependences are probably related to change in sizes of the copper-iodide particles or structure of their clusters on the surface of ferrite.

Chemical modification of surface of the ferrite by copper iodide leads to an increase in ε' and ε'' in the microwave range of polymer composites (CuI/BFP-PCTFE, CuI/BaFe₁₂O₁₉-PCTFE) with respect to the system, which does not contain modified components (CuI-PCTFE) (Fig. 5). This effect is because ferrite particles modified by copper iodide are forming more branched clusters in polymer matrix at lower concentrations, as well as the influence of the polymer

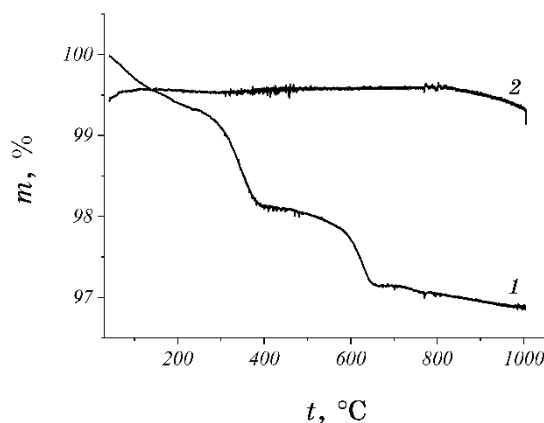


Fig. 4. Derivatives of synthesized ferrites: 1—BFP; 2—BaFe₁₂O₁₉.

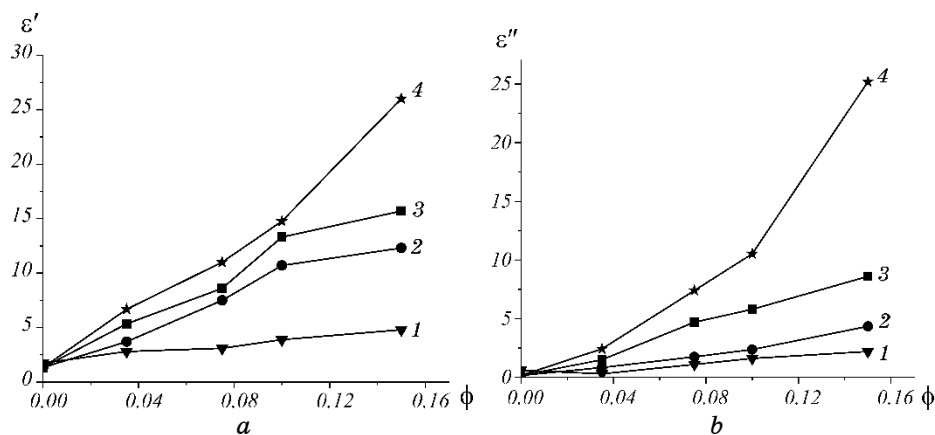


Fig. 5. Dependences of the ε' (a) and ε'' (b) at 9 GHz of the copper iodide volume fractions (ϕ) in polymer composite systems: 1—CuI-PCTFE; 2—0.32CuI/BaFe₁₂O₁₉-PCTFE; 3—0.32CuI/BFP-PCTFE; 4—0.38CuI/BaFe₁₂O₁₉-PCTFE.

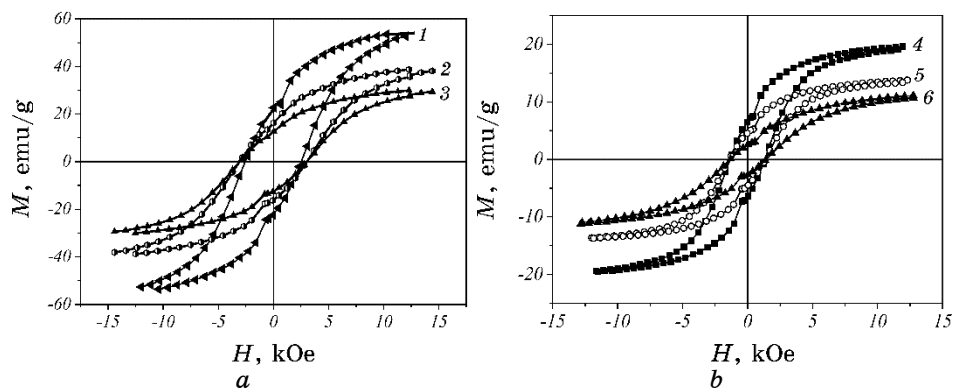


Fig. 6. Hysteresis loops for synthesized ferrites' samples and modified one with different content of the copper iodide: 1— $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 2— $0.32\text{CuI}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; 3— $0.38\text{CuI}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; 4—BFP; 5— $0.32\text{CuI}/\text{BFP}$; 6— $0.38\text{CuI}/\text{BFP}$.

boundary layers on the electrophysical properties of the obtained composites.

In the case of $0.32\text{CuI}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ composites, the value of the complex permittivity and electrical conductivity is lower than for a system with $0.32\text{CuI}/\text{BFP-PCTFE}$. Upon annealing of BFP, the formation of an ordered structure of barium hexaferrite occurs and, as a result, the defective structure of the ferrite surface decreases. This leads to an increase in the size of crystallites of copper iodide on the surface of the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and, possibly, to an increase in the size of agglomerates of copper iodide during the modification of barium ferrite.

The magnetization hysteresis loops recorded at room temperature for synthesized ferrites and their modified derivatives are shown in Fig. 6.

With an increase of the CuI concentration, the specific saturation magnetization of CuI/BFP and CuI/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ samples decreases monotonically from 21.4 to 10.4 $\text{G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ and from 54.6 to 29.5 $\text{G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$, respectively (Fig. 6). At the same time, an increase in coercive force of CuI/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ has monotonic character, whereas the same for CuI/BFP is nonmonotonic. Magnetic characteristics for all the samples are listed in Table 2. Obtained specific saturation magnetization of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ is 54.6 $\text{G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$, which is significantly lower than the calculated one for a bulk ferrite particle (67.7 $\text{G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$). A decrease in the magnetization of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles with a decrease in their size is probably caused by incomplete coordination of atoms on the particle surface, which leads to a noncollinearity spin configuration and causes disorientation of the surface

TABLE 2. Magnetic characteristics of synthesized ferrites and their derivatives.

Sample composition*	H_c , Oe	$M_{10\text{ kOe}}$, G·cm ³ /g	M_s , G·cm ³ /g	M_r , G·cm ³ /g	M_r/M_s	C_v (CuI)
BaFe ₁₂ O ₁₉	2.54	53.1	54.6	22.3	0.40	0
0.32CuI/BaFe ₁₂ O ₁₉	3.05	37.6	38.6	15.9	0.41	0.29
0.38CuI/BaFe ₁₂ O ₁₉	3.04	28.7	29.5	12.1	0.40	0.43
BFP	1.24	26.7	21.4	11.3	0.52	0
0.32CuI/BFP	1.83	14.8	15.2	5.22	0.34	0.29
0.38CuI/BFP	1.63	10.1	10.4	2.48	0.23	0.41

Note: H_c —coercive force; $M_{10\text{ kOe}}$ —specific magnetization; M_s —specific saturation magnetization; M_r —residual specific magnetization; M_r/M_s —relative residual specific magnetization; *—with α -Fe₂O₃ on the surface of ferrite particles [22].

spin tilt and, due to thermal fluctuations of magnetic moments, significantly reduces the total magnetic moment for a given magnetic field [20, 21].

With an increase in the CuI concentration of the ferrite surface, the values of the residual magnetization decrease and the coercive force of the composites increases. It is known that the experimental values of the coercive force (H_c) of ensembles of monodisperse single-domain magnetite particles with a diameter of 30–50 nm are of 350–450 Oe. The critical diameter of a single-domain magnetite particle is of $\cong 50$ nm. The theoretical value of H_c of a single-domain particle Fe₃O₄ is $2|K_1|/M_s \cong 454$ Oe, where K_1 is the first anisotropy constant ($1.07 \cdot 10^5$ erg·cm⁻³), $4\pi M_s$ is the saturation induction of 6000 Gs at 300 K. The theoretical value of the H_c ensemble of statistically oriented single domain BaFe₁₂O₁₉ crystallites is $0.96|K_1|/M_s \cong 8$ kOe, where $K_1 = 3.3 \cdot 10^6$ erg·cm⁻³, $4\pi M_s = 4775$ Gs at 300 K. Samples of BaFe₁₂O₁₉ have higher H_c in comparison with samples barium-ferrite precursor, which includes Fe₃O₄.

4. CONCLUSIONS

Barium hexaferrite with average nanoparticles size of about 20–50 nm was synthesized by means of the sol–gel-autocombustion process.

The values of ε' , ε'' in the microwave range nonlinearly depend on the concentration of CuI for modified ferrites (BaFe₁₂O₁₉, BFP) and reaches a maximum value at 0.38 volume fractions.

An introduction of the CuI/BaFe₁₂O₁₉ and CuI/BFP in polychlorotrifluoroethylene leads to an increase in the electrophysical parameters in all concentration range at room temperature.

REFERENCES

1. S. Cucurachi, W. L. M. Tamis, M. G. Vijver, W. J. G. M. Peijnenburg, J. F. B. Bolte, and G. R. de Snoo, *Environment International*, **51**: 116 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.10.009>
2. M. Green and X. Chen, *Journal of Materiomics*, **5**, Iss. 4: 503 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>
3. *Electromagnetic Fields and Waves* (Eds. Kim Ho Yeap and K. Hirasawa); <https://doi.org/10.5772/intechopen.77420>
4. V. Shukla, *Nanoscale Adv.*, **1**: 1640 (2019); <https://doi.org/10.1039/C9NA00108E>
5. C. Hu, Z. Gao, and X. Yang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**: L70 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.12.006>
6. M. H. Makled, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, M. K. El-Mansy, and K. Morii, *Journal of Materials Processing Technology*, **160**: 229 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.06.013>
7. G. Mu, N. Chen, X. Pan, H. Shen, and M. Gu, *Materials Letters*, **62**: 840 (2008); <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.074>
8. F. Tavakoli, M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, K. Saberyan, and M. Hosseinpour-Mashkani, *Materials Research Bulletin* **49**: 14 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.037>
9. G. Mu, X. Pan, H. Shen and M. Gu, *Materials Science and Engineering A*, **445**: 563 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.078>
10. T. Zhao, W. Jin, X. Ji, H. Yan, Y. Jiang, Y. Dong, Y. Yang, A. Dang, H. Li, T. Li, S. Shang, and Z. Zhou, *Journal of Alloys and Compounds*, **712**: 59 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.070>
11. *Rukovodstvo po Neorganicheskomu Sintezu* (Ed. G. Brauer) (Moscow: Mir: 1985) (Russian translation); <https://doi.org/10.1002/maco.19620131132>
12. L. N. Ganiuk, V. D. Ignatkov, S. N. Makhno, and P. N. Soroka, *Ukr. Phys. Zhurn.*, **40**, No. 6: 627 (1995) (in Russian).
13. A. Guinier, *Rentgenografiya Kristallov* (Moscow: Gos. Izd-vo Fiz.-Mat. Lit.: 1995) (Russian translation).
14. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction* (Oxford: Oxford University Press: 1997).
15. P. Scardi, M. Leoni, and R. Delhez, *J. Appl. Crystallogr.*, **37**: 381 (2004); <https://doi.org/10.1107/S0021889804004583>
16. S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**: 548 (1959); <https://doi.org/10.1063/1.1716679>
17. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N.V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**: 275 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9>
18. A. Yu. Olenin, *Nanotechnologies in Russia*, **7**: 238 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1995078012030123>
19. S. Kumar, S. Supriya, and M. Kar, *Materials Today: Proceedings*, **4**, Iss. 4, Part E: 5517 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.007>
20. M. Drogenik, I. Ban, G. Ferk, D. Makovec, A. Znidarsic, Z. Jaglicic, and D. Lisjak, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**: 1602 (2010); <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03620.x>
21. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., and S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 394 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.394>
22. P. Sahoo, *Probability and Mathematical Statistics* (Louisville, KY, USA: Department of Mathematics, University of Louisville: 2013).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Qq, 62.23.Kn, 62.25.Mn, 68.55.jm, 81.05.Je, 81.40.Np

Дифрактометричні дослідження виробів з реакційно-зв'язаного карбіду кремнію

О. В. Андреев¹, Ю. Є. Грабовський¹, М. А. Заболотний¹,
Л. І. Асламова¹, Н. М. Білявина¹, А. Л. Майстренко², В. Г. Кулич²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2,
04074 Київ, Україна

Робота стосується визначення фізичних закономірностей взаємозв'язку між механіко-міцнісними параметрами при динамічних навантаженнях виробів з реакційно-зв'язаного карбіду кремнію (РКК) і його структурно-політипними характеристиками. При виготовленні зразків використовувалася шихта з вмістом SiC у 85–95% за наявності домішок Силіцію та Карбону. Дослідження проводилися з використанням дифрактометра ДРОН-3М і кореляційної аналізи. Було встановлено, що політип SiC 6H є базовим при створенні елементів броні з РКК. Присутність залишкових фаз Si (С-графіту) за наявності SiC 6H (SiC 6H і SiC 4H) зумовлює високі значення густини зразків. Встановлено, що розміри області когерентного розсіяння Рентгенових променів за фіксованого значення густини зразка залежать від характеру політипу кристалічної ґратниці, знаходяться в межах 400–700 Å і зростають із збільшенням густини зразка. Показано, що високі значення густини та малі величини внутрішніх мікронапружень зразків з РКК досягаються при невеликих ступенях текстурованості зразка.

The work is concerned with the determination of physical regularities of interrelation between the mechanical-strength parameters at dynamic loadings of products of reactively bound silicon carbide (BSC) and its structural-polytypic characteristics. For the fabrication of samples, it is used a charge with a content of SiC of 85–95% in the presence of impurities of silicon and carbon. The studies are performed using the DRON-3M diffractometer and correlation analysis. As found, the SiC 6H polytype is base in the fabrication of armour elements with BSC. The presence of residual Si (C-graphite) phases in the presence of SiC 6H (SiC 6H and SiC 4H) causes high values of sample density. As established, the size of

the region of coherent x-ray scattering at a fixed value of the sample density depends on the nature of the crystal-lattice polytype, is in the range of 400–700 Å, and increases with increasing sample density. As shown, high values of density and small values of internal microstresses of samples with BSC are achieved at small degrees of texturing of the sample.

Ключові слова: карбід кремнію, область когерентного відбивання Рентгенових променів, політипи кристалічної ґратниці, мікронапруження, кореляційна аналіза.

Key words: silicon carbide, x-ray coherent reflection region, crystal-lattice polytypes, microstresses, correlation analysis.

(Отримано 3 квітня 2020 р.; після доопрацювання — 6 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Постійно зростаючі вимоги до броньових конструкцій приводять до необхідності створення нових керамічних матеріалів з поліпшеними властивостями та ширшою сферою застосування. Вибір конкретних типів броньових матеріалів, їхнього розміщення у захисних модулях визначається завданнями, що стоять перед створюваним модулем (класом захисту тощо), об'єктами, на яких вони розміщуються, а також додатковими умовами при проектуванні (вимоги до маси виробу, його вартості, живучості та ін.). Це зумовлює формування конкретних переваг і недоліків у кожного з типів бронеконструкцій. Так, м'які та гнучкі захисні модулі, виготовлені з волокнистих композитів, мають невелику товщину та поверхневу густину, але не забезпечують невисокий клас динамічного захисту, перш за все, від куль з термозміцненими сталевими або твердостопними осердями. Сталеві мають значну густину, але недостатню твердість, що призводить до істотного зростання поверхневої густини бронепанелі при спробі забезпечити необхідний клас захисту. На відміну від металевих стопів, кераміка має низьку ударну в'язкість, що зумовлює крихке руйнування її при взаємодії з осердям кулі (низьку живучість).

Разом з тим, ефективний захист від засобів ураження, що характеризуються високою кінетичною енергією удару та проникною здатністю бронебійних куль із термозміцненим осердям, можливий лише при руйнуванні ударника. Розв'язання цієї проблеми потребує використання матеріалів із високими значеннями твердості й ударної в'язкості. Оскільки сталева броня істотно поступається в твердості бронебійним осердям ударників, вона не може бути основою для створення ефективного захисту. У цих умовах найперспективнішим матеріалом для створення засобів бронезахисту за класом 5–6 А (за ДСТУ В 4103-2002) або II–III

рівня за STANAG 4569 є кераміка, твердість якої значно перевищує твердість матеріалу осердя кулі. Крім того, керамічні матеріали мають у порівнянні з металевими меншу густину, що значно підвищує ергономічні та вагові характеристики бронезахисних модулів.

Сучасні елементи броньового захисту людини та легкого броньованого транспорту мають складну композитно-функціональну структуру [1]. Це положення можна проілюструвати за допомогою актуальної композитної броні, що має в своєму складі спеціалізовані керамічні елементи (пластини, шари або кулі), які подрібнюються, відхиляють, гальмують і пластично деформують осередок кулі [2]. Крім цього, наявність проміжку між елементами, що подрібнюються, відхиляють і гальмують осередок кулі, чим забезпечується можливість передавання надлишкової енергії удару від окремого керамічного елемента до сусідніх елементів, оточують його. Така дискретна броня забезпечує ефективне увібрання та розсіювання кінетичної енергії кулі. Одним з найважливіших елементів системи дискретної композитної броні є відхиляючі керамічні елементи, які подрібнюються та до якості яких стають особливо високі вимоги [3–5].

Традиційною технологією одержання керамічних виробів реакційним спіканням (РС) є спікання за високої температури попередньо відпресованих порошкових заготовок, прикладом чого, зокрема, є кераміка на основі карбіду кремнію SiC [5–8]. Реакційно-спечений SiC–Si (РС) — практично безусадковий і безпористий матеріал; його мікроструктура має дві характерні особливості — наявність міцного карбідо-кремнійового каркаса, що забезпечує високі фізико-механічні властивості матеріалу, та вільного (не зв'язаного) кремнію й вуглецю.

Проведені дослідження показали, що для кераміки на основі РС пониження зернистості вихідних порошоків SiC від 50 до 6 мкм приводить до істотного підвищення міцності при вигинанні спеченої кераміки без зміни показника твердості [9].

На захисні характеристики керамічних елементів впливає також молекулярна та супрамолекулярна структура кераміки, яка може бути як гомогенною, так і гетерогенно-кристалічною [10], що уможливорює змінювати фізико-механічні властивості виробів з керамічних матеріалів за рахунок вибору параметрів технології одержання їх, гранулометричних характеристик вихідних порошоків, способу змішування їх, методи формування та відпалювання виробів і подальшого оброблення їх. В той же час залишилося недослідженим питання про вплив структури та субструктури кристалітів на характер сил взаємодії кристалічних частинок, а, отже, на рівень балістичних властивостей керамічних елементів при динамічних навантаженнях.

Мета даних досліджень — визначення закономірностей взаємозв'язку між механічними властивостями при динамічних навантаженнях виробів з реакційно-спеченого карбіду кремнію та його структурно-політипними характеристиками.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

При виготовленні зразків використовувалася шихта з вмістом SiC у 85–95%. Серед основних домішок були присутні Силіцій і Карбон. Вміст інших елементів складав менше 0,2%. Спечені зразки мали форму паралелепіпедів із розмірами 25×25×30 мм. При виборі зразків враховувалося, що міцність виробів із SiC–Si [5, 8] в істотній мірі визначається густиною виробу. Тому для подальшого дослідження відбирали зразки з густиною (ρ) не меншою 3,05 г/см³, що уможливило визначати характеристики актуальних елементів захисних бронеелементів. Було використано зразки з такими значеннями густини (в г/см³): 3,05, 3,07, 3,10, 3,15, 3,18, 3,20. Густина зразків варіювалася за допомогою введення в структуру брикету додаткового вуглецю (дозована добавка), який зв'язував вільний кремній, утворюючи при спіканні β -SiC. Густину зразків визначали методом гідростатичного зважування відповідно до ГОСТ 20018-74: спочатку зважувався на повітрі вихідний зразок; потім зразок зважувався після процедури вошіння, що проводилася з метою заповнення поверхневих пір зразка, і нарешті в дистильованій воді з відомою власною густиною [12].

Дифрактометричні дослідження зразків проводилися з використанням дифрактометра ДРОН-3М. Дифрактограми одержували в дискретному режимі за таких параметрів сканування: кутовий інтервал $2\theta = 20\text{--}150^\circ$, крок сканування — у $0,05^\circ$, час експозиції зразка Рентгеновим опроміненням у точці при вимірі дифрактограми дорівнював 10 с. При вимірах використовувалося фільтроване CuK_α -випромінення. Дифрактограми одержували для кожного зразка від двох взаємно перпендикулярних поверхонь з метою з'ясування гомогенності фазового складу, а також наявності текстури. Для аналізу й інтерпретації одержаних рентгенівських даних було застосовано оригінальний пакет програм, який з використанням відомих алгоритмів [13] був розроблений на фізичному факультеті КНУ імені Тараса Шевченка. Цей пакет містить повний комплекс реалізації стандартних процедур Г. Рітвельда та призначений для вирішення різноманітних XRD-завдань, а саме: визначення положень піків та інтегральних інтенсивностей Бреґгових відбивань за допомогою повнопрофільної аналізи; проведення якісної та кількісної фазових аналіз з використанням даних PDF для ідентифікації фаз і методи найменших квадратів для уточнення періодів кристалічних ґратниць фазових складо-

вих; тестування запропонованих структурних моделей та уточнення параметрів кристалічної структури фаз. Більш детальну інформацію про цей пакет представлено в роботі [14].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗА

Результати досліджень наведено на рис. 1 і рис. 2, де представ-

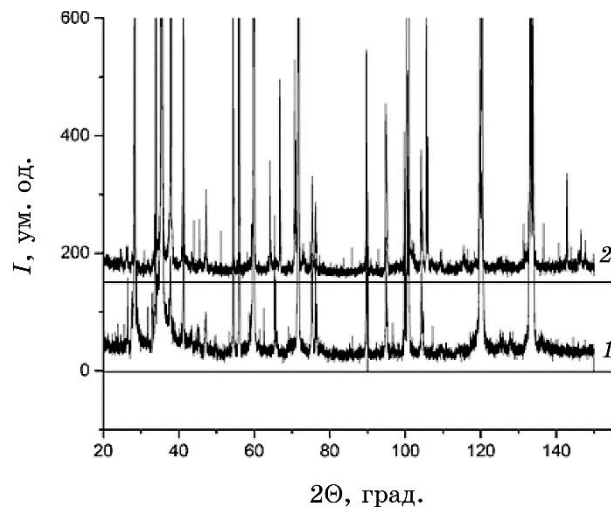


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм зразка з густиною у $3,05 \text{ г/см}^3$.¹

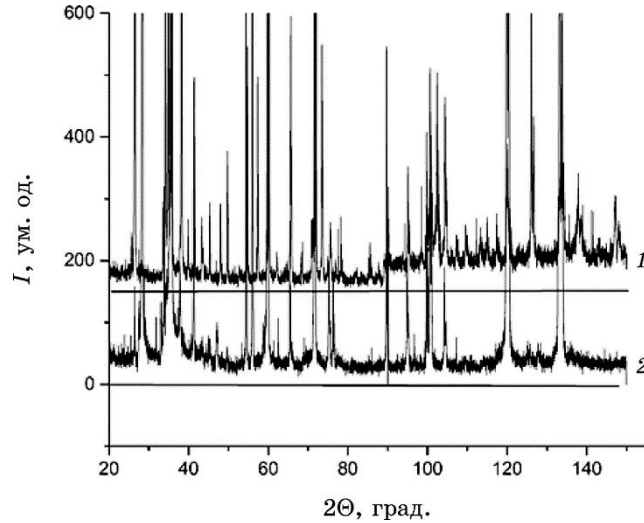


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм зразка з густиною у $3,20 \text{ г/см}^3$.²

лено дифрактограми, які ілюструють дані, одержані від двох взаємно перпендикулярних поверхонь зразків із густиною у 3,05 та 3,20 г/см³ відповідно. На рисунках 1 і 2 наведено залежності інтенсивності (I) дифрагованих Рентгенових променів в умовних одиницях (у.о.) від величини подвійного кута їхньої дифракції (2Θ). Так, на рис. 1 і рис. 2 криві 1 відповідають вільній фронтальній поверхні зразків, а криві 2 — перпендикулярним до них бічним поверхням. Для даних, наведених на рис. 1 і рис. 2, та аналогічних, одержаних на зразках з іншою густиною, були визначені розміри областей когерентного розсіяння ($L = L(0)$) Рентгенових променів від зразків за співвідношенням Дебая–Шеррера:

$$L(\theta) = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}. \quad (1)$$

Тут β — ширина рефлексу на половині висоти (в радіанах), а K — безрозмірний коефіцієнт, залежний від форми частинки (стала Шеррера). Довжина хвилі використовуваного Рентгенового випромінювання (λ) дорівнює 1,54178 Å.

З наведених на рис. 1 і рис. 2 даних випливає, що фазовий склад речовини фронтальної поверхні зразка подекуди відрізняється від фазового складу речовини його бічної поверхні. В істотній мірі це зумовлено і тим, що карбід кремнію має велику кількість політипів (відомо понад 300 кристалічних форм карбіду кремнію) [11], ймовірність формування яких залежить від особливостей температурного режиму спікання зразка, а також неоднаковим тепловідведенням вільної та бічної поверхонь зразка. Відмітимо, що політипи карбіду кремнію є варіаціями однієї й тієї ж хемічної сполуки, які ідентичні в двох напрямках, але відрізняються в третьому. Ще однією причиною відмінності дифрактограм шарів речовини взаємно перпендикулярних поверхонь зразка можуть бути відмінності їхнього фазового складу, що є наслідком перебігу реакцій під час технологічного процесу.

Враховуючи можливість наявності у виготовлених зразках як політипів карбіду кремнію, так і супутніх їм фаз, методом якісної фазової аналізи було проведено ідентифікацію кожної з одержаних дифрактограм, а методом кількісної фазової аналізи визначено ваговий (об'ємний) вміст кожної з ідентифікованих фазових складових (табл. 1). При проведенні розрахунків з кількісної фазової аналізи було також встановлено, що деякі фази в зразках були істотно текстуровані, що перешкоджало коректному визначенню вмісту їх у кераміці. За даними рентгенівської фазової аналізи основною фазовою складовою досліджених керамік, які мають великі значення густини, є політип карбіду кремнію SiC 6H з $a = 0,3081(2)$ нм, $c = 1,511(1)$ нм, вміст якого в цих зра-

зках перевищує 80 ваг.% (75 об.%). Найменша густина притаманна зразкам, які в основному містять кубічний політип карбїду кремнію β -SiC з $a = 0,4360(3)$ нм. Окрім згаданих фаз деякі зразки містять ще два політипи карбїду кремнію, а саме, SiC 4H з $a = 0,3080(4)$ нм, $c = 1,004(2)$ нм і SiC 15R з $a = 0,3080(2)$ нм, $c = 3,772(1)$ нм. В якості супутніх фаз у зразках є також кремній і графіт (табл. 1).

З наведених у табл. 1 даних випливає певний взаємозв'язок між фазовим складом (наявними політипами карбїду кремнію та супутніми для них фазами) і густиною виготовлених зразків. Так, у зразках карбїду кремнію вміст базового політипу SiC 6H сприяє збільшенню густини виготовлених керамік. Ця тенденція спостерігається практично для всіх досліджених зразків. Проте наявність у зразках кубічного карбїду кремнію β -SiC зумовлює малі значення їхньої густини.

Одержані результати для всіх зразків показали залежність значень L (в Å) від густини зразка, а також від характеру політипу, що формує поверхню когерентного розсіювання. Це положення ілюструють дані табл. 2.

Дані, наведені в табл. 2, показують, що величина L за фіксованої ρ залежить від характеру політипу та зростає зі збільшенням густини зразка (тобто при виконанні умови $3,05 < \rho < 3,20$ г/см³) і знаходиться в межах 400–700 Å , що узгоджується з попередніми даними [3]. Залежність L від виду політипу та густини ρ наведено на рис. 3.

Збільшення L при зростанні густини SiC може бути зумовлене зменшенням концентрації пір речовини та зменшенням рівня текстурованості фаз у цих зразках.

Для подальшого визначення природи залежності L від величини ρ було проведено визначення залежності величини мікронапружень (ϵ) від L і ρ . Величина ϵ встановлювалася з використанням відомого співвідношення Вільямсона–Голла [15]:

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{L} + 4\epsilon \sin(\theta). \quad (2)$$

Залежність ϵ від густини ρ ілюструють дані, наведені в табл. 3. З наведених у табл. 3 даних видно, що при зростанні ρ відбувається зменшення величини мікронапружень, що свідчить про зменшення текстурованості зразка.

При проведенні кількісної фазової аналізи, розрахунки для якої ґрунтуються на використанні значень інтенсивностей відбивань фазових складових, було встановлено наявність різного рівня текстурованості фаз у цих зразках. Для встановлення взаємозв'язку між текстурованістю та густиною було проведено кореляційну аналізу, при якій проводилося співставлення інтенсив-

ТАБЛИЦЯ 1. Результати фазової аналізи дифрактограм досліджуваних зразків.³

№	Фазовий склад, ваг. %						ρ , г/см ³
	SiC 6H	SiC 4H	SiC 15R	β -SiC	Si	C-графіт	
1 (фронт)	22	—	—	76	2	—	3,05
1 (бік)	1	—	—	84	15	—	3,05
2 (фронт)	79	—	5	15	1	—	3,07
2 (бік))	76	—	5	18	1	—	3,07
3 (фронт)	50	—	4	43	3	—	3,10
3 (бік)	72	—	5	19	4	—	3,10
4 (фронт)	82	—	3	—	15	—	3,15
4 (бік)	80	—	5	—	15	—	3,15
5 (фронт)	89	—	3	—	8	—	3,18
5 (бік)	87	—	3	—	10	—	3,18
6 (фронт)	84	10	—	—	—	6	3,20
6 (бік)	81	5	—	—	—	14	3,20
7 (фронт)	82	—	4	—	14	—	3,30
7 (бік)	82	—	3	—	15	—	3,30

ТАБЛИЦЯ 2. Залежність лінійних розмірів області когерентного відбивання від густини зразка та наявних у ньому політипів.⁴

ρ , г/см ³	3,05	3,07	3,10	3,15	3,18	3,20	3,30
$L(6H)$, Å	530	480	550	630	620	680	680
$L(4H)$, Å						640	
$L(\text{Cube})$, Å	520	460	560				
$L(15R)$, Å			560	640	630	690	

ностей відбивань текстурованих фаз, присутніх на дифрактограмах, одержаних від взаємно перпендикулярних поверхонь кожного досліджуваного зразка. Результати цього співставлення давали можливість порівнювати особливості структурування матеріалу зразків на їхніх вільних поверхнях.

В якості числової характеристики цього співставлення було використано коефіцієнт кореляції за Пірсоном (ККП) для відбивань дифрактограм від взаємно перпендикулярних поверхонь. Було враховано, що коефіцієнт кореляції за Пірсоном характеризує ступінь лінійної залежності між двома змінними. Величина ККП лежить в інтервалі від -1 до $+1$. Значення $\text{ККП} = \pm 1$ свідчать про наявність функціональної залежності між розглянутими ознаками. Якщо $\text{ККП} = 0$, то можна зробити висновок про те, що лінійний зв'язок між досліджуваними величинами відсутній.

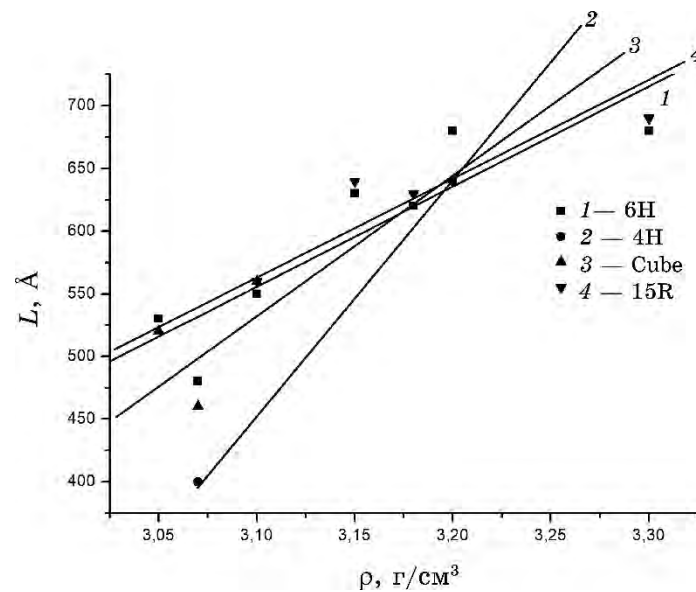


Рис. 3. Залежність лінійних розмірів області когерентного відбивання від характеру політипу та густини зразка.⁵

ТАБЛИЦЯ 3. Залежність величини мікронапружень від усередненої густини зразка.⁶

ρ , г/см ³	3,05	3,07	3,10	3,15	3,18	3,20	3,30
$\varepsilon \cdot 10^4$	29	32	31	24	24	22	21

У цьому випадку можлива наявність іншої, нелінійної форми залежності між змінними. Величина ККП одним числом дає уявлення про напрямок і силу зв'язку між властивостями. Кореляційний зв'язок вважається сильним, коли ККП знаходиться в межах від $\pm 0,7$ до ± 1 , середнім — від $\pm 0,3$ до $\pm 0,699$, а слабким — від 0 до $\pm 0,299$ [16]. Одержаний зв'язок між густиною зразка та значенням ККП для інтенсивностей відбивань дифрактограм, одержаних від його взаємно перпендикулярних поверхонь, наведено на рис. 4.

Прямо пропорційна залежність між ККП та ρ свідчить про те, що високі значення густини можуть реалізуватися в кераміці тільки з меншим ступенем текстурованості.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що політип SiC 6H є базовим для реакційно-спеченого

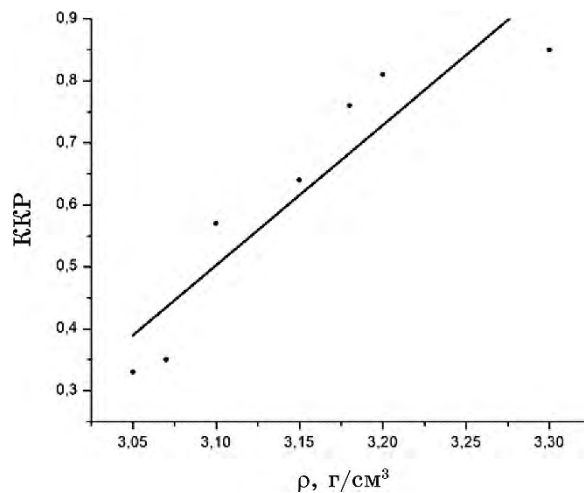


Рис. 4. Залежність коефіцієнта кореляції за Пірсоном дифрактограм від взаємно перпендикулярних поверхонь зразка від густини його матеріалу.⁷

карбиду кремнію при спіканні елементів броньового призначення. Наявність цього політипу в елементах з РС навіть за наявності залишкових фаз Si або C-графіту зумовлює високі значення густини зразків і можливість використання їх як елементів броньового захисту.

Присутність політипу β -SiC в елементах з РС не сприяє утворенню структури з високим рівнем густини.

Мінімізація вмісту залишкових фаз кремнію або графіту в процесі виготовлення елементів з РС карбиду кремнію сприяє збільшенню його густини.

Високі значення густини зразків з РС досягаються тільки при невеликих ступенях текстурованості зразка.

Лінійні розміри області когерентного відбивання Рентгенових променів виробів з реакційно-спеченого карбиду кремнію залежать від характеру політипу за фіксованої ρ , зростають при збільшенні густини зразка (при виконанні умови $3,05 < \rho < 3,20$ г/см³) і знаходяться в межах 400–700 Å, що узгоджується з попередніми даними в роботі [3].

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов, *Новые огнеупоры*, 4: 53 (2016);
A. P. Garshin, V. I. Kulik, and A. S. Nilov, *New Refractories*, 4: 53 (2016)
(in Russian).
2. А. С. Каменских, В. С. Медведко, В. В. Богданов, В. В. Мухин,

- В. Н. Марков, В. А. Кормушин, Г. А. Дейс, А. Н. Калгин, О. В. Медведко, К. А. Зырянов, *Керамический бронезащитный элемент и композитная броня на его основе [Броневые конструкции; броневые плиты]* (Патент РФ 2 459174 (Опублик. 20.08.2012)); A. S. Kamenskikh, V. S. Medvedko, V. V. Bogdanov, V. V. Mukhin, V. N. Markov, V. A. Kormushin, G. A. Deis, A. N. Kalgin, O. V. Medvedko, and K. A. Zyryanov, *Ceramic Armour and Composite Armour Based on It [Armour Structures; Armour Plates]* (Patent RF 2 459174 (Published August 20, 2012)) (in Russian).
3. Ю. Є. Грабовський, М. А. Заболотний, Л. І. Асламова, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **16**, вип. 2: 333 (2018); Yu. E. Grabovsky, M. A. Zabolotnyy, L. I. Aslamova, A. L. Maystrenko, and V. G. Kulich, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **16**, No. 2: 333 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.02.333>
 4. A. E. Barter, J. F. D. Erb, L. E. Montgomery, L. A. Price, and D. E. Ritter, *Enhanced Energy Absorbing Materials [Armoured Materials]* (Patent EP1579167 USA (Published June 11, 2012)).
 5. Е. Ф. Харченко, В. А. Анискович, В. В. Ленский, И. С. Гавриков, В. А. Быков, *Способ изготовления керамического бронематериала на основе карбида кремния и карбида бора и керамический бронематериал на основе карбида кремния и карбида бора [Броневые конструкции; броневые плиты]* (РФ Патент 2 440 956 (Опублик. 27.01.2012)); E. F. Kharchenko, V. A. Aniskovich, V. V. Lensky, I. S. Gavrikov, and V. A. Bykov, *Method for the Manufacture of Ceramic Armoured Material Based on Silicon Carbide and Boron Carbide and Ceramic Armoured Material Based on Silicon Carbide Boron [Armour Structures; Armour plates]* (RF Patent 2 440 956 (Published January 27, 2012)) (in Russian).
 6. А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, В. Н. Ткач, *Сверхтвердые материалы*, **1**: 18 (2009); A. L. Maistrenko, V. G. Kulich, and V. N. Tkach, *Superhard Materials*, **1**: 18 (2009) (in Russian).
 7. Г. Г. Гнесін, М. П. Гадзира, *Способ одержання великогабаритної бронепластини із самозв'язаного карбіду кремнію і великогабаритна бронепластина [Технологія виробів з карбіду кремнію]* (Патент України на винахід № 72576 (Опублик. 15 березня 2005 р.)); G. G. Gnesin and M. P. Gadzira, *Method for Obtaining Large Armoured Plate from Self-Bonded Silicon Carbide and Large Armoured Plate [Technology of Silicon Carbide Products]* (Patent of Ukraine No. 72576 (Publ. March 15, 2005)) (in Ukrainian).
 8. С. Н. Перевислов, И. А. Беспалов, *Письма в Журнал технической физики*, **43**, № 15: 73 (2017); S. N. Perevislov and I. A. Bepalov, *Letters to the Journal of Technical Physics*, **43**, No. 15: 73 (2017) (in Russian).
 9. M. Aghajanian, C. Emmons, St. Rummel, P. Barber, C. Robb, and D. Hibbard, *Proc. SPIE Vol. 8837 'Material Technologies and Applications to Optics, Structures, Components and Sub-Systems'*, 88370J: 9 (2013); <https://doi.org/10.1117/12.2024308>
 10. Г. В. Степанов, В. И. Зубов, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, С. И. Шестаков, Л. И. Александрова, В. И. Кушч, *Проблемы прочности*, **3**: 79 (2010); G. V. Stepanov, V. I. Zubov, A. L. Maystrenko, V. G. Kulich, S. I. Shestakov, L. I. Aleksandrova, and V. I. Kushch, *Strength Problems*, **3**: 79 (2010) (in Russian).

11. Д. Д. Авров, А. О. Лебедев, Ю. М. Таиров, *Физика и техника полупроводников*, **50**, № 4: 501 (2016); D. D. Avrov, A. O. Lebedev, Yu. M. Tairov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **50**, No. 4: 501 (2016) (in Russian).
12. С. И. Гаузнер, С. С. Кивилис, А. П. Осокина, А. Н. Павловский, *Измерение массы, объема и плотности* (Москва: Издательство Стандартов: 1972); S. I. Gauzner, S. S. Kivilis, A. P. Osokina, and A. N. Pavlovsky, *Measurement of Mass, Volume and Density* (Moscow: Publishing House of Standards: 1972) (in Russian).
13. V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (New York: Springer: 2009).
14. М. Dashevskiy, О. Boshko, О. Nakonechna, and N. Belyavina, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **39**, No. 4: 541 (2017) (in Ukrainian).
15. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metal.*, **1**: 22 (1953).
16. М. А. Харченко, *Корреляционный анализ* (Воронеж: ВГУ: 2008); M. A. Kharchenko, *Correlation Analysis* (Voronezh: Voronezh State University: 2008) (in Russian).

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrs'ka Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine,
2, Avtozavods'ka Str.,
UA-04074 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Fragments of diffraction patterns of the sample with a density of 3.05 g/cm³.

² Fig. 2. Fragments of diffraction patterns of the sample with a density of 3.20 g/cm³.

³ TABLE 1. Results of the phase analysis of the diffractograms of the samples.

⁴ TABLE 2. Dependence of the linear dimensions of the coherent reflection region on the density of the sample and the existing polytypes.

⁵ Fig. 3. Dependence of the linear dimensions of the coherent reflection region on the nature of the polytype and the density of the sample.

⁶ TABLE 3. Dependence of the magnitude of the microstresses on the average density of the sample.

⁷ Fig. 4. Dependence of the Pearson correlation coefficient of diffractograms on mutually perpendicular surfaces of the sample on the density of its material.

PACS numbers: 68.55.Ln, 73.50.Gr, 73.61.Cw, 73.63.Bd, 81.07.Bc, 81.40.Rs, 81.65.Rv

Annealing and Hydrogenation Effects on the Electrical Properties of Polysilicon Thin Films

B. Zaidi¹, C. Shekhar², S. Gagui³, K. Kamli³, Z. Hade³, B. Hadjoudja³,
and B. Chouial³

¹*Department of Physics, Faculty of Matter Sciences,
University of Batna 1,
Batna, Algeria*

²*Department of Applied Physics,
Amity University Gurgaon,
122413 Haryana, India*

³*Laboratory of Semiconductors, Department of Physics,
University of Badji-Mokhtar,
Annaba, Algeria*

The electrical parameters of the microelectronic devices are limited by the presence of the grain boundaries, including dangling bonds, which can represent states with minority carrier traps. The improvement of photovoltaic efficiency requires a good understanding of the phenomenon of solidification, which varies with temperature. In this work, we study the influence of the annealing temperature and hydrogenation on the electrical conductivity and resistivity. The changes in resistivity as a function of heat treatments show that their overall contribution becomes important with increasing temperature before becoming dominant. The analysis by induced current shows the effect of recombinant grain boundaries and electrical activity.

Електричні параметри мікроелектронних пристроїв обмежені наявністю меж зерен, в тому числі обірваних зв'язків, які можуть представляти стани з пастками для неосновних носіїв заряду. Підвищення фотоелектричної ефективності вимагає хорошого розуміння явища тверднення, яке варіюється в залежності від температури. У даній роботі ми вивчаємо вплив температури відпалу і гідрування на електропровідність і питомий опір. Зміни питомого опору як функції термічних оброблень показують, що їхній загальний внесок стає важливим при підвищенні температури, перш ніж стати домінуючим. Аналіза за індукованим струмом показує ефект рекомбінантних меж зерен та електричної активності.

Key words: polysilicon, electrical conductivity, trap states, grain boundaries.

Ключові слова: полісилікон, електропровідність, стани пасток, межі зерен.

(Received 24 June, 2020; in revised form, 21 July, 2020)

1. INTRODUCTION

As a critical part of studies on silicon-based solar cell development, as widely reported recently, the techniques employed to characterize polysilicon have been improved drastically. The polysilicon material is used in many industrial applications such as microelectronic components [1–3], integrated circuits and photovoltaic generators [4, 5]. Circuit complexity and large-scale integration of these components require a constant upgrade to improve and control of the properties of these materials [6, 7]. During material preparation, polysilicon is subject to various heat treatments to reduce defects and allow implanted ions to take positions where they are electrically active. The diffusion of dopants is generally much higher in the grain boundaries than in grains [8, 9]. The importance of the average grain size in the polysilicon material depends on physical and electrical properties of this material. This has driven us in this work on the changes in electrical characteristics of polysilicon material, subjected to different heat treatments.

2. EXPERIMENTAL PART

Polycrystalline-silicon thin films were deposited by low-pressure chemical-vapour deposition (LPCVD) at 620°C by silane (SiH_4) decomposition. These processes are performed at a low (500 mTorr) pressure and deposition ratio 45 Å/min. The samples used in this work were the 0.688 μm thick polycrystalline silicon films deposited on single-crystalline silicon substrate of orientation $\langle 111 \rangle$ and resistivity from 6 to 12 $\Omega\text{-cm}$ [10]. To isolate the polysilicon thin film from the single-crystalline silicon substrate, a buffer layer of SiO_2 of 0.116 μm thickness was deposited on the silicon substrate. Deposited polysilicon thin films were irradiated with phosphor (P) and arsenic (As) ions at a dose of 10^{15} cm^{-2} and energy of 180 keV. Heat treatment was then applied to the samples for 120 min at a temperature varying from 1000°C to 1150°C before the ion implantation. The samples followed by another heat treatment after implantation at a temperature between 1050°C and 1200°C for 30 min. These heat treatments were followed by annealing at the end of the process at 450°C for 30 min under nitrogen or hydrogen. Measurements of the Hall effect and the resistivity were carried out on

these films.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the reduction of the resistivity as a function of annealing temperature before and/or after ion implantation.

As the annealing temperature increases, the disordered atoms at the grain boundaries rearrange themselves and align along the preferred lattice sites, leading to the growth of the grain and, therefore, resulting in reduction of the density of the trap states and the sites

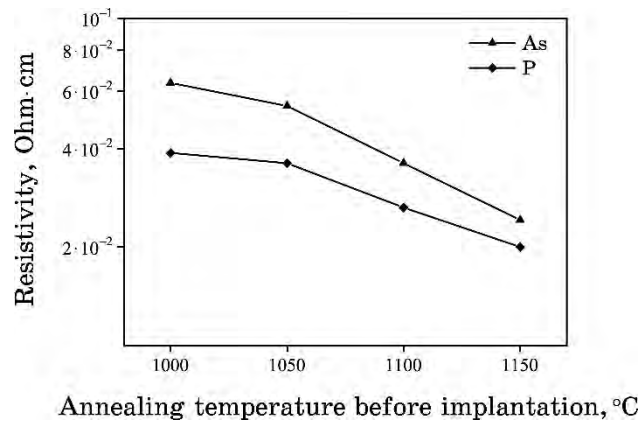


Fig. 1. Resistivity *vs.* the annealing temperature before implantation. These samples were annealed for a period of 120 min.

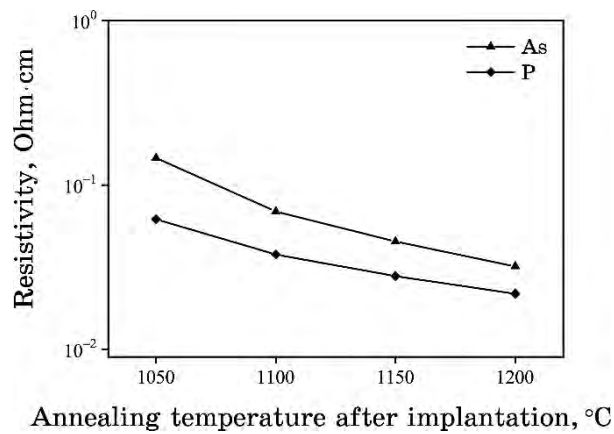


Fig. 2. Resistivity *vs.* the annealing temperature after implantation. These samples were annealed for a period of 30 min.

of segregation [11].

The reduction in the disorder and density of trap states implies and explains the reduction in resistivity as shown in Fig. 1. Results have been shown in scientific literature [12]. The decrease in the resistivity with the increase in the annealing temperature is due to the decrease in the density of defects, which are capable of diffusing carriers at the grain boundaries, when the samples are annealed at high temperature. These results in the decreased resistivity and, therefore, the enhanced mobility of charge carriers as reported by Mekhalfa *et al.* [13].

The strong reduction of resistivity in the samples doped with ar-

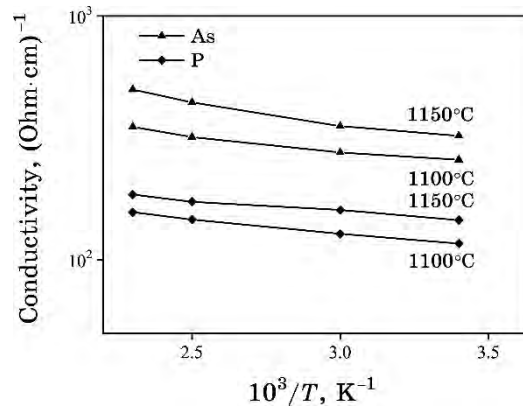


Fig. 3. Conductivity *vs.* the annealing temperature.

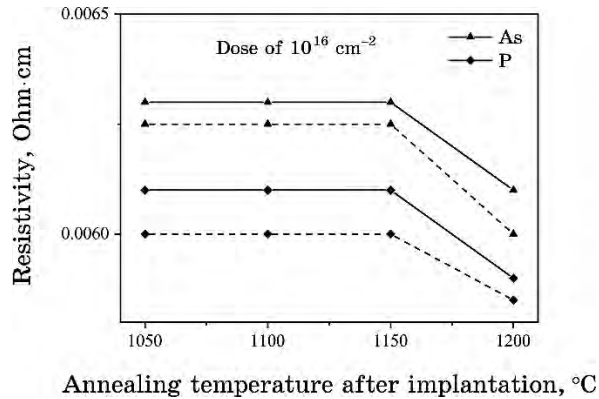


Fig. 4. Resistivity *vs.* the annealing temperature after implantation. The samples underwent annealing before implantation at 1150°C for 120 min. Dashed lines represent the curves of the samples, which were subjected to an annealing under hydrogen at the end of the process.

senic (As) implies a significant increase in the density of dopants, which interact inside the grains, when the temperature of annealing increases as compared to the case of the doping with phosphorus as shown in Fig. 2. On the other hand, the diffusion of the arsenic atoms from the boundaries toward the inside of the grains is more important than that of the phosphorus as shown in Fig. 2.

The variation of the conductivity as a function of annealing temperature is presented in Fig. 3. From Figure 3, it can be seen that the slope of the curve is negative, and it decreases when the annealing temperature increases. With the increase in temperature, the resistivity of the neutral regions increases [14] and excites the free carriers, which easily overcome the potential barriers with increased mobility and, thus, reduce the resistivity of regions of barriers. The change in the conductivity can also be attributed to the reduction of the density of the trap states and the segregation sites as a result of the rearrangement of the network of joints and the growth of the grains; this leads to increase in the free-carriers' concentration and reduction in the height of the potential barriers of deserted areas [15]. Concurrent to this, the I - V characteristics of the polysilicon samples with hydrogen passivation shows a systematic improvement that has been demonstrated in the literature [16-18].

Figure 4 shows that the resistivity of the polycrystalline samples annealed after implantation in the temperature range from 1050 to 1150°C remain unchanged and decreases sharply at 1200°C. These samples were subjected to an annealing under hydrogen at the end of the process. This indicates that, in temperature range between 1050 and 1150°C, the average grain size remains unaltered. The grain size increases thereafter at higher temperatures. We find that hydrogen reduces the resistivity and improves the mobility. Honda *et al.* [19] have shown that hydrogen passivation is essential for improving the properties of polycrystalline-silicon thin films.

4. CONCLUSION

The aim of this work is to study the effect of annealing temperature on the resistivity of the polysilicon thin films by activating and redistributing the implanted dopant atoms.

The polysilicon films doped by ion implantation with arsenic or phosphorus with an average dopant concentration of 10^{15} cm^{-3} were studied. The resistivity was negatively correlated with the annealing temperature before and/or after both P and As ion implantation. The resistivity dropped significantly for the samples with arsenic ion implantation. On the other hand, the resistivity is significantly higher in polysilicon films doped with arsenic than in phosphorus-doped films for the same dopant concentration.

The Hall mobility of phosphorus-doped polysilicon films was also found higher than that for films samples implanted with arsenic.

We found that hydrogen passivation is essential for improving the properties of polycrystalline-silicon thin films.

REFERENCES

1. B. Zaidi, S. Belghit, C. Shekhar, B. Hadjoudja, and B. Chouial, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 4: 713 (2018); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.04.713>
2. S. Kumar and A. Dvivedi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **1021**: 504584 (2019).
3. B. Zaidi, I. Saouane, and C. Shekhar, *Silicon*, **10**: 975 (2018).
4. Ö. Tüzün Özmen, M. Karaman, S. H. Sedani, H. M. Sağban, and R. Turan, *Thin Solid Films*, **6891**: 5137451 (2019).
5. R. Deng, N. L. Chang, Z. Ouyang, and C. M. Chong, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **109**: 532 (2019).
6. H. Movla, *Optik*, **125**: 67 (2014).
7. H. Zhang, K. Nakada, and M. Konaga, *Thin Solid Films*, **628**: 214 (2017).
8. R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, B. T. Boyer, and L. Jalabert, *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**: 6723 (2001).
9. Y. Xi, X. Wang, and C. Lang, *Surf Eng.*, **31**: 770 (2015).
10. V. G. Dyskin and M. U. Dzhanklych, *Applied Solar Energy*, **51**: 83 (2015).
11. G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **ED30**: 764 (1983).
12. T. Sameshima, H. Hayasaka, M. Maki, A. Masuda, T. Matsui, and M. Kondo, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**: 1286 (2007).
13. M. Mekhalfa, B. Zaidi, B. Hadjoudja, B. Chouial, and A. Chibani, *Surface Engineering*, **36**: 27 (2020).
14. B. Ai, H. Shen, Z. Liang, Z. Chen, G. Kong, and X. Liao, *Thin Solid Films*, **497**: 157 (2006).
15. C. H. Seager, D. J. Sharp, and J. K. G. Panitz, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**: 430 (1982).
16. B. Zaidi, B. Hadjoudja, B. Chouial, K. Kamli, A. Chibani, and C. Shekhar, *Silicon*, **10**: 2161 (2018).
17. N. Lifshitz, *J. Elec. Soc.*, **130**: 2464 (1983).
18. B. Zaidi, C. Shekhar, B. Hadjoudja, B. Chouial, R. Li, M. V. Madhava Rao, S. Gagui, and A. Chibani, *Silicon*, **8**: 513 (2016).
19. S. Honda, T. Mates, M. Ledinsky, J. Oswald, A. Fejfar, J. Kocka, T. Yamazaki, Y. Uraoka, and T. Fuyuki, *Thin Solid Films*, **487**: 152 (2005).

PACS numbers: 42.70.Qs, 71.20.Nr, 71.35.Cc, 78.20.Ci, 78.66.Hf, 81.15.-z

Розмірний ефект у тонких плівках CdS

Г. А. Ільчук¹, А. І. Кашуба¹, Р. Ю. Петрусь¹, І. В. Семків¹, В. М. Кордан²

¹Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна

В роботі подано результати одержання тонких плівок CdS методом височастотного магнетронного осадження. Встановлено залежність товщини тонких плівок від часу осадження. Наведено спектри оптичного пропускання та визначено інтегральну величину пропускну здатності нанорозмірних плівок. Встановлено залежність ширини забороненої зони від товщини плівок. Виявлено оптимальну товщину ($\cong 100$ нм) тонкої плівки CdS для використання в якості оптичного «вікна» сонячного елемента.

The results of synthesis of the thin CdS films by means of the high-frequency magnetron sputtering method are presented. Dependence of thickness of the thin films on the deposition time is established. The optical transmission spectra are given, and the integral bandwidth of nanosize films is determined. Dependence of band gap on the film thickness is established. Optimum thickness ($\cong 100$ nm) of thin CdS film is revealed for using it as a buffer layer of the solar cell.

Ключові слова: тонкі плівки, оптичне пропускання, заборонена зона.

Key words: thin films, optical transmission, band gap.

(Отримано 12 квітня 2020 р; після доопрацювання — 27 листопада 2020 р.)

1. ВСТУП

Сполуки групи $A^{II}B^{VI}$ вважаються перспективними матеріалами сьогодення та найближчого майбутнього завдяки своїм унікаль-

ним фізичним властивостями. Свідченням цього є зростаюча з року в рік кількість як теоретичних, так і експериментальних наукових публікацій за тематикою стосовно плівкових напівпровідникових сполук $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$.

З огляду на тенденції розвитку сучасної електронної техніки найбільший інтерес для практичного використання представляють не масивні кристали, а полікристалічні плівки напівпровідників. У порівнянні з монокристалами й епітаксійними структурами технологічний процес одержання полікристалічних плівок є більш простим і продуктивним, що не вимагає застосування прецизійної ростової апаратури. Все це здешевлює напівпровідниковий матеріал і створювані на його основі прилади.

Встановлено, що найефективнішим матеріалом оптичного вікна для сонячних елементів на основі поглинального шару $p\text{-CdTe}$ та Cu(In,Ga)Se_2 є широкозонний напівпровідник $n\text{-CdS}$. Сульфід кадмію має високу fotocутливість і задовільну ширину забороненої зони ($E_g = 2,39$ eV [1]). Наукові пошуки альтернативних матеріалів для оптичного вікна, які не давали б токсичних відходів в процесі виробництва й утилізації сонячних елементів, привели до таких сполук як ZnO , ZnSe та ін.; однак жодна з них не забезпечила ефективність сонячних елементів, аналогічну CdS/CdTe [2, 3].

В даній роботі представлено дослідження впливу товщини шарів CdS на їхні оптичні властивості. Метою роботи було встановлення оптимального співвідношення кількості використаного матеріалу та пропускну здатності.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тонкі плівки CdS осаджували на скляні підкладинки розміром $16 \times 8 \times 1,1$ мм³ методом високочастотного магнетронного напорошення (13,6 МГц) з використанням ВУП-5М (Selmi, Україна) [1]. Мішенню слугував монокристалічний диск 99,999% чистоти, товщиною у 1 мм і діаметром у 40 мм. Віддаль від мішені до підкладинки становила 60 мм. В залежності від необхідної товщини плівки CdS осадження тривало від 1 до 165 хв.

Осадження плівок відбувалося при тиску аргону (Ar) у 1,0–1,3 Па. Температура підкладинки становила 573 К. Контроль температури здійснювали за допомогою ПІД-регулятора, який також контролював швидкість нагріву й охолодження та забезпечував температурний режим осадження.

Товщину плівок CdS вимірювали за допомогою профілометра Veeco (модель Dektak 8). Крім цього, товщину плівки №5 (див. табл.) розраховували за методикою [4, 5], що ґрунтується на визначенні інтерференційних максимумів і мінімумів у спектраль-

ній залежності коефіцієнта пропускання. Було встановлено середню швидкість осадження плівок, яка знаходилась у діапазоні 3,9–4,2 Å/с.

Спектральну залежність оптичного пропускання одержаних зразків у видимій і близькій інфрачервоній областях досліджували за кімнатної температури за допомогою Shimadzu UV-3600 [1].

Для визначення ширини забороненої зони було побудовано залежність коефіцієнта оптичного поглинання згідно з класичною формулою для прямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (1)$$

Виконано лінійну апроксимацію одержаної кривої поглинання у Тауцових координатах $((\alpha h\nu)^2$ залежно від $h\nu$) до перетину з віссю енергій і визначено ширину забороненої зони за аналогічною методикою, як у [4].

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Одержана залежність товщини плівки d_{calc} від часу осадження може бути екстрапольована лінійною функцією (див. рис. 1 і табл.). З графіка екстраполяції розраховуємо середню швидкість осадження, яка становить $\cong 4,1$ Å/с. Точність розрахунку товщини тонких плівок становить $\cong 8\%$.

На рисунку 2 представлено спектр оптичного пропускання тонких плівок CdS різної товщини за кімнатної температури. Плівки характеризуються високим значенням коефіцієнта пропускання в області їхньої прозорості. Для тонких плівок товщиною менше 100 нм коефіцієнт пропускання в області 300–500 нм є достатньо високим (понад 50%) і впливає на крутість коротковільового краю оптичного поглинання, поведінка якого може залежати від умов післяростового відпалу одержаних плівок, що має стати основою подальших досліджень.

Інтегральну величину оптичного пропускання плівок CdS в залежності від товщини оцінювали за допомогою співвідношення [4]:

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T d\lambda, \quad (2)$$

де \tilde{T} — інтегральна величина пропускання в діапазоні довжин хвиль $a-b$ (див. рис. 2).

Оптична ширина забороненої зони, відома як мінімальна енергія, необхідна напівпровідниковому матеріалу для збудження електрона, може бути визначена зі спектра пропускання. Для ви-

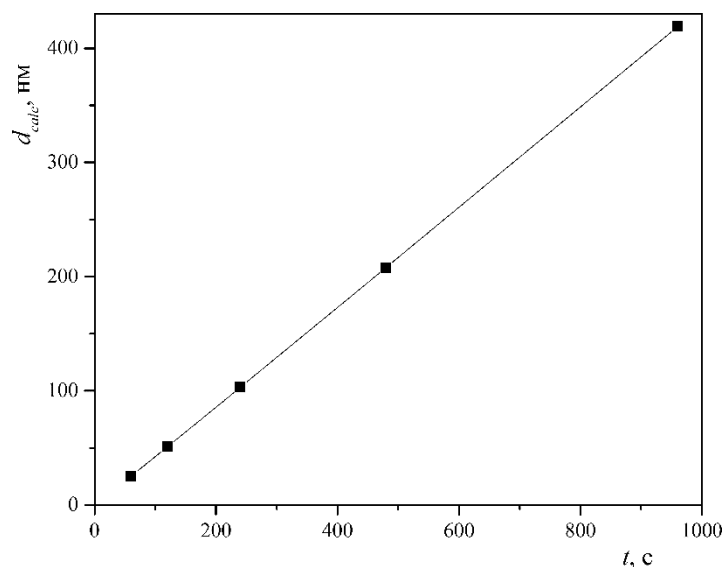


Рис. 1. Залежність товщини плівок CdS від часу осадження.¹

ТАБЛИЦЯ. Оптичні параметри тонких плівок CdS (для інтегральної величини пропускання використано $a = 300$ нм, $b = 850$ нм).²

№	t , c	d_{calc} , нм	\tilde{T} , %	E_g , eВ	$\left(\frac{dT}{d\lambda}\right)_{max}$, нм	E_g^* , eВ	ΔE , eВ	R , нм
1	60	25	88,41	2,364	476	2,601	0,181	3,638
2	120	51	78,98	2,334	500	2,480	0,06	6,319
3	240	103	66,98	2,284	508	2,426	0,006	19,983
4	480	208	51,70	2,375	510	2,431	—	—
5	960	419	56,44	2,448	502	2,441	—	—

значення оптичної ширини забороненої зони плівок CdS ми використовували Тауцові координати. Побудувавши залежність $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$, з використанням екстраполяції лінійної частини ділянки до осі енергій можна одержати величину прямої оптичної ширини забороненої зони. Також значення ширини забороненої зони можливо визначити за положенням максимуму першої похідної $dT/d\lambda$ коефіцієнта пропускання по довжині хвилі [6]. Положення максимуму відповідає ширині забороненої зони E_g^* і визначається з результатів його Гауссової апроксимації.

Зазначимо [6], що одержане значення ширини забороненої зони (E_g^*) дещо відрізняється від оптичної E_g (див. табл.). Однак динаміка зміни ширини забороненої зони із товщиною є аналогі-

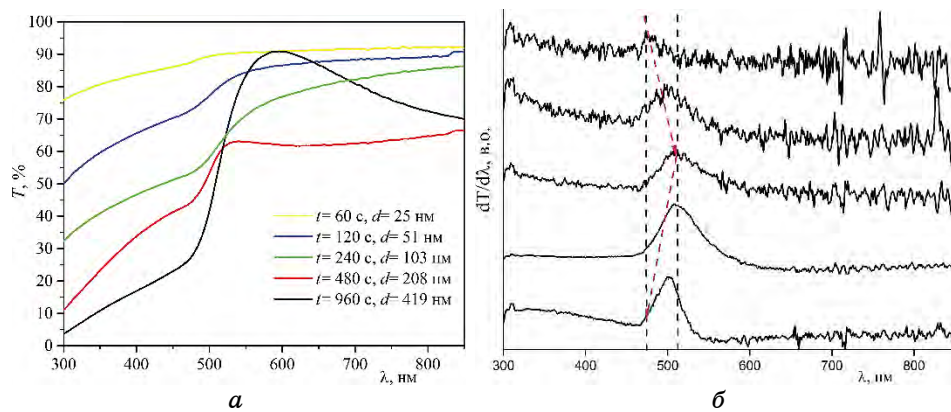


Рис. 2. Спектри пропускання тонких плівок CdS на скляних підкладках з різними часами осадження (а); перша похідна спектрів пропускання $dT/d\lambda$ (б).³

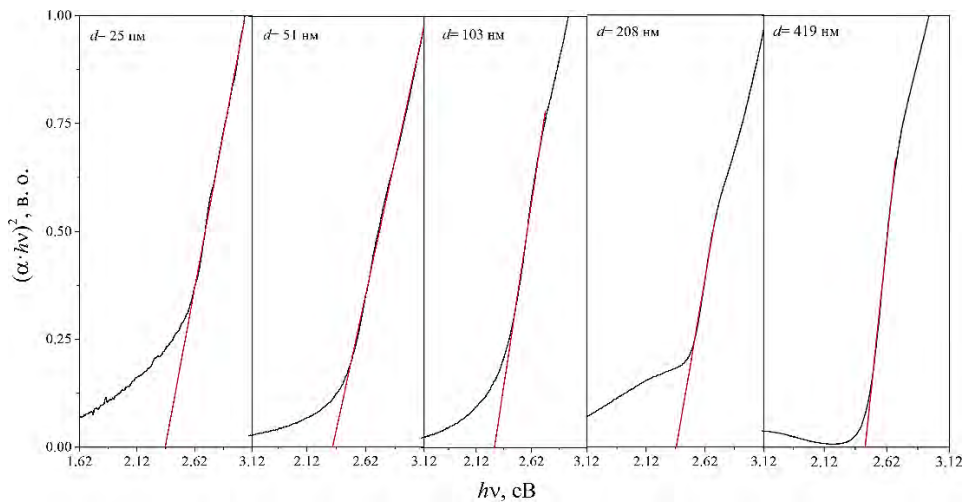


Рис. 3. Оптичне поглинання тонких плівок CdS у Тауцових координатах.⁴

чною до результатів, одержаних із екстраполяції спектрів у Тауцових координатах.

Як бачимо з рис. 3, край фундаментального поглинання зміщується в сторону високих енергій із зменшенням товщини плівки ($d < 100$ нм). Таке зростання E_g із зменшенням товщини плівки ($d < 100$ нм) може бути зумовлене проявом квантово-розмірного ефекту [3, 7]. В даному випадку зміщення ширини забороненої зони з товщиною описується співвідношенням [6]:

$$\Delta E = E_g^* - E_g^{bulk} = E_b \left(\frac{\pi a_B}{R} \right)^2, \quad (3)$$

де E_g^* — експериментально встановлене значення ширини забороненої зони, E_g^{bulk} — значення ширини забороненої зони для об'ємного зразка CdS, E_b — енергія зв'язку екситону, a_B — Борів радіус, R — радіус зерен (припускається, що кристаліти описуються сферичною формою); $E_g^{bulk} = 2,42$ еВ (CdS, структурний тип вюртциту) [6], $E_b = 27$ меВ, $a_B = 30$ Å [8].

Для тонких плівок CdS ($d < 100$ нм) було визначено середній розмір радіуса кристалітів (див. табл.) згідно зі співвідношенням (3). Можемо спостерігати зростання розміру кристалітів із збільшенням товщини плівки.

Залежність оптичної ширини забороненої зони E_g від товщини плівки представлено в табл. та на рис. 4.

Зростання E_g із збільшенням товщини плівки ($d > 100$ нм) зустрічається достатньо часто [9, 10] та може бути пов'язано зі зростанням концентрації вільних електронів у плівках [9]. Даний зсув ширини забороненої зони із ростом концентрації вільних електронів може бути пояснено проявом ефекту Бурштейна-Мосса [11, 12].

З аналізу оптичних параметрів встановлено оптимальне співвідношення товщини тонкої плівки CdS та її інтегральної пропускну здатності: $d_{calc} = 103$ нм, $T = 66,98\%$ ($E_g^* = 2,426$ еВ).

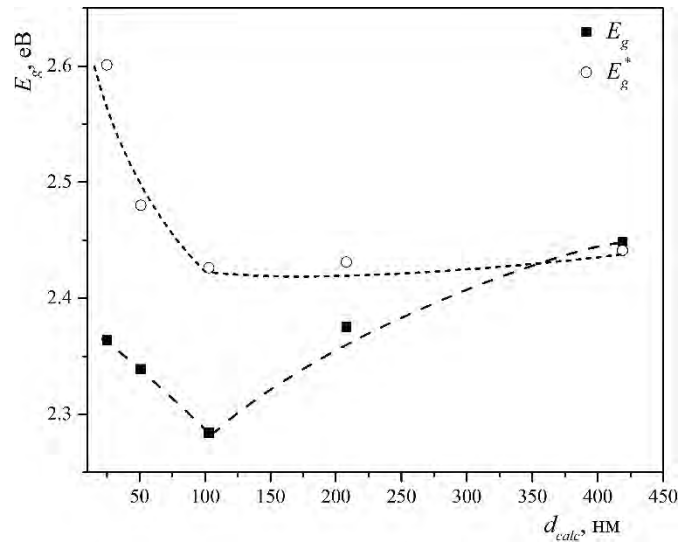


Рис. 4. Залежність оптичної ширини забороненої зони від товщини плівки.⁵

4. ВИСНОВКИ

Встановлено лінійну залежність товщини тонких плівок від часу осадження в межах 60–960 с. Виявлено зростання ширини забороненої зони із зменшенням товщини плівки (> 103 нм), що може бути викликано проявом квантово-розмірного ефекту. Подано залежність інтегральної величини пропускання від товщини плівки. Встановлено, що оптимальна товщина тонкої плівки CdS, яка може бути використана в якості буфера («оптичного вікна») в сонячних елементах, становить $\cong 100$ нм ($d_{calc} = 103$ нм, $\bar{T} = 66,98\%$, $E_g^* = 2,426$ еВ).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, *Optics and Spectroscopy*, **126**, Iss. 3: 220 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>
2. M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, and R. Noufi, *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **13**, Iss. 3: 209 (2005); <https://doi.org/10.1002/ppp.626>
3. A. V. Mudryi, A. V. Karotki, A. V. Ivaniukovich, and V. F. Gremenok, *7-th International Conference 'Interaction of Radiation with Solids' (2007)*, p. 26.
4. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, and R. M. Lys, *Physics and Chemistry of Solid State*, **20**, Iss. 4: 367 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.367-371>
5. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, and F. M. Honchar, *Journal of Applied Spectroscopy*, **87**, Iss. 1: 46 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7>
6. A. Cortes, H. Gomes, R. E. Marotti, G. Riveros, and E. A. Dalchiele, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **82**, Iss. 1–2: 21 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.002>
7. E. S. M. Goh, T. P. Chen, C. Q. Sun, and Y. C. Liu, *Journal of Applied Physics*, **107**, Iss. 2: 024305 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3291103>
8. A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **42**, Iss. 2: 173 (1993); <https://doi.org/10.1080/00018739300101484>
9. H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Journal of Applied Physics*, **88**, Iss. 10: 621 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.1318368>
10. Y. Akaltun, M. Ali Yıldırım, A. Ateş, and M. Yıldırım, *Optics Communications*, **284**, Iss. 9: 2307 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.12.094>
11. A. I. Kashuba, M. Piasecki, O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A. V. Franiv, and B. Andriyevsky, *Acta Phys. Pol. A*, **133**, Iss. 1: 68 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.68>
12. H. Ilchuk, E. Zmiiovska, R. Petrus, I. Semkiv, I. Lopatynskiy, and A. Kashuba, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **12**, Iss. 1: 01027(4) (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).0102](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).0102)

¹*Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
6, Kyrylo & Mepodiy Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Dependence of the CdS-film thickness on the deposition time.

² **TABLE.** Optical parameters of thin CdS films ($a = 300$ nm, $b = 850$ nm were used for the integral transmission).

³ **Fig. 2.** Transmission spectra (a) and transmittance first derivative $dT/d\lambda$ (b) for thin CdS films on a glass substrate for different deposition times (film thickness; see Table).

⁴ **Fig. 3.** Optical absorption of thin CdS films in Tauc coordinates.

⁵ **Fig. 4.** Dependence of the optical band gap on the film thickness.

PACS numbers: 73.61.Ga, 78.20.Ci, 78.66.Hf, 78.67.Bf, 81.05.Dz, 81.07.Bc, 81.20.Fw

Synthesis and Annealing Temperature Effect on Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Deposited by Sol–Gel Technique

Said Benramache¹, Yacine Aoun², Rime Gacema¹, and Hou-da Mourghadea¹

¹*Material Sciences Department, Faculty of Science,
University of Biskra,
07000 Biskra, Algeria*

²*Mechanical Department, Faculty of Technology,
University of El-Oued,
3900 El-Oued, Algeria*

In the present paper, thin NiO films are prepared on glass substrates, using spin-coating method for sol–gel solution with a concentration of 0.7 M. There were the NiO films annealed at different temperatures of 25, 450, 500, 550 and 600°C for 2 hours. XRD spectra indicate that the films exhibit polycrystalline structure, which belongs to the cubic type of NiO. It is obtained that the crystallite sizes are increased to the maximum value of 50.32 nm along (200) plane and obtained at 600°C. The crystallinity of the thin films is improved at a high temperature, for which there are only a few defects. UV–vis spectrophotometric detection of NiO films shows an average transmittance of about 85%. The band-gap energy is increased after annealing from 3.101 to 3.855 eV for unannealed films and annealed ones at 500°C, respectively. At high annealing temperature, the thin NiO films become less disordered with fewer defects, which are related to the Urbach energy that can be obtained by the order of magnitude as 180 meV at 600°C. The transparent thin NiO films become conducting to have a minimum value of the sheet resistance that is revealed at a lower temperature. The best-estimated structure and optical characterization are achieved for the NiO films annealed at 500°C.

У даній статті тонкі плівки NiO готували на скляних підкладках методом центрифугування золь–гель-розчину із концентрацією у 0,7 М. Тут плівки NiO було відпалено за різних температур у 25, 450, 500, 550 і 600°C протягом 2 годин. Спектри XRD вказують на те, що плівки демонструють полікристалічну структуру, що належить до кубічного типу NiO. Розміри кристалітів є збільшеними до максимального зна-

чення у 50,32 нм вздовж площини (200) і одержані за температури у 600°C. Кристалічність тонких плівок поліпшувалася за високої температури, за якої присутні занадто мало дефектів. Спектрофотометрична аналіза у видимому й ультрафіолетовому діяпазонах плівок NiO демонструє середній коефіцієнт пропускання близько 85%. Ширина забороненої (енергетичної) зони зростає після відпалу від 3,101 до 3,855 eV для невідпалених і відпалених плівок при 500°C відповідно. За високої температури відпалу тонкі плівки NiO стають менш розупорядкованими із меншою кількістю дефектів, пов'язаних з енергією Урбаха, яку можна одержати за порядком величини як 180 меВ при 600°C. Прозорі тонкі плівки NiO стають провідними, і мінімальне значення опору листа було виявлено при більш низькій температурі. Найліпші розрахункова структура й оптична характеристика досягаються для відпаленої плівки NiO при 500°C.

Key words: NiO, thin films, transparent conducting films, annealing temperature, spin-coating method.

Ключові слова: NiO, тонкі плівки, прозорі провідні плівки, температура відпалу, метода центрифугування для одержання покриттів.

(Received 23 April, 2020)

1. INTRODUCTION

Based on latest researches on the investigation of new materials, various nanostructured materials composed of binary semiconductor compounds, such as In_2O_3 , ZnO , Cu_2O , SnO_2 and CdO , have been investigated for several applications [1, 2]. Naturally, oxides of nickel may exist in various forms, such as NiO , NiO_2 , NiO_4 , and Ni_2O_3 [1–3]. However, the transparent conductive oxide (TCO) films have been attracted significant attention in optoelectronic devices [4]. Among these materials, NiO is appropriate for UV photodetectors and p -type electrical conductivity [5]. NiO has been intensively studied as a promising material for gas sensors because of its wide band gap (3.6–4.0 eV) and high stability that is similar to ZnO [6].

Nickel oxide (NiO), which is one of the most important binary semiconductor compounds, has potential applications in memory devices, p -type oxide semi-conductors, sensors, UV detectors, solar cells, transparent diodes, UV photodetectors, touch screens, transparent transistors, displays, and defrosting windows [1–6]. Nanocrystalline thin NiO films can be produced by several techniques such as reactive evaporation [7], molecular beam epitaxy (MBE) [8], magnetron sputtering technique [9], pulsed laser deposition (PLD) [10], spray pyrolysis [11], sol-gel process [12], chemical vapour deposition, and electrochemical deposition [13].

The influence of annealing temperature on structural and optical properties of thin NiO films (especially, undoped thin NiO films) derived from sol-gel method was less studied. The choice of temperature in range between 450 and 600°C is important study with deposition of the thin films on glass substrate. We observe that the glass substrate was brittle at a temperature higher than 600°C.

This paper presents new results of the effect of the annealing temperature on the crystalline structure, optical and electrical properties of NiO films, and thin NiO films on glass substrate by spin-coating method using homogeneous and stable nickel nitrate hexahydrate with a concentration of 0.7 M.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Preparation of Precursor Sol

NiO solution was prepared by dissolving (0.7 M) nickel nitrate hexahydrate in the solvent containing equal volumes of absolute H₂O; then, there have added drops of HCl stabilized; the mixture solution was stirred and heated at 25–50°C for 3 h to yield a clear and transparency solution. The coating was made one day after the precursor was prepared.

The substrate was R217102 glass with a size of 1 cm×2 cm×0.1 cm; prior to pumping, the substrate (R217102 glass) was cleaned with alcohol in an ultrasonic bath and blow-dried with dry nitrogen gas.

2.2. Deposition of Thin Films

The first sample was prepared by dropping the coating solution onto glass substrate, which was rotated between 2000 and 2500 rpm for 25 s by using spin coater. The coating process was repeated for eight times to obtain a thin film. The preheat-treatment temperature of 150°C is required for the complete evaporation of organics and the initiation of formation and crystallization of the NiO film. After the deposition of five layers, the resulting thin films were annealed at 0°C, 450°C, 500°C, 550°C and 600°C in air for 2 h.

2.3. Characterization of Thin Films

The crystal phase and crystalline orientation of the thin films were determined by x-ray diffraction (XRD, Bruker D8 advanced x-ray diffractometer) with CuK_α radiation ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) analysis; the samples were scanned from 30° to 55°. The optical transmission

spectra of the films were measured in the range of 300–1200 nm using a double-beam Lambda 35 UV/visible spectrophotometer. In addition, the electrical conductivity of the films was measured in a coplanar structure obtained with evaporation of four golden stripes on film surface. All spectra were measured at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The Crystalline Structure of Thin NiO Films

The XRD patterns for thin NiO films deposited on glass substrates at different annealing temperatures of 450, 500, 550 and 600°C for 2 h in air are shown in Fig. 1; XRD spectra indicate that the films exhibit polycrystalline structure that belongs to the cubic type of NiO. As can be seen, the films show XRD peaks at 37.2° and 43.3°, which correspond to the (111) and (200) crystal planes, respectively, of the cubic NiO phase ((JCPDS) No. 73-1519) [14]. For the increasing of annealing temperature from 450 to 550°C, it can be obtained that the (111) peak has higher intensity with the preferred orientation with (111) plane; however, the film annealed at 600°C has

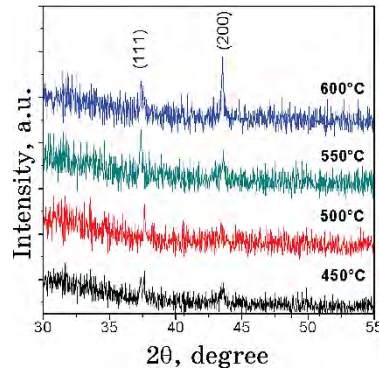


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of thin NiO films annealed at different temperatures.

TABLE 1. The structural parameters of thin NiO film as a function of the annealing temperature according to (111) diffraction peak.

Annealing temperature, °C	2θ, degree	β, degree	G, nm	a, nm	ε _{XX} , %
450	37.62	0.189	44.41	0.4138	-3.896
500	37.62	0.184	45.61	0.4138	-3.896
550	37.36	0.179	46.85	0.4166	-1.120
600	37.36	0.191	44.14	0.4166	-1.120

higher and sharper diffraction peaks indicating an improvement in (200) peak intensity compared to other films, revealing that the films are nanocrystalline with a preferred orientation with (200) plane perpendicular to substrate.

The diffraction peak angles of thin NiO films were estimated (Table 1), and the lattice parameter a for these films was calculated from XRD patterns by using the following equation [15]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}, \quad (1)$$

where a is the lattice parameter, h , k and l are the Miller indices of the planes, and d_{hkl} is the interplanar spacing. The variations of lattice parameter are shown in Tables 1 and 2.

In order to attain the detailed structure information, the grains' sizes G of (111) and (200) planes were calculated according to the Scherrer equation [16]:

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

where G is the crystallite size, λ is the x-ray wavelength ($\lambda = 1.5406$ Å); β is the full width at half-maximum (FWHM), and θ is Bragg angle of the diffraction peaks; their variations are shown in Tables 1 and 2.

The variation of crystallite sizes of thin NiO films according to (111) and (200) diffraction peaks as a function of annealing temperature is shown in Fig. 2. As can be seen, the crystallite sizes were varying in the range of 37 and 52 nm (see Tables 1 and 2). It can be seen that the crystallite sizes of (111) and (200) planes increase with increasing of annealing temperature from 450 to 550°C. Approximation of the crystallite sizes of (111) planes is high than those of (200) planes for annealing temperature smaller than 550°C. However, the film annealed at 600°C has a highest crystallite sizes of (200) planes in comparison with other. On the other hand, it can be noted that the optimal values of the average crystallite size of the

TABLE 2. The structural parameters of thin NiO film as a function of the annealing temperature according to (200) diffraction peak.

Annealing temperature, °C	2 θ , degree	β , degree	G , nm	a , nm	ϵ_{XX} , %
450	43.58	0.23	37.19	0.4150	-2.664
500	43.40	0.22	38.86	0.4167	-1.026
550	43.58	0.21	40.74	0.4150	-2.664
600	43.52	0.17	50.32	0.4156	-2.120

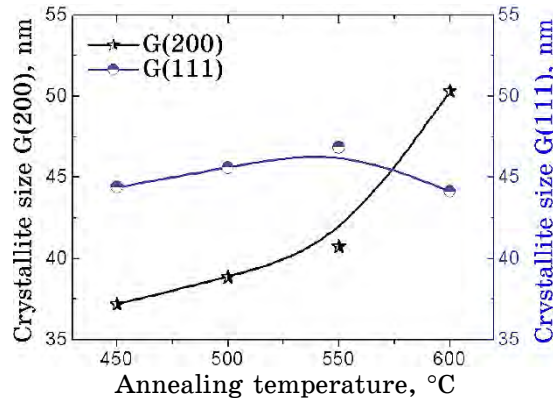


Fig. 2. The variation of crystallite size G according to the (111) and (200) diffraction peaks as a function of annealing temperatures of thin NiO films.

NiO films under consideration are observed beginning from 550°C of annealing temperature. The increase of the crystallite size has been indicated by the enhancement of the crystallinity and a -axis orientation of thin NiO films; these phenomena were observed in Refs. [1–6]. This result can be explained by coalescence of the crystallites of the thin films improved with oxygen diffusion [16].

The dislocation density (δ) defined as the length of dislocation lines per unit volume has been estimated using the equation [17]

$$\delta = \frac{1}{G^2}, \quad (3)$$

where δ is the measure of the amount of defects in a crystal. At a first glance, we can see that the values of δ depend on the annealing temperature (see Table 3). In Figure 3, it is presented the variation of the dislocation density δ according to (111) and (200) diffraction peaks that indicates that the effect of annealing temperature on the crystallization of thin NiO films can be observed at 600°C.

The lattice parameters are substrate dependent; the mean strain ε_{XX} values for thin NiO films can be calculated following formula [18]:

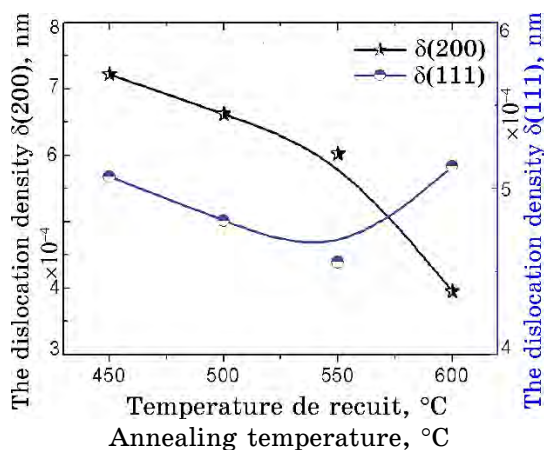
$$\varepsilon_{XX} = \frac{a - a_0}{a_0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

where ε_{XX} is the mean strain in thin NiO films (see Tables 1 and 2), a is the lattice parameter of thin NiO films, and a_0 is the lattice constant of bulk NiO material (standard $a_0 = 0.41769$ nm).

The variation of mean strain of (002) peak for thin NiO films is

TABLE 3. The dislocation density (δ) of thin NiO films according to the (111) and (200) diffraction peaks as a function of annealing temperatures.

Annealing temperature, °C	450	500	550	600
The dislocation density				
$\delta_{(111)} \cdot 10^{-4}$	5.072	4.807	4.556	5.133
$\delta_{(200)} \cdot 10^{-4}$	7.227	6.620	6.025	3.950

**Fig. 3.** The variation of dislocation density δ according to the (111) and (200) diffraction peaks as a function of annealing temperatures of thin NiO films.

presented in Tables 1 and 2. As can be seen, all values of the mean strains are measured in a tensile condition, and the negative values of the mean strains were observed in thin NiO films.

3.2. The Optical Properties of Thin NiO Films

The optical transmission of thin NiO films measured as a function of the wavelength is presented in Fig. 4. It shows the optical transmission spectra of thin NiO films deposited at different annealing temperatures. As can be seen, for the longer wavelengths ($\lambda > 400$ nm), all the films become transparent; it is also found that all the films show a high optical transmission, around 80%, in the visible region. The optical absorption at the absorption edge corresponds to the transition from valence band to the conduction band ($\lambda > 400$ nm), while the absorption in the visible region was related to some local energy levels caused by intrinsic defects. As clearly

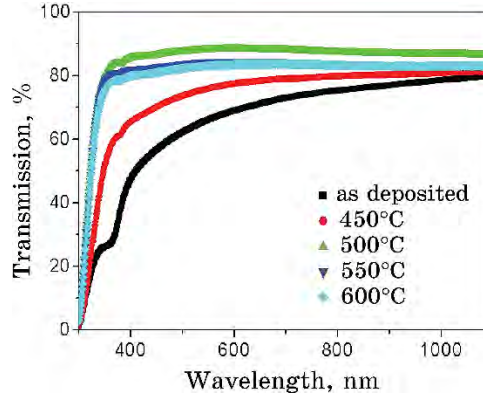


Fig. 4. Variation of spectral transmittance (T) with wavelength (λ) for thin NiO film annealed at different temperatures.

TABLE 4. Variation of the optical band-gap energy and the Urbach energy of thin NiO films with different annealing temperatures.

Annealing temperatures, °C	Optical gap energy E_g , eV	Urbach energy E_u , meV
As deposited	3.101	454.976
450	3.536	339.311
500	3.855	191.036
550	3.847	206.179
600	3.854	180.756

seen in this region, the transmission is decreased because of the onset fundamental absorption in the region of 300–350 nm.

The optical band-gap energy (Table 2) for thin NiO films is obtained by the following expressions [19]:

$$A = \alpha d = -\ln T, \quad (5)$$

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g), \quad (6)$$

where A is the absorbance, d is the film thickness, T is the spectral transmittance of thin films, α is the absorption coefficient value, C is a constant, $h\nu$ is the photon energy, and E_g is the band-gap energy for the semiconductor. The values of E_g and ΔE_g are listed in Table 4. On the other hand, we have used the Urbach energy (E_u), which is related to the disorder in the film network, as it is expressed as follows [19]:

$$A = A_0 \exp(h\nu/E_u), \quad (7)$$

where A_0 is a constant, $h\nu$ is the photon energy, and E_u is the Urbach energy, which is presented in Table 4.

The graph of $(Ah\nu)^2$ versus $h\nu$ plotted for NiO films fabricated at different annealing temperatures is shown in Fig. 5, *a*. It can be seen that the extrapolation of linear portion of the graph to the energy axis at $A = 0$ [30, 31] in the range of 300–350 nm gives band gap energy E_g shown in Table 2. Besides, Figure 5, *a* shows the graph of $\ln A$ versus $h\nu$ plotted to be used to deduce the Urbach energy [19].

Figure 6 shows the variations of the band-gap energy E_g and the Urbach energy E_u as functions of the annealing temperatures. The optical gap and disorder vary inversely. It is observed that the band-gap energy and Urbach energy of thin NiO films are increased after annealing; this result can be explained by nickel hydroxide

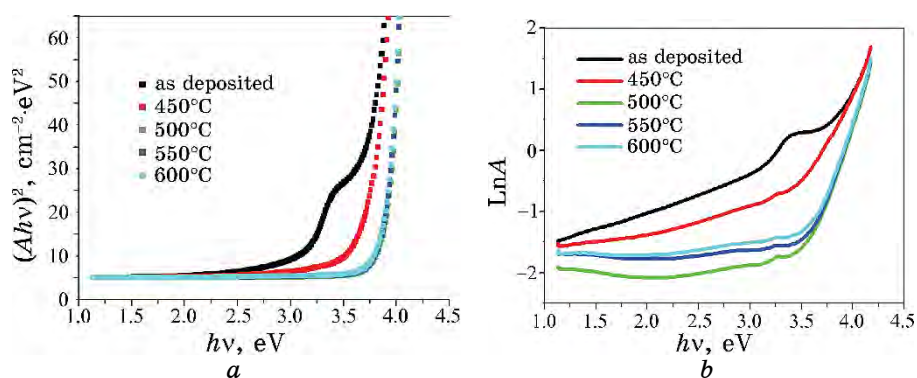


Fig. 5. Typical variations of $(Ah\nu)^2$ and $\ln A$ drawn as functions of photon energy $h\nu$ and used, respectively, for the band-gap energy (*a*) and Urbach energy (*b*) determination by means of extrapolation.

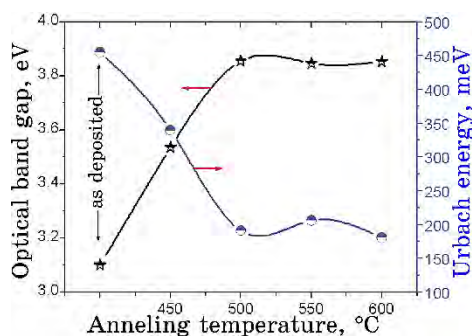


Fig. 6. The variations of optical band gap E_g and Urbach energy E_u for thin NiO films with annealing temperature.

found as deposited and can be decreased as evaporated with annealing at temperature, which is located between 500 and 600°C. This result can be explained by increasing the transmission of the films (see Fig. 4). The increasing optical gap at 500 and 600°C can indicate on oxygen diffusion with annealing. As can be seen in Fig. 6, a minimum Urbach energy for thin NiO film is reached between 500 and 600°C that means that this is a temperature adequate for less disorder; this can be explained by increasing of the crystallite size (see Fig. 2).

3.3. The Electrical Conductivity of Thin NiO Films

The four-point probe is preferred for measurement of sheet resistance (R_{sh}); in the linear four-point probe technique, the current (I) is applied between the two outer leads, and the potential difference (V) is measured across the two inner probes [33]. Since negligible contact and spreading resistance associated with the voltage probes, one can obtain a fairly accurate estimation of R_{sh} , using the following relation [20]:

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I}, \quad (8)$$

where I is the applied current, and V is the measured voltage. In the above-mentioned configuration, a correction factor of 4.532 was applied for the sample 2 cm×1 cm with equally spaced (2 cm²) probes. Figure 7 gives the sheet resistance R_{sh} . The result shows the conductivity of thin NiO film with increasing annealing tempera-

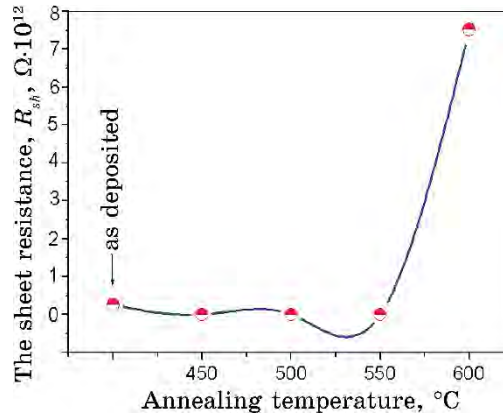


Fig. 7. The variation of electrical resistance of thin NiO films with annealing temperature.

tures. This is due to the increasing of the strain (because of fewer defects) (see Tables 1 and 2).

4. CONCLUSION

In summary, high-quality transparent thin NiO films were grown on glass substrates at room temperature by sol-gel-solution spin-coating method; the influence of annealing temperature on structural, optical, and electrical properties was investigated. The coated NiO films were annealed in air for 2 hours at different temperatures of 0, 450, 500, 550 and 600°C. The films were obtained at a concentration of sol-gel solution of 0.7 M. XRD spectra indicate that the films exhibit polycrystalline structure that belongs to the cubic type of NiO. The crystallite sizes of NiO thin films were increasing with increasing annealing temperature, reaching the maximum value of 50.32 nm for (200) plane obtained at 600°C. The crystallinity of the thin films is improved at high annealing temperature that was dependent on a few defects. Spectrophotometry (UV-vis) of NiO films deposited at different annealing temperatures shows an average transmittance of about 85%. The band-gap energy is increased after annealing from $E_g = 3.101$ to 3.855 eV for unannealed and annealed films at 500°C, respectively. At high annealing temperature, the thin NiO films become less disordered with a fewer defects that is related to the Urbach energy, which can be obtained by the order of magnitude as 180 meV at 600°C. The transparent semiconductor thin NiO films become conducting to have a minimum value of the sheet resistance R_{sh} found at lower temperature. The best-estimated structure and optical characterisation are achieved for annealed NiO film at 600°C.

REFERENCES

1. N. Beji, M. Reghima, M. Souli, and N. K. Turki, *J. Alloys Compd.*, **675**: 231 (2016).
2. Y. Aoun, B. Benhaoua, B. Gasmi, and S. Benramache, *Main Group Chem.*, **14**: 27 (2015).
3. F. Cinquini, L. Giordano, and G. Pacchioni, *Theor. Chem. Account.*, **120**: 575 (2008).
4. H. S. Gavale, M. S. Wagh, R. B. Ahirrao, and S. R. Gosavi, *Journal of Nanoscience and Technology*, **5**: 610 (2019).
5. X. Chen, L. Zhao and Q. Niu, *J. Elect. Mater.*, **41**: 3382 (2012).
6. Y. Shin, Y. Hwang, Y. Um, D. A. Tuan, S. Cho, and H. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, **63**: 1199 (2013).
7. D. S. Dalavi, M. J. Suryavanshi, S. S. Mali, D. S. Patil, and P. S. Patil, *J. Solid State Electrochemistry*, **16**, No. 1: 253 (2012).

8. K. O. Ukoba, A. C. Eloka-Eboka, and F. L. Inambao, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82**: 2900 (2018).
9. T. Miyata, H. Tanaka, H. Sato, and T. Minami, *J. Mater. Sci.*, **41**: 5531 (2006).
10. Y. S. Lin, D. J. Lin, L. Y. Chiu, and S. W. Lin, *J. Solid State Electrochemistry*, **16**: 2581 (2012).
11. X. C. Lou, X. J. Zhao, Y. L. Xiong, and X. T. Sui, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **54**: 43 (2010).
12. C. Chen, P. J. Perdomo, M. Fernandez, and A. Barbeito, *Journal of Energy Storage*, **8**: 198 (2016).
13. Y. A. Kumar Reddy, B. Ajitha, P. S. Reddy, M. S. Pratap Reddy, and J. H. Lee, *Electron. Mater. Lett.*, **10**: 907 (2014).
14. A. Diha, S. Benramache, and B. Benhaoua, *Optik*, **172**: 832 (2018).
15. S. Benramache, Y. Aoun, S. Lakel, H. Mourghade, R. Gacem, and B. Benhaoua, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **10**: 06032 (2018).
16. S. Benramache and B. Benhaoua, *Superlattices Microstruct.*, **52**: 1062 (2012).
17. H. L. Chen, Y. M. Lu, and W. S. Hwang, *Mater. Transact.*, **46**: 872 (2005).
18. S. Benramache, B. Benhaoua, and O. Belahssen, *Optik*, **125**: 5864 (2014).
19. Y. Aoun, B. Benhaoua, S. Benramache, and B. Gasmi, *Optik*, **126**: 5407 (2015).
20. B. Benhaoua, S. Abbas, A. Rahal, A. Benhaoua, and M. S. Aida, *Superlattices Microstruct.*, **83**: 78 (2016).

PACS numbers: 61.72.Mm, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.07.-b, 81.15.Cd, 81.40.Tv

Surface Morphology of Thin β -Ga₂O₃ Films Obtained by Radio-Frequency Sputtering

O. M. Bordun¹, B. O. Bordun¹, I. Yo. Kukharskyi¹, I. I. Medvid¹,
I. I. Polovynko¹, Zh. Ya. Tsapovska¹, and D. S. Leonov²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

²*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

Thin films of β -Ga₂O₃ formed from nanocrystalline grains are obtained by the method of radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering. Investigations of the surface morphology of thin films by atomic force microscopy (AFM) have shown that the average size of nanocrystalline grains, which form films, increases during thermal treatment. Based on the analysis of the results of the distribution of grain diameters, it is found that, regardless of fulfilment of thermal treatment, for thin films of β -Ga₂O₃, there is a trimodal distribution, which is formed during the deposition of films. The fulfilment of thermal treatment does not change the shape of this distribution and leads to a uniform increase of the grain sizes throughout the entire distribution.

Методом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення одержано тонкі плівки β -Ga₂O₃, які формуються з нанокристалічних зерен. Дослідження морфології поверхні тонких плівок методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) показали, що при проведенні термооброблення зростає середній розмір нанокристалічних зерен, які формують плівки. На основі аналізу результатів розподілу розмірів діаметрів зерен встановлено, що, незалежно від здійснення термооброблення, в тонких плівках β -Ga₂O₃ спостерігається тримодальний розподіл, який формується у процесі нанесення плівок. Здійснення термооброблення не змінює форму даного розподілу і приводить до рівномірного зростання розмірів зерен вздовж всього розподілу.

Key words: gallium oxide, thin films, nanocrystallites, trimodal distribution.

Ключові слова: оксид галію, тонкі плівки, нанокристаліти, тримодальний розподіл.

(Received 11 November 2020; in revised form, 10 February, 2021)

1. INTRODUCTION

Among the large number of materials for optoelectronics, luminescent materials used in the creation of displays, scintillators, devices for recording and visualization of information occupy a special place. In this regard, the films based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ are widely used as thin film materials, which are promising for field-effect transistors (FET) [1], gas sensors [2] and electrodes, transparent in the UV region [3, 4]. Depending on the method of obtaining and the dopant, such thin films are used as photoluminophors [5, 6], cathodoluminophors or electroluminophors [7, 8]. In general, the optical and electrical properties of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films are determined by the methods they were obtained, the regimes of deposition, and subsequent technological methods, which create different degrees of perfection of the obtained samples. Taking into account that the luminescence efficiency, electrical conductivity, and photoelectric properties of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films are largely determined by the dimensional, morphological, and structural properties of the nanoparticles, which form these films, the effect of thermal treatment on the surface morphology of thin films is investigated in this article. Thin films are obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering. The application of this method is considered as optimal for the deposition of semiconductor and dielectric thin films and allows controlling the structure and stoichiometry of the obtained thin films [9]. Among the high-precision methods in determining the size and study of the morphology of nanoparticles, there is atomic force microscopy (AFM), which is used in this work.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with a thickness of 0.2–0.8 μm were obtained by RF ion-plasma sputtering on substrates of $\nu\text{-SiO}_2$ fused quartz. RF sputtering was carried out in an atmosphere of argon in the system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. After deposition of the films, the heat treatment in argon atmosphere at 1000–1100°C was held. X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure of films with a predominant orientation in the (400), (002), (111), and (512) planes. The diffraction patterns for $\beta\text{-}$

Ga₂O₃ films were described by us earlier [10] in more details.

The surface morphology of films was investigated using atomic force microscope (AFM) 'Solver P47 PRO'. Processing of experimental data and calculation of surface morphology parameters were carried out, using the Image Analysis 2 software package.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the microphotographs of the surface of thin β -Ga₂O₃ films, obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering, without thermal treatment and after thermal treatment in an argon atmosphere. The topography of the samples was quantitatively characterized by standard parameters: root mean square roughness, maximum height of grains, mean grains' diameter, which were calculated according to AFM data for sections of the same size (1000×1000 nm). The characteristic parameters of thin β -Ga₂O₃ films without thermal treatment and after thermal treatment in ar-

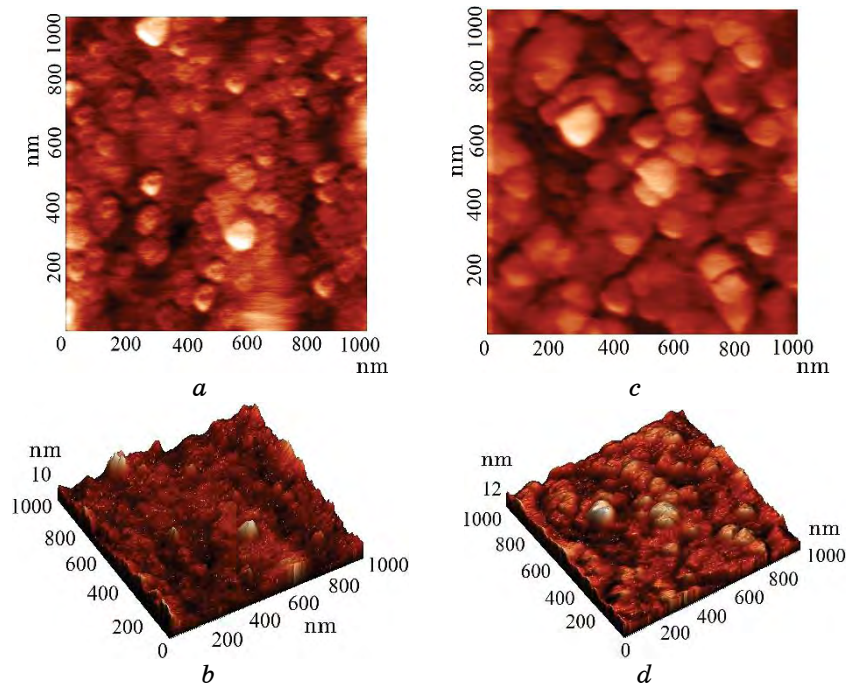


Fig. 1. Images of the surface morphology of thin β -Ga₂O₃ film obtained by RF sputtering: (*a*, *b*) without thermal treatment and (*c*, *d*) after thermal treatment in an argon atmosphere. Images *a* and *c* are two-dimensional; images *b* and *d* are three-dimensional.

gon atmosphere are listed in Table 1. As can be seen from the obtained results, the presence of thermal treatment has a significant effect on the size of the crystal grains and the surface roughness of the films.

The analysis of AFM images (Fig. 1) and parameters of crystalline grains (Table 1) of the surface of thin β -Ga₂O₃ films shows that, after thermal treatment of these thin films, the sizes of nanocrystalline grains, which form these thin films, increase. The increase in the size of the crystal grains and, in particular, the increase in the values of the root mean square roughness and the average diameter of the grains indicate a complication of the surface structure.

A comparison of the histograms of the distribution of grains' heights (Fig. 2) shows that thermal treatment of thin β -Ga₂O₃ films leads to the formation of higher peaks on the film surface and the increase of the interval of scatter of peaks in height.

The increase in the size of crystal grains and the simultaneous

TABLE 1. Parameters of crystallite grains of thin β -Ga₂O₃ films.

Parameter	Without thermal treatment	Thermal treatment in argon atmosphere
Mean grains' diameter, nm	19.6	62.7
Root mean square roughness, nm	8.5	10.6
Max height grains, nm	9.1	12.0
Mean grains' area, nm ²	692	6121
Mean grains' volume, nm ³	6572	70312

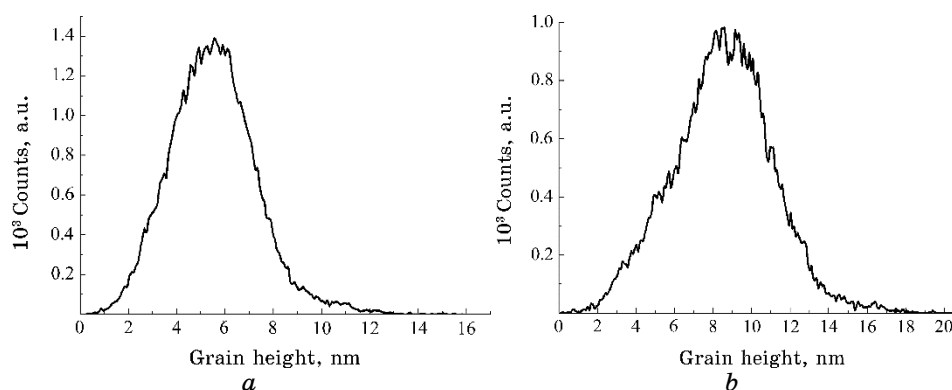


Fig. 2. Grain-height distribution on the AFM image of thin β -Ga₂O₃ films obtained by RF sputtering: (a) without heat treatment, and (b) after thermal treatment in argon atmosphere.

decrease in the concentration of grains in thin β -Ga₂O₃ films after thermal treatment (Fig. 1) indicate the possibility of the transition of the surface of thin β -Ga₂O₃ films after thermal treatment in a more nanostructured state due to the crystallization of the surface layer.

The characteristic size distributions of grain diameters of thin β -Ga₂O₃ films depending on the thermal treatment are shown in Fig. 3.

In a thorough review [11], the growth of crystal grains and the evolution of crystal structures are analyzed, and it is shown that polycrystalline thin films with a thickness of about 1 μ m or less, that is characteristic for our studied β -Ga₂O₃ films, often have 2D-like structures. In such structures, the most grains' boundaries are perpendicular to the film surface. Most materials analyzed in [11] form films with nonequilibrium grains, the size of which is smaller than the film thickness, and they form two-dimensional structures only after thermal treatment. Based on numerous results in [11], it was also concluded that the formation of grains in thin films is difficult-to-describe accurately on the basis of model representations or using comparisons with experimental analyzes used for the study of foam or monolayers. In the general, the grain sizes in polycrystalline films are lognormally distributed by size.

In some cases, further grain growth occurs due to 'abnormal' growth or predominant growth of several grains, which usually have specific crystallographic orientation ratios relative to the substrate surface plane. This situation is most likely characteristic of thin β -Ga₂O₃ films, which are obtained by us and characterized by a well-developed structure of the x-ray diffraction spectrum [10].

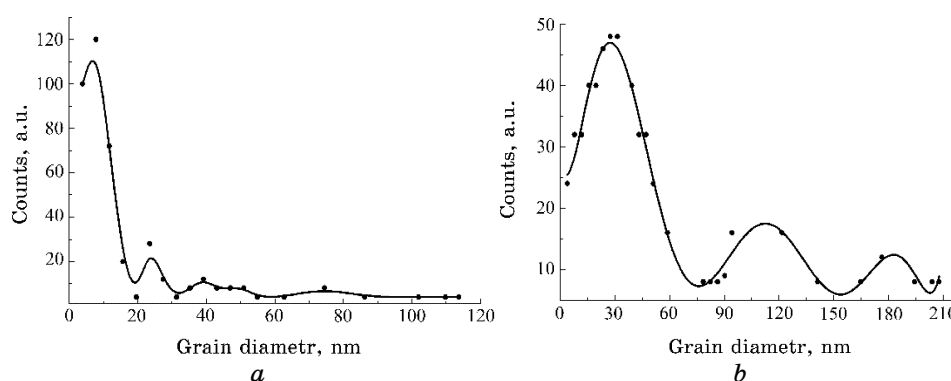


Fig. 3. Distribution of grain-diameter sizes and calculated approximation of the diameter distribution on AFM images of thin β -Ga₂O₃ films: (a) without thermal treatment, and (b) after thermal treatment in argon atmosphere.

TABLE 2. Maxima on the approximation of the distribution of grain-diameter sizes of thin β -Ga₂O₃ films.

Film of β -Ga ₂ O ₃	d_1 , nm	d_2 , nm	d_3 , nm	d_2/d_1	d_3/d_2
Without thermal treatment (I)	7	24	39	3.43	1.63
Thermal treatment in argon atmosphere (II)	30	108	178	3.60	1.65
$d_i(\text{II})/d_i(\text{I})$	4.29	4.50	4.56		

When the number of growing grains leads to a ‘matrix’ of grains outside the static boundaries, a bimodal size distribution of grains develops, that is called the growth of secondary grains [12]. The grains, which grow abnormally, often have a limited or uniform texture. The growth of secondary grains in thin films usually involves evolution in the distribution of grain textures as well as evolution in the distribution of grains by size.

Our results of grain-size diameter distribution for thin β -Ga₂O₃ films (Fig. 3) show that, regardless of the presence of thermal treatment of these films, at least, a trimodal distribution is observed, that is most likely characterized by growth of not only secondary grains but also tertiary ones. Since this situation is typical for freshly applied films without thermal treatment, the growth of secondary and tertiary grains occurs in the process of RF spraying of thin films. The characteristic maxima on the approximation of the distribution of grain-diameter sizes of thin β -Ga₂O₃ films and some relations between them are given in Table 2.

As can be seen from Table 2, the presence of thermal treatment leads to an increase in grain size in the trimodal distribution, but does not change the shape of the distribution. This is confirmed by fairly close values of the ratios of primary, secondary and tertiary maxima in the distribution of grain-diameter sizes in films both without thermal treatment and in the presence of thermal treatment. In addition, the close values of the ratio $d_i(\text{II})/d_i(\text{I})$ indicate that, in the process of thermal treatment, there is an almost uniform increase in the size of the grain diameters of the primary, secondary and tertiary maxima distribution of grain diameters.

4. CONCLUSIONS

It has been established that, during RF ion-plasma sputtering, thin β -Ga₂O₃ films consisting of nanometer grains are formed. According to AFM data, it is shown that the presence of thermal treatment in an argon atmosphere leads to an increase in the average diameters

of nanocrystalline grains from 19.6 to 67.2 nm. Based on the analysis of grain-diameter size distribution results, it was found that, regardless of the presence of thermal treatment, the trimodal distribution is observed in thin β -Ga₂O₃ films due to the growth of secondary and tertiary grains, which occur in the process of RF deposition of thin films. The presence of thermal treatment does not change the shape of the established trimodal distribution and leads to a uniform increase in grain diameters of the primary, secondary and tertiary maxima of the distribution of grains' diameters.

REFERENCES

1. K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, No. 9: 092106 (2006).
2. N. D. Cuong, Y. W. Park, and S. G. Yoon, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **140**, No. 1: 240 (2009).
3. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, No. 6: 4166 (2000).
4. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. S. Zvizlo, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 3: 483 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.03.483>
5. J.-G. Zhao, Zh.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, and E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, No. 10: 3787 (2008).
6. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017).
7. P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, and J. F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B*, **146**, Nos. 1–3: 252 (2008).
8. T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, and T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, No. 6A: L524 (2000).
9. E. V. Berlin and L. A. Seydman, *Ionno-Plazmennyye Protsessy v Tonkoplnochnoy Tekhnologii* [Ion-Plasma Processes in Thin-Film Technology] (Moscow: Tekhnosfera: 2010) (in Russian).
10. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, B. O. Bordun, and V. B. Lushchanets, *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, No. 5: 771 (2014).
11. C. V. Thompson, *Sol. State Phys.*, **55**: 270 (2001).
12. C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **58**: 763 (1985).

PACS numbers: 61.05.cp, 78.66.Hf, 78.66.Jg, 78.67.Bf, 81.05.Dz, 81.15.Rs, 81.40.Rs

Impact of Deposition Rate on the Structural, Optical, and Electrical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Prepared by Solar Spray Pyrolysis Method

Bedreddine Maaoui^{1,2}, Yacine Aoun², and Said Benramache³

¹*VTRS Laboratory, Faculty of Technology,
University of El-Oued,
39000 El-Oued, Algeria*

²*Mechanical Department, Faculty of Technology,
University of El-Oued,
39000 El-Oued, Algeria*

³*Material Sciences Department, Faculty of Science,
University of Biskra,
07000 Biskra, Algeria*

In the present research, thin films of zinc oxide (ZnO) are elaborated by solar spray pyrolysis method with using solar energy to heat glass substrate at 450°C in ambient atmosphere without any special conditions. This method was developed in our laboratory using simple tools. The zinc acetate with a molarity of 0.1 M was sprayed with deferent deposition rates (7, 11 and 13 ml). The effect of such depositions on the structural, optical, and electrical properties is examined by using x-ray diffraction (XRD), ultraviolet and visible spectroscopy, and four-point probe method, respectively. The analysis of properties shows that ZnO films are polycrystalline with the preferential orientation (002) and are crystallized in the wurtzite-phase type. The grain size increases to 23 nm, then decreases until it reaches 16 nm. The direct band-gap value decreases from 3.30 to 3.28 eV, when the thickness increases from 126 to 148 nm. As revealed, the conductivity varies with film thickness.

У цьому дослідженні тонкі плівки оксиду цинку (ZnO) були розроблені методом сонячної піролізу пульверизованого шару — за допомогою використання сонячної енергії для нагрівання скляної підкладки за температури у 450°C у атмосфері навколишнього середовища без жодних особливих умов. Цю методу було розроблено в нашій лабораторії за допомогою простих інструментів. Ацетат цинку з молярністю у 0,1 М розпоршували за різних швидкостей осадження (7, 11 і 13 мл). Вплив таких осаджень на структурні, оптичні й електричні властивості дослі-

джували за допомогою рентгенівської дифракції (XRD), ультрафіолетової та видимої спектроскопії та чотироточкової зондової методи відповідно. Аналіза властивостей показує, що плівки ZnO є полікристалічними з переважною орієнтацією (002) та кристалізуються у фазі вюртцитового типу. Розмір зерна збільшується до 23 нм, потім зменшується до досягнення 16 нм. Величина забороненої енергетичної зони з прямими переходами зменшується від 3,30 до 3,28 еВ, коли товщина збільшується від 126 до 148 нм. Виявлена електропровідність змінюється залежно від товщини плівки.

Key words: ZnO, thin films, deposition rate, solar spray pyrolysis technique.

Ключові слова: ZnO, тонкі плівки, швидкість осадження, методика сонячної піролізу пульверизованого шару.

(Received 24 March, 2020)

1. INTRODUCTION

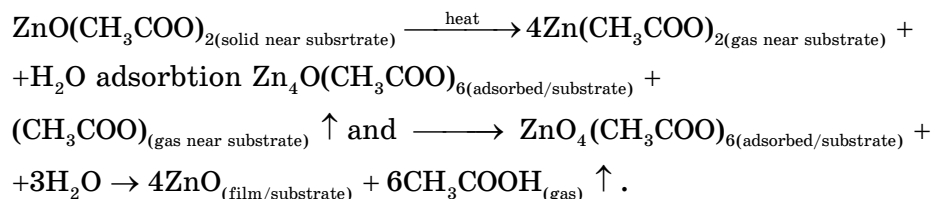
Zinc oxide (ZnO), which is one of the most important II–VI semiconductor materials, is semiconductor with a wide direct energy band gap of 3.37 eV [1]. At room temperature, ZnO has a hexagonal wurtzite-type structure and a natural *n*-type electrical conductivity; whereby changing the annealing conditions and doping, the resistivity may be adjusted by order of magnitude to 10^{-4} Ohm-cm [2]. Recently, ZnO takes some important part of researching, because it has high chemical and mechanical stability that allows it to be used in photovoltaic cells [3]; his wide direct band gap makes it transparent for a large wavelength range in the solar spectrum [4]; ZnO has considerable thermal stability in hydrogen plasma atmosphere, low electrical resistivity [5], and low cost price. All these properties make it the most important transparent conducting oxides [6] (TCO). Several deposition techniques have been widely used to produce TCO films, namely, RF magnetron sputtering [7], molecular beam epitaxy (MBE) [5], reactive thermal evaporation [8], pulsed laser deposition (PLD) [9], chemical vapour deposition [10], electrochemical deposition and spray pyrolysis technique (SPT) [11]. Among these methods, spray pyrolysis has many advantages to allow it to be the most appropriate technique for producing thin films such as simpler and inexpensive one and taking a hand to obtain films with the efficient properties for optoelectronic applications.

In this work, we deposited thin ZnO films on glass substrate, using solar spray pyrolysis technique, and we have studied the impact of deposition rate on the structural, optical, and electrical properties of thin ZnO films. The main goal for this research is to find

optimum information on deposition rates, which give reliable properties, and use renewable energy such as solar energy to produce semiconductors.

2. EXPERIMENTAL

The spray pyrolysis technique permits to obtain thin films of metal oxides with the required properties, as it is the case for the ZnO material. In this method, the solution precursor was prepared by dissolving 0.1 M $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O})$ in deionised water. To stabilize and acquire transparent solution, we have added a few drops of concentrated hydrochloric acid (HCl) and stirred the mixture at 60°C for 120 min. Before started spraying the solution, we had taken R217102 glass with $30\text{ cm}\times 7.5\text{ cm}\times 0.1\text{ cm}$ as substrate and cleaned it. To heat the substrates, we had used the solar cells' method, wherever, we have fabricated solar parabolic concentrator as shown in Fig. 1; the sun rays fall on a mirror coated parabolic surface (reflector), reflecting toward the area where the substrates are placed (receiver). When Zn precursors sprayed over a hot substrates glass, a pyrolytic process occurred, and ZnO films were produced. The possible reaction proposed by Paraguay *et al.* [12] is as follows:



The Bruker AXS-8D diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$) was employed to record the XRD pattern of the de-

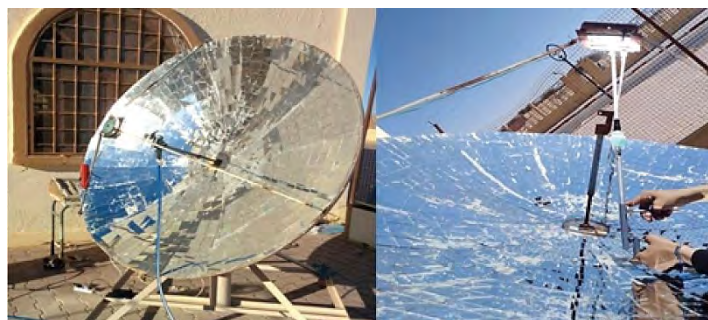


Fig. 1. The experimental setup.

posited thin ZnO films. The optical transmittance of the as-prepared thin ZnO films was recorded in the range of 300–900 nm by an ultraviolet–visible spectrophotometer (SHUMADZU UV-1800). Finally, the electrical resistivity of the resulting films were investigated using four-probe methods with Keithley 2400-LV Low Voltage SourceMeter instrument at the room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Crystal Structure of Thin ZnO Films

The x-ray diffraction patterns of the solar spray-deposited thin ZnO films are shown in Fig. 2. As can be noticed, there are seven obvious peaks corresponding to (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) planes. The XRD spectrum shows well that all films are

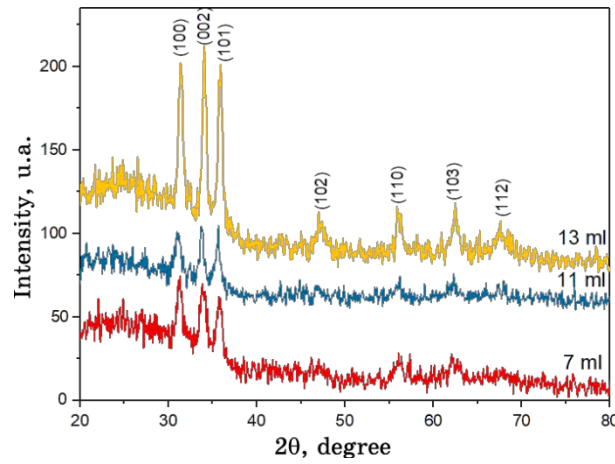


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of thin ZnO films at different deposition rates.

TABLE 1. Recapitulating measured values of Bragg angle (2θ), the interplanar spacing (d), the full width at half-maximum (FWHM), the crystallite size (G), and lattice parameters (c and a) for thin ZnO films as a function of deposition rate.

Deposition rate, ml	hkl	2θ , degree	d , Å	FWHM, degree	G , nm	c , Å	a , Å
07	002	33.89	2.64461	0.62	12.26	5.28922	3.305192
11	002	33.75	2.65528	0.32	23.43	5.31056	3.232482
13	002	34.01	2.63565	0.45	16.72	5.2713	3.326635

polycrystalline in nature with a hexagonal wurtzite-type structure (JCPDS card no. 036-1451) [13]. The XRD patterns of all the samples indicated increased intensities for the peaks due to the increasing in thickness or the quantity of precursors deposited [14]. As can be seen, the (002) plane indicates preferential orientation along the c -axis. The full width at half-maximum (FWHM), β , of thin ZnO films for (002) plane is given in Table 1. As the thickness increases, FWHM of thin films shows an increase and then decrease. The lattice parameters ' a ' and ' c ' were calculated using the lattice spacing (d_{hkl}) of (002) plane and the following relation [15]:

$$d_{hkl} = \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

The crystallite size of thin ZnO films (G) was calculated using a well-known Scherrer's formula [16]:

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

where λ is the x-ray wavelength (of 1.5406 Å), β is the observed angular width at half-maximum intensity (FWHM) of the peak, and θ is the Bragg's angle.

Figure 3 shows the variation of crystallite size as a function of deposition rate; it can be observed in Fig. 3 that the crystallite size increases until reaching the value of 23.43 nm, which corresponds to the deposition rate of 11 ml indicating by an improvement in the

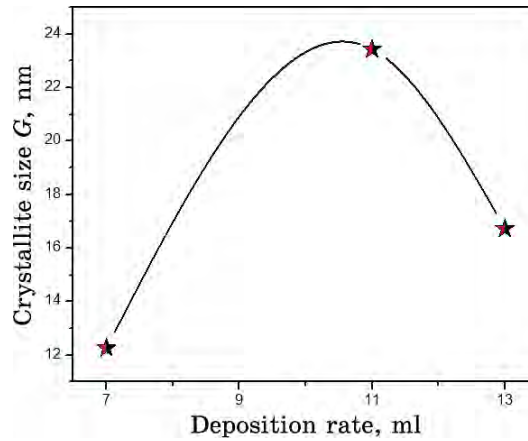


Fig. 3. The variation of crystallite size as a function of deposition rate for thin ZnO films.

crystallinity [17], then decreases that provides an adequate explanation for the deterioration in the crystallinity of the films. The c -axis strain (ε_{zz}) values have been calculated using the following equation [18]:

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

where c is the lattice parameter of the thin films calculated from the x-ray diffraction data, and c_0 is the lattice parameter of bulk ZnO (standard $c_0 = 0.5206$ nm). Table 1 gives the variation of values of Bragg angle (2θ), the interplanar spacing (d), the full width at half-maximum (FWHM), the crystallite size (G), and lattice parameters (c and a) for thin ZnO films as a function of deposition rate.

3.2. Optical Properties of Thin ZnO Films

The impact of deposition rate on the optical transmittance of the ZnO samples is shown in Fig. 4. As the thickness increases and, therefore, the deposition time increases, the transmittance of films decreases; this result was expected, as the deposition time is increased, the absorbance of photons in a material increases. Additionally, the roughness is proportional to the thickness that provides increasing in multiple internal reflections at the surface and gives an adequate explanation for the decreasing in transparency level [14].

For further study of the effect of deposition rate on optical properties of thin ZnO films prepared by solar spray pyrolysis, we use the transmission spectra recorded within the 300–900 nm wavelength region to calculate band gap energy (E_g) and Urbach energy (E_u).

The E_g value is calculated by means of the Tauc plot and using the following relation [19]:

$$(Ah\nu)^2 = C(h\nu - E_g), \quad (4)$$

where A is the absorbance, C is a constant, $h\nu$ is the photon energy, and E_g is the band gap energy of the thin films. Figure 5 shows a variation of $(Ah\nu)^2$ as a function of $(h\nu)$ used to inferring optical band gap E_g . The Urbach tail energy (E_u) is expressed from the following relation [20]:

$$A = A_0 \exp(h\nu / E_u), \quad (5)$$

where A_0 is a constant, $h\nu$ is the photon energy, and E_u is the Ur-

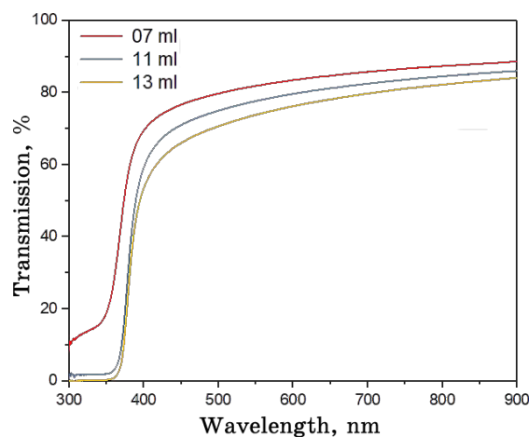


Fig. 4. Transmission spectra $T(\lambda)$ of thin ZnO films for different deposition rates.

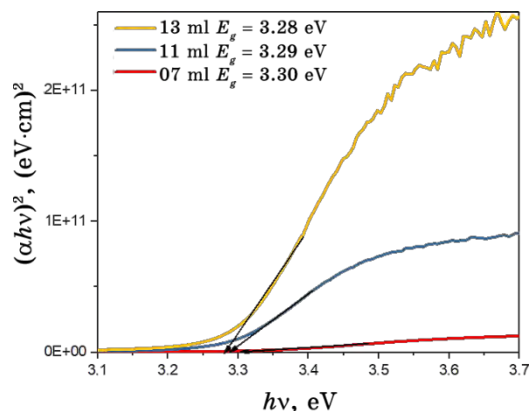


Fig. 5. The typical variation of $(Ahv)^2$ vs. photon energy for all deposited thin ZnO films as a function of deposition rate.

bach energy. The values of E_g and E_u are mentioned in Table 2. As it can be seen in Fig. 6, the E_g values estimated decrease slightly from 3.30 to 3.28 eV. In contrast, the E_u values increase with the thickness. This is due to disorder in the film [21].

3.3. The Electrical Resistivity of Thin ZnO Films

The electrical resistivity was measured by the Keithley electrometer 2400 using the four-probe method with a closer temperature, where a constant current is applied to the films and the different voltages are concluded. Figure 7 shows the variation of the electrical resis-

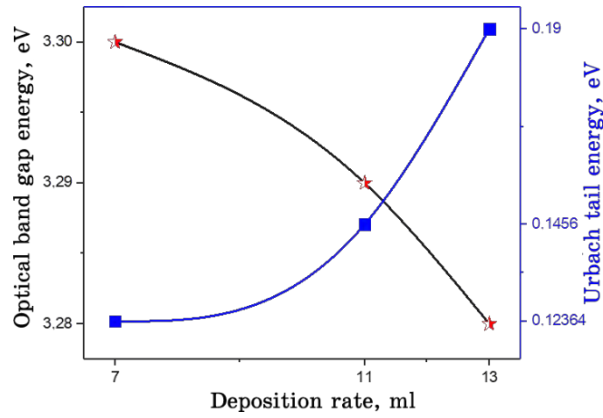


Fig. 6. The variations of optical band gap E_g and Urbach energy E_u for thin ZnO films with deposition rate.

TABLE 2. Recapitulating measured values of band gap energy (E_g), Urbach energy (E_u), and electrical resistivity (ρ) for thin ZnO films as functions of deposition rate.

Deposition rate, ml	E_g , eV	E_u , meV	ρ , $\Omega\cdot\text{cm}$
07	3.30	123.2	1.19
11	3.29	145.6	0.01
13	3.28	190.0	0.08

tivity ρ of ZnO at different deposition rates; it can be observed that the resistivity decreases from 1.19 to 0.01 $\Omega\cdot\text{cm}$ with the deposition rate increasing from 7 to 11 ml; then the resistivity slightly increases reaching 0.08 $\Omega\cdot\text{cm}$ as the deposition rate increases to 13 ml. The decrease of resistivity from 1.19 to 0.01 $\Omega\cdot\text{cm}$ can be explained by the improvement in the crystallite size that causes the decrease in grain-boundary scattering [14]. As for the increase in resistivity, this is due to deterioration of the crystallinity.

4. CONCLUSIONS

In the present study, solar spray deposition method was used to fabricate ZnO films for different thicknesses (7, 11 and 13 ml). The impact of deposition rate on the structural, optical, and electrical properties is studied and found to be influenced. The XRD results show that the films are polycrystalline of the hexagonal wurtzite type, and the (002) plan was preferred orientation. The crystallite size increases until it reaches 23.43 nm and then decreases to 16.72

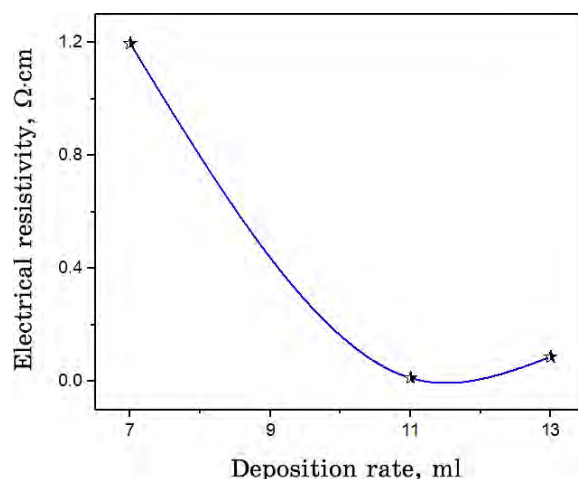


Fig. 7. Electrical resistivity of thin ZnO films at different deposition rates.

nm perhaps due to crystallinity case. Optical proprieties show that the transmittance decreases when the deposition time increases, and, with increasing of the film thickness, the values of band gap energy and Urbach energy change oppositely. The smallest recorded value of E_g is of 3.28 eV, whereas the Urbach energy is of 190.0 meV, and the deposition rate corresponds 13 ml. The low result of the electrical resistivity (0.01 Ω -cm) is achieved at highest value of crystallite size.

REFERENCES

1. K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, and H. Rathnayake, *RSC advances*, **9**: 14638 (2019).
2. S. K. Sahoo, C. A. Gupta, and U. P. Singh, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**: 7161 (2016).
3. T. Logu, P. Soundarrajan, D. Naveena, K. Sankarasubramanian, S. S. Kumar, and K. Sethuraman, *Solar Energy*, **177**: 108 (2019).
4. E. Karimi and S. M. B. Ghorashi, *Journal of Electronic Materials*, **49**: 364 (2020).
5. S. Benramache, *Annals of West University of Timisoara - Physics*, **61**, Iss. 1: 64 (2019); DOI: [10.2478/awutp-2019-0006](https://doi.org/10.2478/awutp-2019-0006)
6. H. Belkhalifa, H. Ayed, A. Hafdallah, M. Aida, and R. T. Ighil, *Optik*, **127**: 2336 (2016).
7. S. Benramache, Y. Aoun, A. Charef, B. Benhaoua, and S. Lakel, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **49**: 177 (2019).
8. A. A. Ramirez, I. Gil, G. Gordillo, and A. M. Latifi, *Thin Solid Films*, **698**: 137846 (2020).
9. M. H. Suhail, I. K. Adehmesh, S. M. A. Kareem, D. A. Tahir, and

- O. G. Abdullah, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **21**: 355 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00182-3>
10. S. Saini, P. Mele, T. Oyake, J. Shiomi, J.-P. Niemelä, M. Karppinen et al., *Thin Solid Films*, **685**: 180 (2019).
 11. Y. Aoun, R. Meneceur, S. Benramache, and B. Maaoui, *Physics of the Solid State*, **62**: 131 (2020).
 12. E. Andrade and M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films*, **350**: 192 (1999).
 13. K. Sandeep, S. Bhat, P. Kumar, S. R. Maidur, F. J. Serrao, and S. Dharmaprakash, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **107**: 47 (2019).
 14. T. P. Rao and M. Santhoshkumar, *Applied Surface Science*, **255**: 4579 (2009).
 15. O. Bazta, A. Urbieto, J. Piqueras, P. Fernández, M. Addou, J. Calvino et al., *Ceramics International*, **45**: 6842 (2019).
 16. S. Susilawati, A. Doyan, L. Mulyadi, and S. Hakim, *Jurnal Penelitian Pendidikan IPA*, **6**: 1 (2020).
 17. F. Khediri, A. Hafdallah, and M. Bouhelal, *Defect and Diffusion Forum*, **397**: 81 (2019); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.397.81>
 18. K. Salim, M. Medles, A. Nakrela, R. Miloua, A. Bouzidi, and R. Desfeux, *Optik*, **210**: 164504 (2020) ; <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164504>
 19. A. K. Ambedkar, M. Singh, V. Kumar, V. Kumar, B. P. Singh, A. Kumar, and Yo. K. Gautam, *Surfaces and Interfaces*, **19**: 100504 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100504>
 20. A. R. Hegazy, B. Salameh, M. Mathai, and A. Alsmadi, *Ceramics International*, **46**, Iss. 9: 13151 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.089>
 21. S. Benramache, Y. Aoun, S. Lakel, and B. Benhaoua, *Materials Research Express*, **6**: 126418 (2019).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 78.20.Ci, 78.30.Fs, 78.40.Fy, 78.67.Bf, 81.16.Be

Low-Temperature Growth of ZnO Nanoparticles by Using Autoclave

A. K. M. Shahabuddin¹, Nasrin Jewena², Sujan Kumar Das¹,
Jahirul Islam Khandaker¹, and Farid Ahmed¹

¹*Department of Physics,
Jahangirnagar University,
Savar, Dhaka-1342, Bangladesh*

²*Department of Chemistry,
Jahangirnagar University,
Savar, Dhaka-1342, Bangladesh*

Zinc-oxide nanoparticles have been synthesized by using an easy, cheap, and rapid green method, namely, hydrothermal method with the assistance of stainless-steel autoclave at two different temperatures (100°C and 150°C), and their structural, optical, and chemical properties are investigated. XRD analysis identified the hexagonal wurtzite-type structure of ZnO nanoparticles as well as indicated that the crystallite size increased from 10.08 nm to 37 nm along with the elevated growth temperature from 100°C to 150°C. The transmittance spectra showed a sharp decrease in the transmittance after crossing a certain wavelength that was the strong evidence of cut-off wavelength for the transmittance of ZnO nanoparticles. The observed band gaps from the Tauc plot were of 3.60 eV and 3.05 eV at growth temperature 100°C and 150°C, respectively. The FTIR spectrum showed the incomplete removal of organic solvent. However, more organic-solvent presence was observed at high growth temperature indicating existence of more impurity compared to lower growth temperature.

Наночастинки оксиду цинку були синтезовані за допомогою простої, дешевої та швидкої зеленої методи, а саме, гідротермічної методи за допомогою автоклаву з неіржавійної криці за двох різних температур (100°C та 150°C), а їхні структурні, оптичні та хемічні властивості досліджуються. Рентгенографічна аналіза виявила гексагональну вюрцитного типу структуру наночастинок ZnO, а також показала, що розмір кристалітів збільшився від 10,08 нм до 37 нм разом із підвищеною температурою росту від 100°C до 150°C. Спектри пропускання показали різке зменшення пропускання після перетину певної довжини хвилі, що стало вагомим свідченням граничної довжини хвилі для пропускання наночастинок ZnO. Спостережувані ширини забороненої (ене-

рретичної) зони на Тауковій ділянці становили 3,60 eV і 3,05 eV за температури росту у 100°C і 150°C відповідно. Інфрачервоний спектр на основі Фур'є-перетвору показав неповне видалення органічного розчинника. Однак спостерігалось більше присутності органічного розчинника за високої температури росту, що вказує на наявність більшої кількості домішок порівняно з нижчою температурою росту.

Key words: ZnO nanoparticles, hydrothermal method, autoclave, optical properties, XRD, FTIR.

Ключові слова: наночастинки ZnO, гідротермічна метода, автоклавне оброблення, оптичні властивості, Рентгенівська дифракція, інфрачервона спектроскопія на основі Фур'є-перетвору.

(Received 3 July, 2020)

1. INTRODUCTION

Semiconducting nanomaterials have unique optical, mechanical, electrical, magnetic, electrical properties, which make promising application in the field of solar cells (photovoltaic cells), optical planar waves' guides, electronics, catalysis, optical communication, energy storage, sensing, data storage, transmission, environmental protection, cosmetics, and light emitting devices (LEDs) [1–3]. Among all of the classes of semiconducting nanomaterials, preparation and applications of the metal-oxide nanostructures play a vital role in many areas of chemistry, physics, and materials science [4, 5].

Zinc-oxide nanoparticle is one of the II–VI materials, and it has some of the advantages over the other semiconducting materials [6] such as high electron mobility with undoped state, high thermal conductivity, good transparency, large breakdown field due to high band gap. It can also be used in the high-temperature operation due to its thermal stability. It is a direct band-gap material having the direct band gap of 3.37 eV at room temperature, and its binding energy is of 60 meV [7], whereas the binding energy of GaN is of 28 meV [8]. All these novel properties of ZnO nanoparticles have attracted the researchers to focus on synthesis, characterization and device application of ZnO nanomaterials. ZnO nanostructures have high demand in the technological application, and this demand enforces the researchers and scientists for the development of the synthesis techniques of high-quality zinc-oxide nanostructures. All of the synthesis techniques of nanomaterials can be classified in two classes. If the small building blocks congregate to form a larger structure, then it is called 'Bottom Up' method where the main controlling parameters are morphology, crystallinity, particle size, and chemical composition [9]. Another synthesis technique is named as

'Top Down' method where the larger objects are altered into smaller structures [10]. The variety of nanostructured materials such as, nanowires [11], nanotubes, nanorings, nanotetrapods have been synthesized by chemical vapour deposition method [12], thermal evaporation method [13], sol-gel method [14], co-precipitation method [15], hydrothermal method [16–20], electrodeposition method [21], and chemical bath deposition method [22].

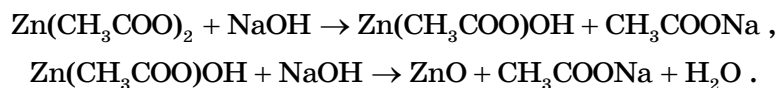
This research mainly focuses on the hydrothermal synthesis technique for ZnO nanoparticles to control over size. The hydrothermal method is a synthesis technique that grows crystals and nanocrystals using reactions in a liquid medium at elevated temperatures and pressures. There are numerous advantages of the hydrothermal method including aggregate reduction resulting in monodispersity, ability to morphological control of the final products, and crystalline product [23]. The main interest of this research work focuses on the growth parameters, which influence the synthesis of ZnO nanostructures in a significant scale.

2. EXPERIMENTAL

The ZnO nanomaterials were synthesized by using autoclave assist hydrothermal process. The total synthesis process was maintained under low temperature. We designed a desired shaped (cylindrical) autoclave for low-cost production of ZnO nanoparticles. We made such an arrangement that prevented any kind of leakage inside the autoclave, which is necessary for the production of ultrafine metal-oxide nanoparticles.

Firstly, stock solutions of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M) was prepared in 50 ml methanol under stirring. To this stock solution, 25 ml of NaOH (0.3 M) solution prepared in methanol was added under continuous stirring. Then, these solutions were transferred into stainless-steel autoclaves and maintained at various temperatures in the range of 100–150°C for 6 hours under autogenous pressure. It was then allowed to cool naturally to room temperature. After the reaction was complete, the resulting white solid products were washed with methanol, filtered and then dried in air in a laboratory oven at 60°C.

All of these steps can be described as follows:



To get fine grain powders to maximize surface area, to reduce particle size and to get a homogeneous mixture, powder was milled.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The ZnO nanomaterials were synthesized by using autoclave at two different temperatures (at 100°C and 150°C) and characterized by x-ray diffractometry (XRD), UV–Vis Spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) for structural, optical, and chemical properties' study, respectively.

3.1. X-Ray Diffraction Analysis

Structural analysis of the sample has been done by powder x-ray diffraction method using a computer-controlled GBC EMMA x-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation (under operating voltage of 40 kV, current of 40 mA and maximum temperature of 1600°C) using wavelength of 1.5406 Å. The scanning angular range was $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ to get possible fundamental picks for each sample.

The results of x-ray diffraction for increasing growth temperatures are shown in Fig. 1, *a*. The XRD spectra show typical hexagonal wurtzite-type structure of ZnO with respect to standard card (JCPDS No. 79-0208). The crystallite sizes of ZnO were calculated using the Debye–Scherer's formula [24]: $D = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)$, where λ , θ and β are the x-ray wavelength (1.54056 Å), Bragg's diffraction angle and line width at half-maximum of the ZnO (101) diffraction peak, respectively. The crystallite size of the ZnO nanoparticles increased from 10.08 to 37 nm with an increase in growth temperature from 100 to 150°C. It was observed that the XRD-peak broadening decreases, while the intensity increases confirming an improved crystal quality with increased growth temperature. Expan-

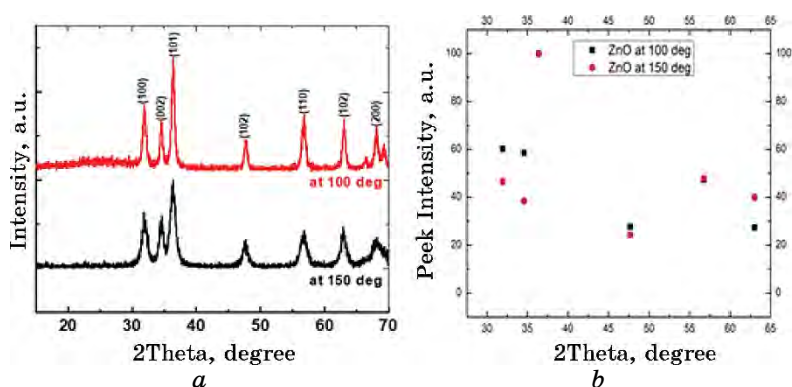


Fig. 1. (*a*) X-ray powder diffraction pattern and (*b*) comparison of changes in peak intensity and positions for ZnO nanoparticles prepared at 100°C and 150°C growth temperature.

sion of the lattice due to increased growth temperature is responsible for increase in lattice parameters a and c determined by the following equation:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2},$$

where d is interplanar spacing, h, k, l are the Miller indices, a, c are the lattice parameters. For hexagonal structure, $a = b \neq c$ and $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$.

The volume of the unit cell was calculated by using the following formula [24]:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c.$$

Zn–O-bond length was calculated by using the following relation [25]:

$$L = \sqrt{\left[\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 c^2 \right]},$$

where the u parameter for the wurtzite-type structure is given by

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25.$$

Now, different measured properties of nanostructured ZnO materials have been calculated and tabulated in Table. The c/a ratio is ob-

TABLE. Different measured properties of ZnO nanoparticles.

Sample	Lattice Parameters, Å				c/a ratio	Unit cell volume, V , (Å) ³	d -spacing at (101), Å	Zn–O-bond length, L , Å
	$a = b$		c					
	Experimental	ASTM standard	Experimental	ASTM standard				
at 100°C	3.25		5.22		1.6062	47.7494	2.47492	1.9795
		3.250		5.207				
at 150°C	3.26		5.23		1.6043	48.1357	2.46949	1.9848

served to decrease with the increasing the growth temperature. The average ratio of lattice parameters, c/a , is of approximately 1.60525 that is slightly greater than the ASTM standard value (1.60215). The interplanar spacing has been decreased due to small shift in 2θ due to increase in growth temperature. The unit-cell volume and Zn–O-bond length were found to be increased with the increase of synthesis temperature. Similar trend was observed from the particle size data. It is observed that the values of lattice parameters, volume of unit cell and interplanar spacing are in good agreement with the ASTM standards. Again, the values of Zn–O-bond length are also in good agreement with the result obtained by Ilican *et al.* [26].

Figure 1, *b* shows how the peak intensity of the particles decreases continuously with the increase in growth temperature and as width of the peaks gets narrower. Maximum emission intensity was observed for growth temperature of 150°C, while maximum peak width was at 100°C. As the particle becomes thicker, the crystalline quality is improved, and preferred orientation of the grain is enhanced. The decrease of the FWHM with increasing growth temperature could be due to the coalescence of grains at higher temperatures leading to increase in the average crystallite size. According to Ostwald ripening, the increase in the particle size is due to the merging of the smaller particles into larger ones [27].

3.2. Optical Properties Analysis

The optical properties of the synthesized ZnO nanoparticles have been studied by using the UV–Vis spectroscopy. The absorbance, reflectance and transmittance are recorded with the variation of incident-photon wavelength in the range from 190 nm to 1100 nm

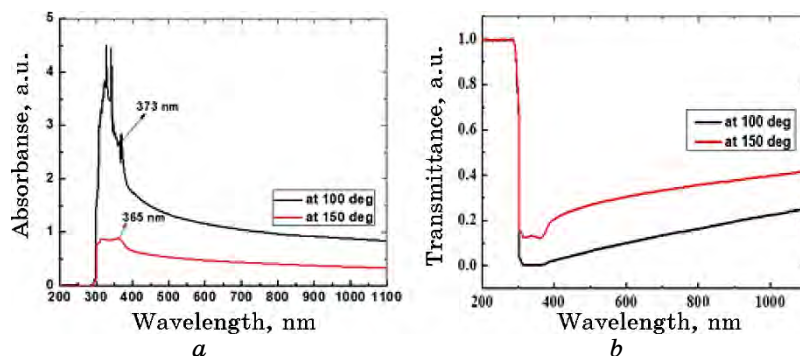


Fig. 2. UV–Vis (*a*) absorption spectra and (*b*) transmission spectra of ZnO nanoparticles prepared at temperatures of 100°C and 150°C.

with 1 nm wavelength step. By using the absorbance, reflectance and transmittance data, the extinction coefficient, optical band gap, refractive indices, and dielectric constants have been calculated.

UV-Vis spectrum in the absorption mode is measured at room temperature for different ZnO samples while dispersed in methanol and shown in Fig. 2, *a*.

Absorption peaks are centred at 373 nm, 365 nm at 100°C and 150°C temperatures, respectively, that are considerably blue-shifted relative to the absorption onset of bulk ZnO because of the quantum size effects were found. This UV-absorption peak confirms the formation of nanosize zinc-oxide particles [28].

Figure 2, *b* shows the transmittance spectra for the ZnO nanoparticles. The sharp drop in transmission at relatively short wavelengths compared to the bulk material is indicative of the formation of ZnO nanocrystals. The transmittance spectra show a sharp decrease in the transmittance, and after crossing a certain wavelength, it does not show the same character and becomes almost straight line.

The optical transition involved in the thin films can be determined on the basis of the dependence of absorption coefficient (α) on $h\nu$ by using the Tauc relation: $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$, where E_g is the optical energy gap between the bottom of the conduction band and the top of the valence band, the value of B is a constant, and n is the index, which can assume value of 0.5 for indirect transition and 2 for direct transition.

The energy band gaps E_g for all the samples were obtained from the plot of $(\alpha h\nu)^2$ against $h\nu$ by superimposing an extra-plotted line on the energy axis at straight line portion, as shown in Fig. 3, *a*. The values of E_g obtained were of around 3.60 eV and 3.05 eV at two different temperatures. It was observed that, by increasing the temperature, the grain size of the particles increases but the band gap decreases (Fig. 3, *b*). It is also a size-dependent property of nanomaterials, which testifies to that, by decreasing the size of nanomaterials, the band gap of the particles increases in a significant way [29].

The extinction coefficient, k , can be calculated from α using the relation: $\alpha = 4\pi k/\lambda$, where, λ is the wavelength. The variations of k with $h\nu$ for copper-oxide nanoparticles at different temperatures are shown in Fig. 4, *a*. It is seen from the plot that the extinction coefficient, k , decreases with the increase in photon energy.

The refractive index (n) of the nanoparticles was calculated from the following equation:

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \left(\frac{4R}{(1 - R)^2} - k \right)^{1/2},$$

where R is the reflectance and k is the extinction coefficient.

From the graph (Fig. 4, *b*), it was observed that the refractive

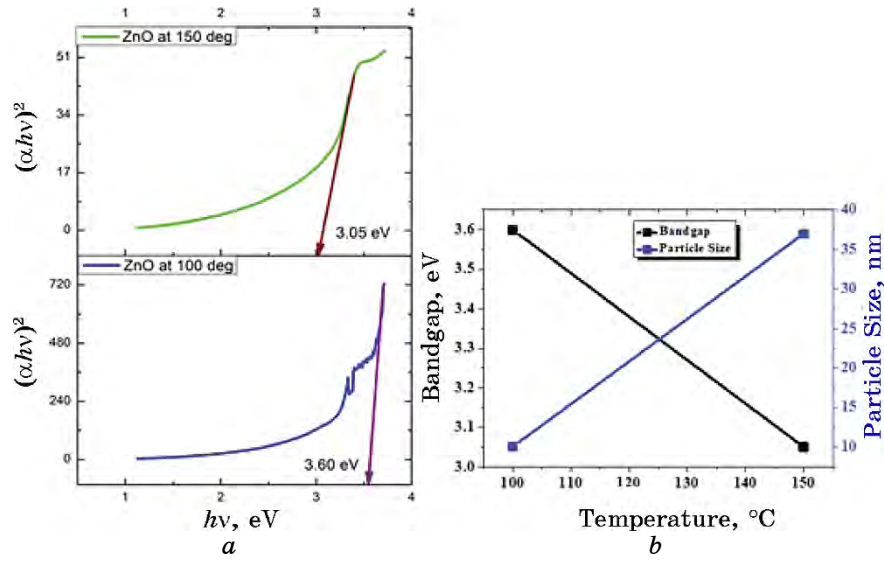


Fig. 3. (a) Band gap determined from the Tauc plot and (b) relation between band gap and particle size of the ZnO nanoparticles at different temperatures.

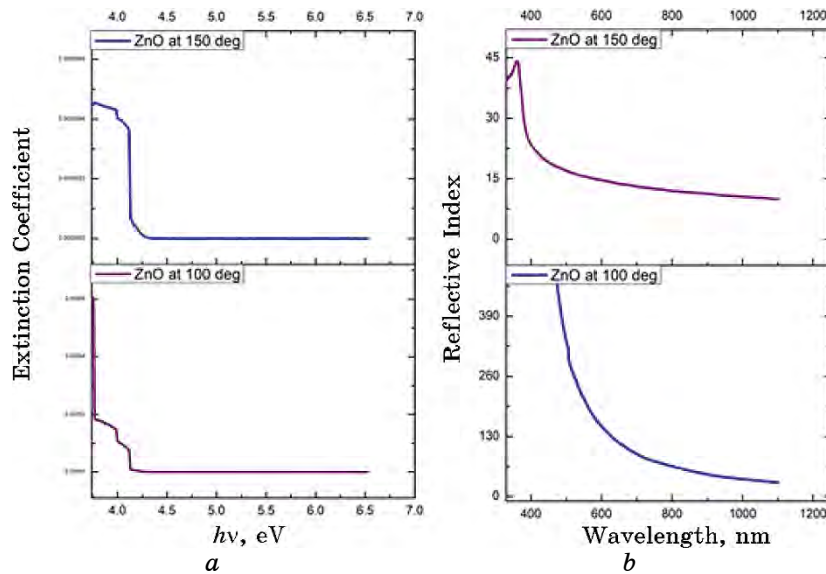


Fig. 4. (a) Variation of extinction coefficient with incident-photon energy and (b) variation of extinction coefficient with incident-photon wavelength for ZnO at different temperatures.

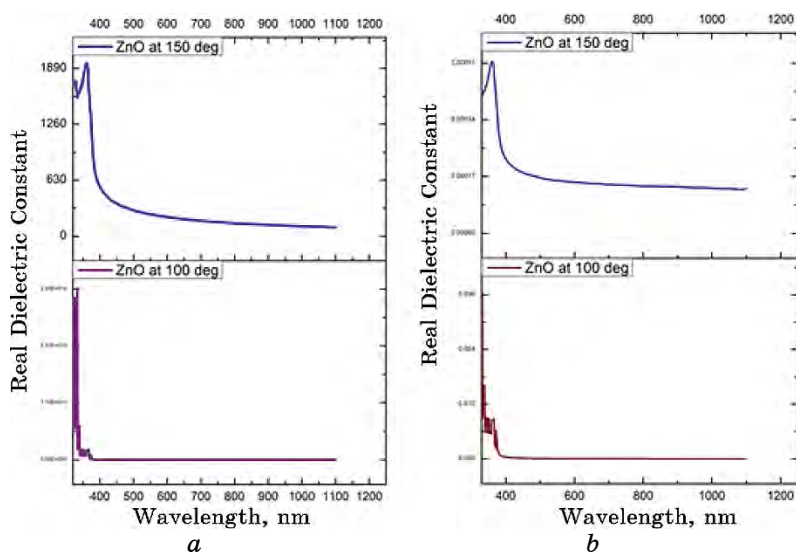


Fig. 5. Incident-photon wavelength-dependent (a) real and (b) imaginary dielectric constants for ZnO nanoparticles at different temperature.

index of the particles decreases exponentially by increasing the wavelength of the incident photon.

The dielectric constant of material is a quantity related to the refractive index. It is a measure of insulation. The dielectric constant of ZnO nanoparticles can be expressed by the relation:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i,$$

where ε_r and ε_i are the real and imaginary parts of the dielectric constant, respectively. The real and imaginary dielectric constants can be calculated with the equations as follow below:

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_i = 2nk.$$

Now, we can see the figure of dielectric constant *vs.* wavelength in Fig. 5, *a, b*. It is observed that real dielectric constant increases with the increase in wavelength.

3.3. Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy study of ZnO nanoparticles at different temperature was performed for the compositional study of ZnO nanomaterials. The FTIR spectra of the samples

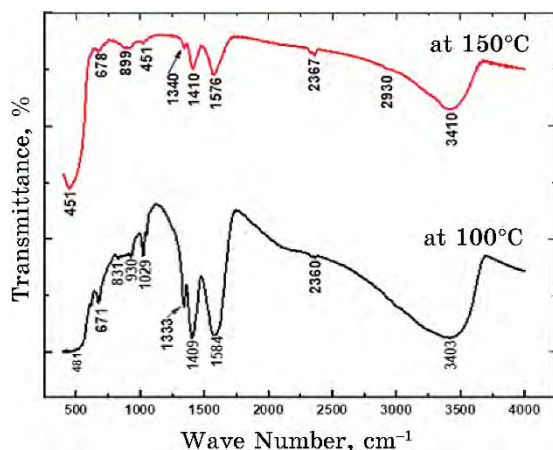


Fig. 6. FTIR spectrum of ZnO nanoparticles at temperatures of 100°C and 150°C.

were recorded at room temperature using the IR Tracer-100 in the wave-number range of 400–4000 cm^{-1} and presented in Fig. 6. Absorption peaks were found approximately at 485, 1022, 1406, 1587 and 3406 cm^{-1} from FTIR spectrum. In the given figures on the axis of wave number, the absorbance peaks around 3400 cm^{-1} , approximately 1587 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} , and approximately 485 cm^{-1} are the peaks representing the hydroxyl ($-\text{OH}$) groups, organic group of carbon (carbonyl carbon $\text{C}=\text{O}$), probably due to the nitrate (NO_3^-) group, and zinc and oxygen ($\text{Zn}-\text{O}$) [30, 31] groups, respectively. The results show the incomplete removal of organic solvent. However, more organic-solvent presence is observed at high growth temperature, indicating presence of more impurity compared to lower growth temperature. Therefore, it can be concluded that no significant impurities are present in the sample.

4. CONCLUSIONS

The ZnO nanoparticles have been synthesized by using an easy, cheap, and rapid green method, namely, hydrothermal method with the assistance of stainless-steel autoclave at two different temperatures maintained at furnace. The influences of temperature and some other growth parameters on structural, optical and some chemical properties of metal-oxide nanoparticles (ZnO) were investigated by using some advanced techniques like x-ray diffraction (XRD), UV–Vis spectroscopy and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. XRD analysis identified the hexagonal wurtzite-type structure of ZnO nanoparticles and indicated that the grain size of

the crystal increased from 10.08 nm to 37 nm along with the elevated growth temperature from 100°C to 150°C. It was also observed that the XRD-peak intensity decreased with the higher growth temperature that confirmed an improved crystallinity at lower temperature. From the UV-Vis spectroscopy, it was observed that the absorption peaks are centred at 373 nm and 365 nm at 100°C and 150°C temperatures, respectively, that is considerably blue-shifted. The transmittance spectra showed a sharp decrease in the transmittance after crossing a certain wavelength that was the strong evidence of cut-off wavelength for the transmittance of ZnO nanoparticles. The UV-Vis-study depicted increase in grain size, but the decrease in band gap with the elevated temperature that is the obvious indication for the size-dependent property of nano-materials. The transmission of FTIR spectra confirmed the presence of the hydroxyl (-OH) groups, organic group of carbon (carbonyl carbon C=O), probably due to the nitrate (NO₃↓) group, and zinc and oxygen (Zn-O) groups, respectively. The results showed the incomplete removal of organic solvent. However, more organic-solvent presence was observed at high growth temperature, indicating presence of more impurity compared to lower growth temperature. Hence, it can be concluded that the size of the ZnO nanoparticles can be controlled by the synthesis temperature.

ACKNOWLEDGEMENT

Author A.K.M. Shahabuddin wants to acknowledge the financial support of the Bangladesh Ministry of Science and Technology (MOST) through the National Science and Technology (NST) Fellowship.

REFERENCES

1. A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, No. 8: 1222 (2007); doi:10.1002/anie.200602866
2. *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials* (Eds. J. Rodriguez and M. Fernández-Garcia) (Hoboken, NJ, USA: Wiley-Interscience: 2007).
3. J. H. Lee, D. N. Liu, and S. T. Wu, *Introduction to Flat Panel Displays* (Chichester, UK: John Wiley & Sons: 2008).
4. *Metal Oxides: Chemistry and Applications* (Ed. J. L. G. Fierro) (Boca Raton, FL: CRC Press: 2006).
5. C. Wöll, *Progress in Surface Science*, **82**, No. 2: 55 (2007); doi:10.1016/j.progsurf.2006.12.002
6. A. P. Alivisatos, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, and L. Manna, *Nature Materials*, **2**, No. 6: 382 (2003); doi:10.1038/nmat902
7. K. Hümmer, *physica status solidi (b)*, **56**, No. 1: 249 (1973); doi:10.1002/pssb.2220560124

8. B. Monemar, *Phys. Rev. B*, **10**, No. 2: 676 (1974); doi:10.1103/PhysRevB.10.676
9. C. M. Niemeyer, *Angewandte Chemie International Edition*, **40**, No. 22: 4128 (2001); doi:10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4128::AID-ANIE4128>3.0.CO;2-S
10. D. J. Beebe, J. M. Bauer, R. H. Liu, J. S. Moore, C. Devadoss, B.-H. Jo, and Q. Yu, *Nature*, **404**, No. 6778: 588 (2000); doi:10.1038/35007047
11. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science*, **292**, No. 5523: 1897 (2001); doi:10.1126/science.1060367
12. S. Fujita, S.-W. Kim, M. Ueda, and S. Fujita, *Journal of Crystal Growth*, **272**, No. 1: 138 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.078>
13. P. X. Gao and Z. L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, No. 23: 7534 (2004); doi:10.1021/jp049657n
14. N. Singh, R. M. Mehra, A. Kapoor, and T. Soga, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **4**, No. 1: 013110 (2012); doi:10.1063/1.3683531
15. R. Song, Y. Liu, and L. He, *Solid State Sciences*, **10**, No. 11: 1563 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.02.006>
16. D. B. Bharti and A. V. Bharati, *Luminescence*, **32**, No. 3: 317 (2017); doi:10.1002/bio.3180
17. N. Sharma, S. Kumar, and J. Kumar, *Integrated Ferroelectrics*, **186**, No. 1: 115 (2018); doi:10.1080/10584587.2017.1370333
18. D. Ramimoghadam, M. Z. Bin Hussein, and Y. H. Taufiq-Yap, *Chemistry Central Journal*, **7**, No. 1: 1 (2013); doi:10.1186/1752-153X-7-136
19. P. M. Aneesh, K. A. Vanaja, and M. K. Jayaraj, *Synthesis of ZnO Nanoparticles by Hydrothermal Method* (Conference Proceedings), vol. **6639**, p. 66390J.
20. K. Elen, H. Van den Rul, A. Hardy, M. K. Van Bael, J. D'Haen, R. Peeters, D. Franco, and J. Mullens, *Nanotechnology*, **20**, No. 5: 055608 (2009); doi:10.1088/0957-4484/20/5/055608
21. A. B. Moghaddam, T. Nazari, J. Badraghi, and M. Kazemzad, *International Journal of Electrochemical Science*, **4**, No. 2: 247 (2009).
22. L. F. Koao, F. B. Dejene, R. E. Kroon, and H. C. Swart, *Journal of Luminescence*, **147**: 85 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.045>
23. M. Søndergaard, E. D. Bøjesen, M. Christensen, and B. B. Iversen, *Crystal Growth & Design*, **11**, No. 9: 4027 (2011); doi:10.1021/cg200596c
24. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (New York: Addison-Wesley Publisher: 1956).
25. C. S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles, and Data* (New York: Pergamon: 1980).
26. S. Ilican, Y. Caglar, and M. Caglar, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **10**, No. 10: 2578 (2008).
27. K. K. Nanda, F. E. Kruis, and H. Fissan, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, No. 25: 256103 (2002); doi:10.1103/PhysRevLett.89.256103
28. L. E. Greene, B. D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, and P. Yang, *Inorganic Chemistry*, **45**, No. 19: 7535 (2006); doi:10.1021/ic0601900
29. E. A. Meulenkamp, *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**, No. 29: 5566 (1998); doi:10.1021/jp980730h
30. H. I. K, J. M. C, D. J. K, and M. G. S, *Journal of Ceramic Processing Research*, **3**, No. 3: 146 (2002); <http://www.jcpr.or.kr/journal/archive/view/101#>
31. X. M. Sui, C. L. Shao, and Y. C. Liu, *Applied Physics Letters*, **87**, No. 11: 113115 (2005); doi:10.1063/1.2048808

PACS numbers: 52.77.Fv, 52.80.Tn, 78.20.Ci, 78.60.Fi, 78.60.Hk, 78.67.Bt, 82.33.Xj

Electroluminescence of Aluminium-Oxides' Nanoparticles in Overstressed Nanosecond Discharge Plasma in High-Pressure Air

O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, A. O. Malinina, O. M. Malinin,
and I. V. Shevera

*Uzhhorod National University,
54, Voloshyn Str.,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

The results of the study of the electroluminescence of aluminium-oxide nanoparticles in plasma of an overstressed bipolar nanosecond discharge ignited between aluminium electrodes at an interelectrode distance of 2 mm and under an air pressure in the range of 50–202 kPa are presented. Aluminium vapour was introduced into the plasma due to microexplosions of inhomogeneities on the surface of the electrodes in a strong electric field (E). The plasma of the discharge under study is characterized by a wide luminescence band in the spectral range of 300–430 nm, against the background of which, spectral lines of aluminium atoms and ions as well as nitrogen atoms and ions are observed. When air was replaced by argon of the same pressure and under the same ignition conditions of the discharge, these luminescence bands were absent. Based on the well-known published data on photo- and cathodoluminescence of solid-state alumina nanostructures, the broad luminescence bands from plasma were detected and attributed to the emission of the F and F^+ centres formed by oxygen vacancies in aluminium-oxide nanoparticles. The transmission spectra of thin films synthesized on glass substrates from plasma products were studied. Based on the BOLSIG+ program, the basic parameters of air plasma with a small admixture of aluminium vapour were simulated for the values of the E/N parameters (the ratio of the electric field (E) to the total concentration of the mixture of aluminium and air vapours (N)), which were realized in the experiment.

Представлено результати дослідження електролюмінесценції наночастинок оксиду алюмінію в плазмі надмірно напруженого біполярного наносекундного розряду, що запалюється між алюмінієвими електродами на міжелектродній віддалі у 2 мм і за тиску повітря в діапазоні 50–202 кПа. Пари алюмінію потрапляли в плазму внаслідок мікробухів неоднорідностей на поверхні електрод у сильному електричному

полі (E). Плазма досліджуваного розряду характеризується широкою смугою люмінесценції в спектральному діапазоні 300–430 нм, на тлі якої спостерігаються спектральні лінії атомів і йонів Алюмінію, а також атоми та йони Нітрогену. Коли повітря замінювали аргоном з однаковим тиском і за однакових умов займання розряду, ці смуги люмінесценції відсутні. На основі відомих опублікованих даних про фото- та катодолюмінесценцію твердотільних наноструктур глинозему було виявлено широкі смуги люмінесценції з плазми, що пояснювалося емісією F - і F^+ -центрів, утворених вакансіями Оксигену в наночастинках оксиду алюмінію. Вивчено спектри пропускання тонких плівок, синтезованих на скляних підкладках із плазмових продуктів. На основі програми BOLSIG+ було змодельовано основні параметри повітряної плазми з невеликою домішкою парів Алюмінію для значень параметрів E/N , яких було реалізовано в експерименті.

Key words: electroluminescence, nanostructures, aluminium, overstressed nanosecond discharge, argon, air.

Ключові слова: електролюмінесценція, наноструктури, алюміній, надмірно напружений наносекундний розряд, аргон, повітря.

(Received 23 March, 2020)

1. INTRODUCTION

The results of a study of the characteristics and kinetics of processes in heterogeneous plasma based on mixed flows of buffer gas argon, an oxidizing agent—water molecules and aluminium dust—are presented in Ref. [1]. In such plasma, the gas component, liquid droplets, solids and plasma simultaneously coexist. The work is related to the search for effective and cheap hydrogen production technologies based on the plasma-chemical oxidation of aluminium in water vapour. Because of such a stimulated process, aluminium dioxide is formed, and thermal energy is released [2]. Moreover, the value of obtaining a hydrogen molecule does not exceed 1.5 eV/molecule that is much more economical than in the hydrolysis method of producing hydrogen.

In Ref. [3], the characteristics and parameters of a high-current vacuum-arc discharge in aluminium vapour were studied, which were obtained by erosion of the electrodes at buffer gas pressures in the range of $1\text{--}10^{-3}$ Pa. Aluminium plasma with an electron temperature of 1200–2200 eV was obtained at an electron concentration of about 10^{17} cm $^{-3}$.

When using a subnanosecond high-voltage discharge between aluminium electrodes, the results of studying the characteristics of aluminium atmospheric pressure plasma with the ectonic mechanism of aluminium vapour injection are presented in Ref. [4].

The use of aluminium plasma and oxygen-containing gases can be used for the synthesis of nanostructures of aluminium oxides, which in the form of thin films or powders can be used in the form of luminophores that stimulates the study of new physical methods of their synthesis [5, 6].

Currently, there are practically no works on the synthesis of alumina-based nanostructures using pulsed discharges with the ecotonic mechanism [7] for the injection of aluminium vapour into oxygen-containing gas plasma. The results of such studies of the synthesis conditions and some characteristics of copper, zinc, and iron oxides' nanostructures are presented in Refs. [8–10].

This paper presents the results of a study of the synthesis conditions and the electroluminescence characteristics of aluminium-oxide nanostructures, which were synthesized in plasma of an overstressed nanosecond discharge between aluminium electrodes in air and argon.

2. TECHNIQUE AND EXPERIMENTAL CONDITIONS

An overstressed nanosecond discharge in air or argon was ignited in a 3-liter sealed dielectric chamber between aluminium electrodes. A diagram of a gas-discharge plasma-chemical reactor for the synthesis of nanostructured thin films of aluminium oxides is shown in Fig. 1. The diameter of the cylindrical aluminium electrodes was 5

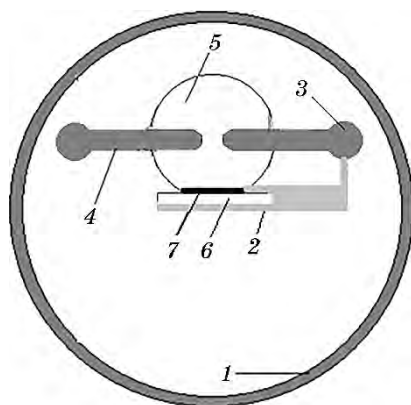


Fig. 1. The structure of the gas-discharge cell: 1 is the dielectric cell housing; 2 is the substrate fastening system for deposition of thin films; 3 is the electrode spacing adjustment system; 4 is the metal electrodes; 5 is the spatial deposition zone of the films; 6 is the glass substrate for films' deposition; 7 is a film based on the material of electrodes and fractions of air plasma.

mm. The radius of the rounded working end of the aluminium electrodes was of 3 mm. The air and argon pressure varied in the range of 5.3–202 kPa. The distance between the electrodes was of 2 mm. Aluminium vapour was introduced into the discharge gap due to microexplosions of the inhomogeneities of the surface of aluminium electrodes in a strong electric field of the discharge and the formation of ectons [7].

To ignite the discharge, high-voltage bipolar pulses with a total duration of 50–100 ns and amplitude of ± 20 –40 kV were applied to the electrodes.

The plasma volume depended on the repetition rate of voltage and current pulses and, in the frequency range of 10–150 Hz, increased from 3 to 25 mm³. The discharge was photographed, using a digital camera, and as a scale, the distance between the electrodes was used to determine the plasma volume. With an interelectrode distance of 1–2 mm, the discharge gap was highly overstressed. The nanosecond discharge at a pressure of $p = 5$ –202 kPa was quite uniform that was caused by the action of the preliminary ionization system, which, in this case, can be played by a runaway electron beam and the accompanying x-ray radiation [11].

The voltage pulses at the discharge gap and the discharge current were measured, using a wide-band capacitive divider, a Rogowski coil, and a 6-LOR 04 wide-band oscilloscope. The temporal resolution of this recording system was of 2–3 ns. The spatial characteristics of the discharge were studied, using a digital camera. The pulse repetition rate varied in the range $f = 35$ –1000 Hz. The plasma radiation spectra were recorded, using an MDR-2 monochromator, a FEU-106 photomultiplier, a direct current amplifier, and an electronic potentiometer. The radiation of the discharge plasma was analyzed in the spectral range of 200–650 nm. The plasma-radiation registration system was calibrated by the radiation of a deuterium lamp in the spectral range of 200–400 nm and a gang lamp in the range of 400–650 nm. The pulsed electric power of an overstressed nanosecond discharge was determined by graphically multiplying the waveforms of voltage and current pulses. The time integration of the pulsed power made it possible to obtain energy in one electric pulse, which was introduced into the plasma.

Nanostructured thin films based on the degradation products of aluminium electrodes and air molecules were deposited during 2–3 hours of operation of the reactor in the form of a transparent thin film on glass or quartz substrates, which were installed at a distance of 3 cm from the centre of the discharge gap. The resulting films were studied for light transmission in the visible wavelength range. The experimental technique and technique for recording the transmission spectra of synthesized films are described in Refs. [12, 13].

3. ELECTRICAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS

Figure 2 presents an oscillogram of a voltage pulse between the aluminium electrodes at an air pressure of 101 kPa. Due to the mismatch of the output resistance of the pulse voltage generator and the plasma resistance, the voltage pulse took the form of short oscillations decaying in time, as in Ref. [4] for such a discharge of subnanosecond duration. The maximum range of the components of the voltage pulse of positive and negative polarities is in the range of 15–25 kV, and the duration of an individual spike was in the range of 5–10 ns. The shape of the current pulse repeated the shape of the voltage pulse. The maximum amplitudes of the positive and negative components of the current pulse reached 130–150 A.

The characteristic form of the pulsed electric power of an overstressed discharge between aluminium electrodes and the energy input in one pulse at an air pressure of 101 kPa are shown in Fig. 3. The maximum pulsed-discharge power in air at a pressure of 50 kPa reached 3 MW, and at a pressure of 101 kPa, it increased to 6.5 MW. With an increase in air pressure from 50 to 101 kPa, the en-

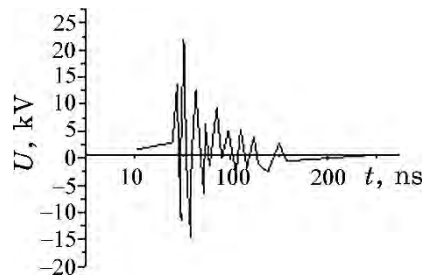


Fig. 2. Oscillograms of the voltage pulse of an overstressed nanosecond discharge between aluminium electrodes at an air pressure of 101 kPa.

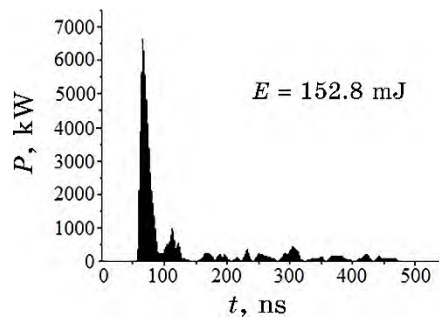


Fig. 3. Pulse power and energy input per pulse in a plasma at an air pressure of 101 kPa.

ergy contribution to the plasma increased from 109.6 mJ to 152.8 mJ.

In Figures 4 and 5, the characteristic emission spectra of overstressed nanosecond discharge plasma between aluminium electrodes in air and argon are shown, respectively. The experiments with argon, which were carried out in the same pressure range as with air, were performed to demonstrate the absence of emission bands of nanostructures of aluminium oxides in an inert-gas plasma (in the absence of oxygen molecules). The spectra shown in Figs. 3 and 4 are registered under the same conditions for the excitation of the

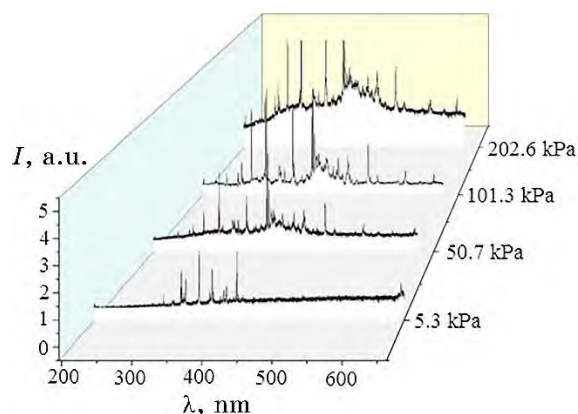


Fig. 4. Emission plasma spectra of an overstressed nanosecond discharge at different air pressures (of 5.3, 50.7, 101.3 and 202.6 kPa).

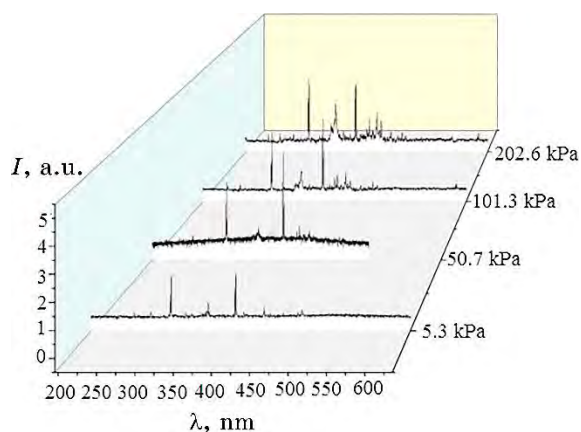


Fig. 5. Emission plasma spectra of an overstressed nanosecond discharge at different argon pressures (of 5.3, 50.7, 101.3 and 202.6 kPa).

discharge and under the same conditions of registration. Therefore, the intensities of individual spectral lines and bands can be compared with each other.

It can be seen from these spectra that the intensity of the glow of the discharge plasma in air at all the pressures studied by us exceeds the radiation intensity of spectral lines and discharge bands in argon. In the emission spectra of air plasma with a small admixture of aluminium vapour, radiation was detected at the transitions of atom and singly charged aluminium ion, nitric oxide radicals and nitrogen molecules, as in the emission spectra of a subnanosecond plasma in a similar medium [4]. In an argon-based discharge, radiation was predominantly recorded at transitions of an atom and an aluminium ion.

In a discharge in air mixtures with a small admixture of aluminium vapour in the emission spectra (Fig. 4), broad emission bands with maxima in the spectral ranges of 410–420 nm and 300–390 nm are recorded. The highest radiation intensity of these bands was obtained at a maximum air pressure of 202 kPa. In argon-based mixtures, these bands are absent in the discharge emission spectra. It was noted in Ref. [5] that a wide emission band was observed with a maximum at a wavelength of 415 nm in the photoluminescence spectrum of anion-defective single crystals of nanostructured ceramics based on alumina, when the corresponding samples were excited by radiation with a wavelength of 205 nm. This band coincides with that obtained in the present experiment. It is interpreted as the luminescence band of F centres (the transition is $1s-3p$ with the maximum of the emission spectrum at an energy of 3.0 eV and a decay time constant of 36–40 ms) [5, 6]. The results of studies of the cathodoluminescence spectra of nanostructured oxide ceramics were also presented in Ref. [5], which were close to the spectrum of aluminium. Cathodoluminescence was excited by a pulsed electron beam with a density of $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, an energy of 180 keV, and a duration of 3 ns. The spectrum of this cathodoluminescence was similar to the spectrum recorded in our experiment at an air pressure of 202 kPa. The main was the emission band with a maximum at wavelengths of 410–420 nm (quantum energy of 3.0 eV), which was adjoined by a wider short-wave band with quantum energy maxima at 3.4, 3.8, 4.3 eV [5]. The ultraviolet bands photo- and cathodoluminescence bands of nanostructured alumina ceramics are associated with the emission of F^+ centres created by oxygen vacancies and have a relatively short decay time (of 0.6–1.0 μs) [5, 6].

Figure 6 presents the transmission spectrum of a film based on aluminium-oxide nanostructures synthesized at room temperature on a glass substrate in the visible region of the spectrum.

As can be seen from Fig. 6, the obtained film is characterized by

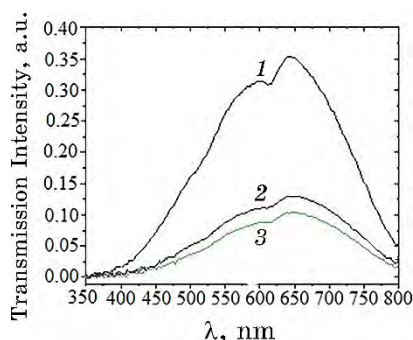


Fig. 6. The transmission spectra of a nanostructured alumina film on a glass substrate in the spectral region of 350–800 nm (band lamp): *1* is pure glass; *2* is a film obtained by sputtering aluminium electrodes in air at a pressure of 101 kPa, a current pulse repetition rate of 40 Hz and a sputtering time of 3 hours; *3* is a film synthesized by replacing aluminium electrodes with chalcopyrite-type CuInSe_2 electrodes synthesized under the same conditions as a film *2*.

a weak transmission of radiation in the visible wavelength region, comparable with the transmission of radiation by a chalcopyrite film (which is such as a result of strong light absorption by chalcopyrite [14]). As is known, chalcopyrite films are used in photovoltaic devices (solar cells) and are effective converters of light into electricity [15]. According to Ref. [6], films based on nanostructured alumina ceramics are practically not transparent to the visible region of the spectrum; their transmission begins to increase in the spectral range of 0.8–2.0 μm from 1–3 to 25%.

4. PLASMA PARAMETERS

The parameters of the discharge plasma for a mixture of aluminium and air vapours at atmospheric pressure (component ratio is 30 Pa:202 kPa, respectively) were determined numerically and calculated as the total integrals of the electron-energy distribution function (EEDF) in the discharge. EEDFs were found numerically by solving the Boltzmann kinetic equation in the two-term approximation [16]. EEDF calculations were performed, using the program [9]. Based on the EEDFs obtained, mean electron energy, electron mobility, electron temperature, specific losses of electric-discharge power on inelastic and elastic processes of electron scattering by aluminium, argon, nitrogen, oxygen and carbon dioxide molecules, the ratio of which is 30:60.6:157741.8:42319:1878.6 [Pa], depending on the magnitude of the reduced electric field (the ratio of the electric field (E) to the total concentration of the mixture of alu-

minium and air vapours (N). The range of changes in the parameter $E/N = 1-200$ Td ($1 \cdot 10^{-17} - 2 \cdot 10^{-15}$ V·cm²) included the values of the parameter E/N , which were realized in the experiment.

The following processes are taken into account in the integral of collisions of electrons with atoms and molecules: elastic scattering of electrons by aluminium atoms, excitation of energy levels of aluminium atoms (threshold energies of 3.1707 eV, 2.9032 eV, 4.1463 eV, 4.2339 eV, 4.1296 eV, 5.1220 eV), aluminium atom ionization (threshold energy of 6.0000 eV); elastic electron scattering by argon atoms, excitation of the energy level of argon atoms (threshold energy of 11.50 eV), ionization of argon atoms (threshold energy of 15.80 eV); elastic scattering and excitation of energy levels of nitrogen molecules: for rotational levels, threshold energy of 0.020 eV, for vibrational ones, threshold energies of 0.290 eV, 0.291 eV, 0.590 eV, 0.880 eV, 1.170 eV, 1.470 eV, 1.760 eV, 2.060 eV, 2.350 eV, for electronic ones, threshold energies of 6.170 eV, 7.000 eV, 7.350 eV, 7.360 eV, 7.800 eV, 8.160 eV, 8.400 eV, 8.550 eV, 8.890 eV, 11.03 eV, 11.87 eV, 12.25 eV, 13.00 eV, ionization (threshold energy of 15.60 eV); elastic scattering and excitation of energy levels of oxygen molecules: vibrational (threshold energies of 0.190 eV, 0.380 eV, 0.570 eV, 0.750 eV), electronic (threshold energies of 0.977 eV, 1.627 eV, 4.500 eV, 6.000 eV, 8.400 eV, 9.970 eV, dissociative electron attachment (threshold energy of 4.40 eV), ionization (threshold energy of 12.06 eV); elastic scattering and excitation of energy levels of carbon-dioxide molecules: vibrational (threshold energies of 0.083 eV, 0.167 eV, 0.252 eV, 0.291 eV, 0.339 eV, 0.422 eV, 0.505 eV, 2.5 eV), electronic (threshold energies of 7.0 eV, 10.5 eV), dissociative electron attachment (threshold energy of 3.85 eV), ionization (threshold energy of 13.30 eV). Data on the absolute values of the effective cross sections of these processes, as well as their dependences on electron energies, were taken from the databases in [17–20].

The electron temperature in the gas-discharge plasma of the emitter was determined from the well-known formula [10]: $\varepsilon = 3kT/2$, where ε is the electron energy, k is the Boltzmann constant, T is a temperature in kelvins.

The electron drift velocity was determined from the expression [10]: $V_{dr.} = \mu_e E$, where μ_e —electron mobility, E —plasma field strength.

Plasma field strength E was calculated by the formula: $E = U_{pl.}/d$, where $U_{pl.}$ —voltage on plasma, d —discharge gap.

Electron concentration (N_e) was determined by the well-known formula [10]: $N_e = j/(eV_{dr.})$, where j —discharge current density, e —electron charge, $V_{dr.}$ —electron drift velocity.

Mean energy of the discharge electrons almost linearly increases

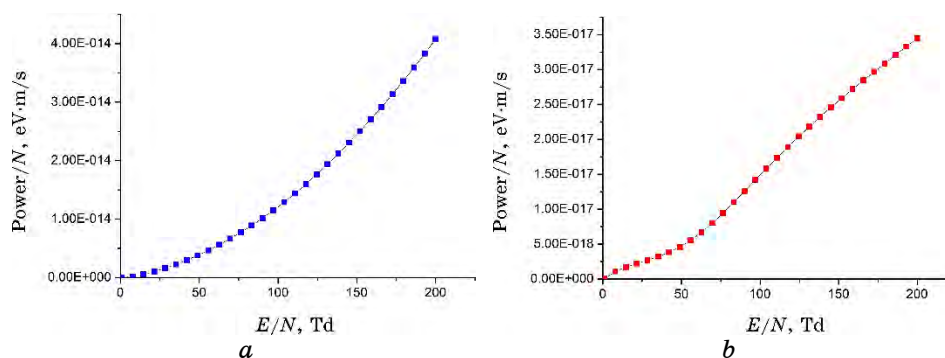


Fig. 7. Specific discharge power losses in the processes of inelastic (*a*) and elastic (*b*) collisions of electrons with mixture components in gas-discharge plasma on the reduced electric field.

from 0.1432 eV to 5.316 eV with an increase in the E/N parameter from 1 Td to 200 Td. For the reduced electric field strength values of 51 Td and 102 Td, at which experimental studies of the electrical and optical characteristics of the discharge were carried out, mean electron energies were 1.222 eV and 2.860 eV, respectively, and their highest energies reached 20.84 eV and 39.20 eV, respectively. The electron temperature in this case was of 14175.2 K and 33176 K, and the electron drift velocities were of $8 \cdot 10^4$ m/s and $1.122 \cdot 10^6$ m/s at the values of the E/N parameter of 51 Td and 102 Td, respectively. The electron concentration at these parameters was of $3.9 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ and $5.7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ at a current density of $5.1 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$ and $1.02 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$ on the surface of the electrode of the radiation source ($0.196 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$).

In Figure 7, *a*, *b*, the dependence of the specific power of the discharge losses in inelastic (*a*) and elastic (*b*) collisions of electrons with the components of the mixture in a gas-discharge plasma on the reduced electric-field strength is shown. An increase in power is observed with increasing values of the reduced electric field, both for inelastic processes and for elastic ones. The specific powers for the reduced electric-field strengths, at which our experiments were carried out, they were equal to: $0.3801 \cdot 10^{-14} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ and $0.1289 \cdot 10^{-13} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ for the reduced electric field of 51 Td, and $0.4597 \cdot 10^{-17} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ and $0.1579 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ for a reduced electric field of 102 Td.

5. CONCLUSION

Thus, it was found that the plasma of an overstressed nanosecond discharge formed under the action of a packet of 5–10 ns voltage

pulses with a total duration of 100–120 ns, between aluminium electrodes at air pressures of 50–202 kPa, pulse discharge power of 3–6.5 MW and the energy input per pulse of 110–153 mJ is a source of luminescence of aluminium-oxide nanoparticles in the form of a wide band, which is in the spectral range of 300–430 nm. The detected broad luminescence bands from nanosecond discharge plasma are assigned to the radiation of the F^- and F^+ -centres of oxygen vacancies in nanostructured alumina ceramics. Upon deposition of degradation products of electrodes and air molecules in plasma on a glass substrate, films based on aluminium oxides were obtained, which are characterized by low transparency in the visible region of the spectrum.

The gas-discharge plasma, in which films based on aluminium oxides were obtained, had the following main parameters: mean energies, temperature, and electron concentration of 1.222 eV and 2.860 eV, 14175.2 K and 33176 K, $3.9 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ and $5.7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, respectively. The values of the reduced electric field were of 51 Td and 102 Td. The specific discharge power for inelastic and elastic collisions of electrons with atoms and molecules, which were part of the working mixture of a gas-discharge plasma are increased by a unit of the total concentration of the mixture with an increase in the reduced electric field for both inelastic and elastic processes. For these values of the reduced electric field, at which the experimental studies were carried out, they were equal to $0.3801 \cdot 10^{-14} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ and $0.1289 \cdot 10^{-13} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, as well as $0.4597 \cdot 10^{-17} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ and $0.1579 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, respectively.

REFERENCES

1. V. A. Bityurin, A. V. Grigorenko, A. V. Efimov, A. I. Klimov, O. V. Korshunov, D. S. Kutuzov, and V. F. Chinnov, *High Temperature*, **52**: 3 (2014); <https://doi.org/10.7868/S0040364414010050>
2. E. I. Shkolnikov, A. Z. Beetle, B. M. Bulychev, M. N. Larichev, A. V. Ilyukhina, and M. S. Vlaskin, *Oxidation of Aluminum with Water for Efficient Power Generation* (Moscow: Science, Joint Institute for High Temperatures, RAS: 2012).
3. M. A. Krasnogolovets, *Technical Physics*, **44**: 1388 (1999); <https://doi.org/10.1134/1.1259531>
4. D. V. Beloplotov, V. F. Tarasenko, and M. I. Lomaev, *Optika Atmosfery i Okeana*, **29**, No. 2: 96 (2016) (in Russian).
5. V. S. Kortov, A. E. Ermakov, A. F. Zatsepin, M. A. White, S. V. Nikiforov et al., *Solid State Physics*, **50**: 916 (2008); <https://doi.org/10.1134/S1063783408050259>
6. I. V. Gasenkova, N. I. Mukhurov, and Yasin Mohsin Vakhioh, *Reports of BSUIR*, **96**: 114 (2016).
7. G. A. Mesyats, *Usp. Fizich. Nauk*, **165**: 601 (1995) (in Russian);

- <https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199506a0601>
8. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, M. Yu. Sichka, and I. V. Shevera, *American Journal of Mechanical and Materials Engineering*, **2**: 8 (2018);
<https://doi.org/10.11648/j.ajmme.2018.0201.12>
 9. A. K. Shuaibov, A. I. Minya, Z. T. Gomoki, V. V. Danilo, and P. V. Pinzenik, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **55**: 65 (2019); <https://doi.org/10.3103/S1068375519010137>
 10. O. K. Shuaibov, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *New Gas-Discharge Methods for Producing Selective Ultraviolet and Visible Radiation and Synthesis of Transition Metal Oxide Nanostructures* (Uzhhorod: Publishing house UzhNU 'Goverla': 2019).
 11. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
 12. V. M. Holovey, K. P. Popovych, M. V. Prymak, M. M. Birov, V. M. Krasilinets, and V. I. Sidey, *Physica B*, **450**: 34 (2014);
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.059>
 13. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, R. V. Hrytsak, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *Journal of Physics and Chemistry Research*, **1**: 1 (2019).
 14. Ya. Vertsimakha, P. Lutsuk, O. Lytvyn, and P. Gashin, *Ukr. J. Phys.*, **52**: 399 (2007).
 15. G. F. Novikov and M. V. Gapanovich, *Physics-Uspokhi*, **187**: 173 (2017);
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.06.037827>
 16. G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **14**: 722 (2005); <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>
 17. <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr>
 18. L. L. Shimon, *Scientific Bulletin of Uzhhorod University. Physics Series*, **20**: 55 (2007).
 19. <http://www.ioffe.ru/ES/Elastic/data2.html>
 20. https://physics.nist.gov/cgi-bin/Ionization/ion_data.php?id=All&ision=I&initial=&total=Y

PACS numbers: 61.48.De, 68.35.Dv, 68.37.Og, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 81.15.Gh, 81.65.-b

Synthesis and Adsorption Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes

Iryna Ivanenko and Tetiana Dontsova

*National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., Bldg. 4,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized by carbon vapour deposition method onto the Mo, Fe/MgO catalyst, which was prepared with a precipitation method. The synthesis was carried out at four different temperatures: 600, 700, 800, and 900°C. It was found that the yield of carbon nanotubes increases in proportion to the increase of the synthesis temperature. For purification from catalyst residues and amorphous impurities, as-grown carbon nanotubes were treated with nitric acid (1:1) at boiling for 1 hour with subsequent washing with distilled water. Abundance of catalyst residues after such a treatment decreased from 35–70% to 2–6% that was established with complex thermal analysis. High-resolution transmission electron microscopy indicated that the length and diameter of the obtained multiwalled nanotubes vary depending on the temperature of their synthesis. It was concluded, as the higher temperature of synthesis is, the greater the length and diameter of produced carbon nanotubes are in these experimental conditions. The porous structure of both series of synthesized samples (initial as-grown and washed ones) was studied by the method of low-temperature adsorption–desorption of nitrogen. The obtained isotherms of nitrogen adsorption–desorption indicated that the synthesized samples demonstrate similar adsorption properties. The isotherms of all carbon nanotubes belong to the III type according to Brunauer classification, except the first washed sample, which demonstrated the isotherm of the II type. The pore diameter distributions, which were obtained by mathematical processing the adsorption isotherm with DFT method, discovered that the samples are characterized by the almost complete absence of micro- and mesopores, while macropores exist in a wide range of diameters from 5 to 30 nm. The adsorption properties of the obtained MWCNTs were determined through adsorption of two dye types: cationic methylene blue and anionic Congo red from model aqueous solutions. The initial unwashed nanotubes illustrated the high affinity towards the anionic type dye and the almost complete absence of affinity

to the cationic dye; moreover, their adsorption capacity does not depend on the temperature, at which they were obtained. The washed carbon nanotubes exhibit the opposite behaviour; they do not adsorb anionic dye at all, but they actively adsorb cationic dye, and their adsorption activity decreases with increasing temperature of their synthesis.

Багатостінні вуглецеві нанотрубки синтезували методом осаження парів вуглецю на каталізаторі Mo, Fe/MgO, який одержували методом осаження. Синтезу проводили за чотирьох різних температур: 600, 700, 800 і 900°C. Встановлено, що вихід вуглецевих нанотрубок зростає пропорційно підвищенню температури синтезу. Для очищення від залишків каталізатора й аморфних домішок вирошені вуглецеві нанотрубки обробляли нітратною кислотою (1:1) за кипіння протягом 1 години з подальшим відмиванням дистильованою водою. Вміст залишків каталізатора після такого оброблення зменшувався з 35–70% до 2–6%, що було встановлено за допомогою комплексної термічної аналізи. Електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю показала, що довжина та діаметр одержаних багатостінних вуглецевих нанотрубок змінюються в залежності від температури їх синтезу, а саме, чим вище температура синтезу, тим більші довжина та діаметр синтезованих за даних експериментальних умов вуглецевих нанотрубок. Порувату структуру обох серій синтезованих зразків (як вихідних, так і відмитих) вивчали методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту. Одержані ізотерми адсорбції–десорбції азоту вказували на те, що синтезовані зразки демонструють подібні адсорбційні властивості. Ізотерми всіх вуглецевих нанотрубок належать до III типу за Брунауеровою класифікацією, за винятком першого промитого зразка, який продемонстрував ізотерму II типу. Розподіл діаметрів пор, одержаний шляхом математичного оброблення ізотерми адсорбції методом DFT, виявив, що синтезовані зразки вуглецевих нанотрубок характеризуються майже повною відсутністю мікропор, однак вони володіють розвинутою мезопоруватістю з превалювальним діаметром пор від 25 до 30 нм. Адсорбційні властивості вуглецевих нанотрубок визначали шляхом адсорбції двох типів барвників: катіонного метиленового синього й аніонного конго червоного з модельних водних розчинів. Вихідні невідмиті нанотрубки ілюстрували високу спорідненість до барвника аніонного типу та майже повну відсутність спорідненості до катіонного барвника; більше того, їхня адсорбційна здатність не залежала від температури, за якої вони були синтезовані. Відмиті вуглецеві нанотрубки показали іншу тенденцію: вони взагалі не поглинали аніонний барвник, але активно адсорбували катіонний, а їхня адсорбційна активність зменшувалася зі збільшенням температури їх синтезу.

Key words: multiwalled carbon nanotubes, synthesis, adsorbent, dye.

Ключові слова: багатостінні вуглецеві нанотрубки, синтез, адсорбент, барвник.

(Received 28 April, 2020)

1. INTRODUCTION

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are becoming more common as effective sorbents, due to a number of distinctive features: high specific surface area [1], a developed system of cylindrical pores [2], selectivity to certain adsorptive types [3], chemical stability [4], and mechanical strength [5]. This fact, along with that carbon nanotubes have a higher capacity, can cause the replacement of active carbon by MWCNTs in various sorption processes from liquid and gaseous media [6, 7] and as stationary phases in chromatography [8].

Carbon nanotubes are frame cylindrical nanostructures formed by folding a graphene grid into a seamless cylinder, in which the carbon atoms are arranged in hexagons [9]. Multilayered carbon nanotubes consist of a multitude of concentric cylinders held by Van der Waals forces [10].

The structural and adsorption properties of carbon nanotubes substantially depend on the method and conditions of synthesis [11]; therefore, the establishment of this dependence is an important task, which allows predicting the possibility of using the obtained sample in a particular area.

Various dyes of both anionic and cationic types are one of the most widespread pollutants of the aquatic environment. About 100 000 different types of dyes are produced in the modern world [12–16]. The dye industries along with the textile industry are the main sources of this pollutant type. Such water-soluble dyes are highly toxic and resistant to removal. In water treatment processes, a number of ways are used to remove such pollutants that can be divided into biological, chemical and physical [17]. Biological methods include the use of microorganisms (bacteria, fungi, and algae) and characterized by low energy requirements and demand in toxic chemicals. Chemical methods include oxidizing (for instance, the Fenton process), photo- and electrochemical methods have a high demand for expensive and toxic reagents [18–19]. Among physical methods, adsorption, ion exchange, and membrane filtration can be distinguished.

Adsorption on porous sorbents is one of the most common and effective methods for removing dissolved dyes. For these purposes, active carbon is widely used in powder and granular form. However, as an alternative, MWCNTs can be used, the cost of which decreases every year.

For this reason, the purpose of the present work was the synthesis of multiwalled carbon nanotubes at different temperatures and the study of their adsorption properties toward anionic and cationic dyes Congo red and methylene blue.

2. EXPERIMENT

2.1. Preparation of the Multiwalled Carbon Nanotubes

The carbon nanotubes were synthesized by carbon vapour deposition method (CVD) onto the Mo, Fe/MgO catalyst, which was prepared with a precipitation method. For this, the initial solutions $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ were mixed, the powder of MgO was added and stirred for 3 hours, then, the obtained suspension was heated up to 80°C and stayed at this temperature for overnight. The obtained catalytic mass was milled and calcined at 550°C for 2 hours in the air.

The CVD process was carried out in a horizontal quartz reactor in electric oven connected with gas mixing system at atmospheric pressure. About 100 mg of fresh catalyst was placed on a ceramic boat and located at the middle of reactor. The reactor was heated to the required temperature (600, 700, 800 and 900°C) in a nitrogen flow (150 mL/min) at heating rate of 10°C/min. When the required temperature reached, acetylene with the flow of 50 mL/min was introduced. In this way, a mixture of these two gases was in the ratio of 3:1. This mixed gas was further introduced into the reactor for 1 hour. Then, the reactor was cooled down to the ambient temperature under nitrogen flow. The yield of carbonaceous deposit after reaction, Y_c , was calculated using the formula below according [20]: $Y_c = (W_{dep} - W_{kat})/W_{kat}$, where W_{dep} —weight of carbon deposit, W_{kat} —weight of used catalyst.

For purification from catalyst residues and amorphous impurities, as-grown MWCNTs were treated with nitric acid (1:1) at boiling for 1 hour with subsequent washing with distilled water. Thus, two groups, as-grown and washed ones, with four samples in each, were obtained. The designations and characteristics of the obtained eight samples of MWCNTs are presented in Table 1.

TABLE 1. Samples designation.

Designation	Synthesis temperature, °C	Washing
1.1	600	initial unwashed
1.2	700	initial unwashed
1.3	800	initial unwashed
1.4	900	initial unwashed
2.1	600	washed
2.2	700	washed
2.3	800	washed
2.4	900	washed

2.2. Instrumental Tests

High-resolution transmission electron microscopy (HTEM) was performed on a FEI Tecnai 12 TEM with accelerating voltage of 120 kV at the accelerating voltage of 10 keV.

TG analysis was performed on a NETZSCH TG 209F1. Approximately 5 mg of material was heated from 25 to 1000°C at the ramping rate of 10°C/min under O₂ and N₂ mix gas (1:4).

Porous structure of synthesized samples was studied by the method of low-temperature adsorption–desorption of nitrogen on a Quatachrome Nova 1000e apparatus. The distribution of pore radius is calculated by the method of Density Functional Theory (DFT-method). By mathematical processing of nitrogen adsorption–desorption isotherms were calculated: BET specific surface area (S_{sp} , m²/g), total pore volume for pores with radius less than 185 nm at $P/P_o = 0.99$ (V_{Σ} , cm³/g), micropores volume (V_{micro} , cm³/g), and average pores diameter (d_{pore} , nm).

2.3. Adsorption Activity Studies

The adsorption properties of the obtained MWCNTs were determined through adsorption of two dye types: cationic methylene blue (MB) and anionic Congo red (CR) from model aqueous solutions. The structural formulas of these dyes are shown in Fig. 1.

Typically, in adsorption tests, 50 mg of carbon nanotubes was mixed with 10 cm³ of dyes solution (MB or CR) and ultrasonicated for 10 and 20 min. After centrifugation during 30 min, residual concentrations of dyes solution were determined by using spectrophotometer UV-1200 and the adsorption rate (A , %) was calculated according to the formula $A = (C_{init} - C_{res})/C_{init}$, where C_{init} —initial concentration of dyes solution, mg/g, and C_{res} —residual concentration of dyes solution, mg/g.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The yield of the obtained nanotubes depending on the synthesis temperature is displayed in Fig. 2 as a histogram. In this figure, it is seen that the yield of the resulting nanotubes increases in proportion to the increase of the synthesis temperature. It is obvious that the maximum yield of multiwalled carbon nanotubes is achieved at the highest investigated temperature of 900°C.

The results of the thermal analysis of the obtained carbon nanotubes before and after purification are presented in Fig. 3. As can be seen in Fig. 3, *a*, the initial nonwashed nanotubes contain a large

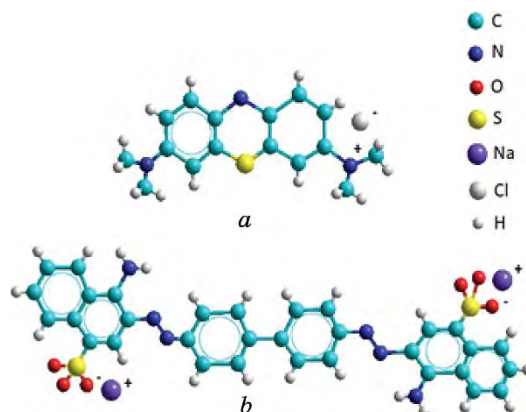


Fig. 1. The structural formulas of methylene blue (*a*) and Congo red (*b*).

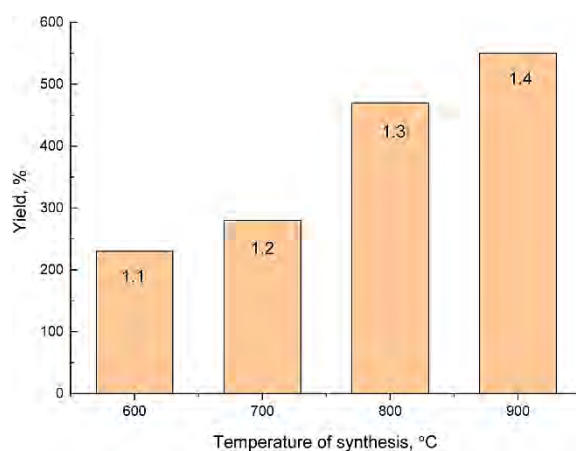


Fig. 2. Dependence of MWCNTs yield on the temperature of synthesis.

amount of the catalyst used in the synthesis. The largest amount of catalyst (70%) contains in nanotubes synthesized at a temperature of 600°C. Carbon nanotubes, which were obtained at a temperature of 900°C, contain slightly less mineral impurities (65%). The smallest amount of catalyst (35%) is present in the carbon material synthesized at medium temperatures (of 700°C and 800°C).

Thermograms of MWCNTs after boiling with nitric acid (1:1) and thorough washing with distilled water to a neutral pH are pictured in Fig. 3, *b*. As seen in Fig. 3, *b*, the most heat-resistant nanotubes are nanotubes obtained at average temperatures of 700°C and 800°C. The content of mineral impurities within them after washing is almost the same, *i.e.*, it is $\cong 4\%$. The highest content of catalyst

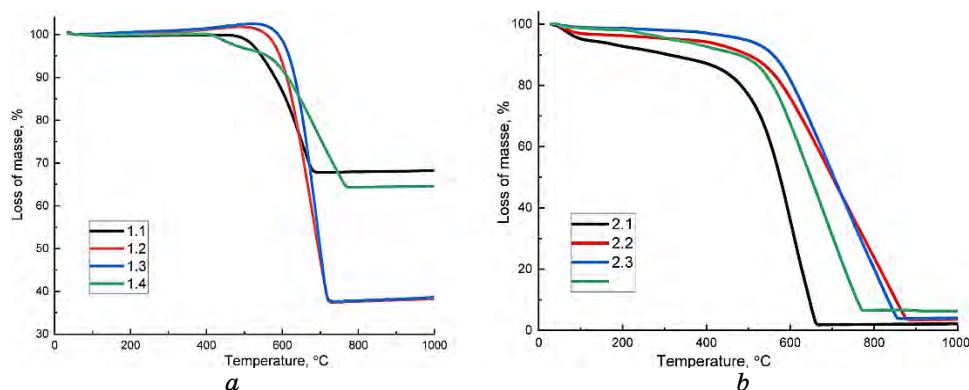


Fig. 3. Thermograms of initial (a) and washed (b) MWCNTs.

residues $\cong 6\%$ is observed in nanotubes synthesized at the highest temperature. The nanotubes obtained at a lower temperature have the least heat resistance; however, the content of mineral impurities within them is the smallest, and it does not exceed 2%.

The structure and morphology of the obtained nanotubes after washing were studied by the HRTEM method. The results of this study are shown in Fig. 4, which indicates that the length and diameter of the obtained multiwalled nanotubes vary depending on the temperature of their synthesis. As reflected in Fig. 4, *a, b*, the nanotubes obtained at 600°C have a length of 500 nm and a diameter of 7–10 nm. Figures 4, *c, d* illustrate tubes synthesized at 700°C, which have a length of 700 nm and a diameter of 10–12 nm. The tubes obtained at 800°C show a length of 700 nm and a diameter of 12–15 nm, as can be seen in Fig. 4, *e, f*. Nanotubes synthesized at the highest temperature (900°C) acquire the largest diameter and length: a length of 1000 nm and a diameter of 15–20 nm, as can be seen in Fig. 4, *j, h*.

Thus, it can be concluded, as the higher temperature of synthesis is, the greater the length and diameter of produced carbon nanotubes are in these experimental conditions.

The structural-adsorption characteristics of the obtained nanotubes were investigated, using the method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The obtained isotherms of nitrogen adsorption-desorption are presented in Fig. 5. As can be seen, almost all the synthesized samples demonstrate similar adsorption properties. The isotherms of all carbon nanotubes belong to the III type (according to Brunauer classification) except the sample 2.1, which demonstrates the isotherm of the II type. In the case of the sample 2.1, the initial rapid increase in nitrogen adsorption, as well as the presence of a hysteresis loop in the high-pressure region, in-

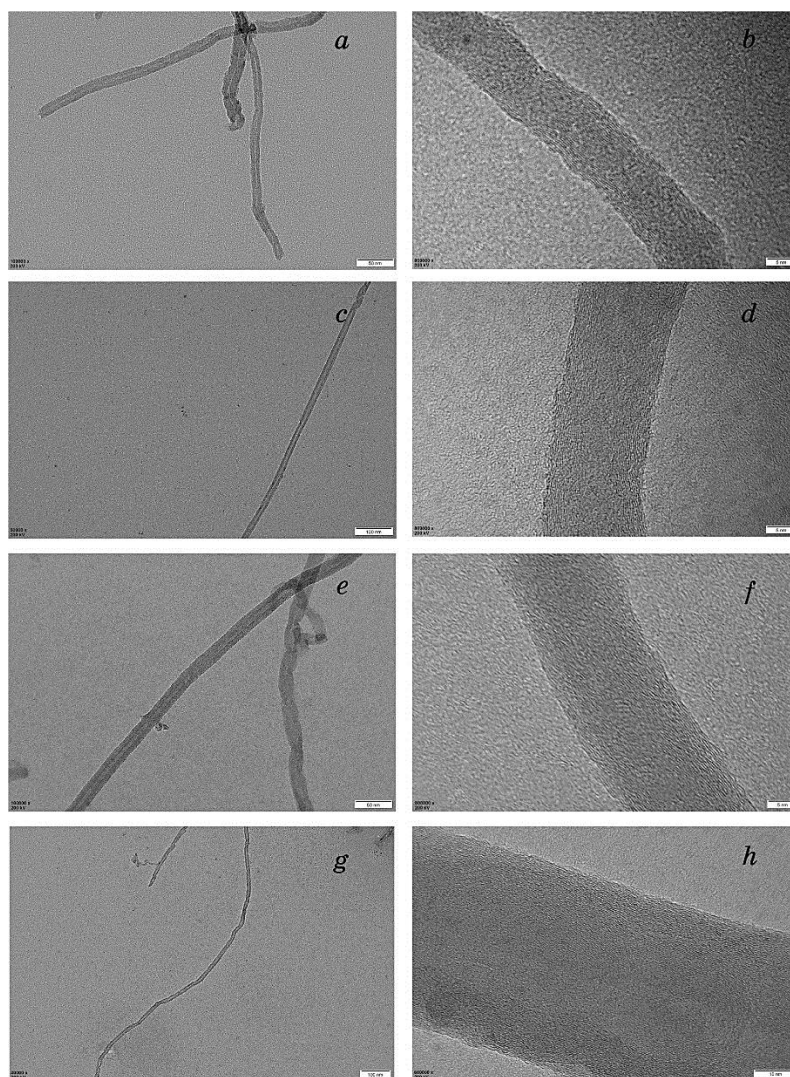


Fig. 4. HRTEM images of obtained MWCNTs after washing.

indicates the existence of a certain amount of micro- and mesopores, but this quantity is insignificant.

For the remaining samples, the general view of the adsorption isotherm, as well as the presence of a slight hysteresis loop, indicates that adsorption occurs mainly on the outer surface of the sample, while micro- and mesopores are practically absent.

The pore-diameter distribution graphs, which obtained by mathematical processing the adsorption isotherm (see Fig. 5) with DFT

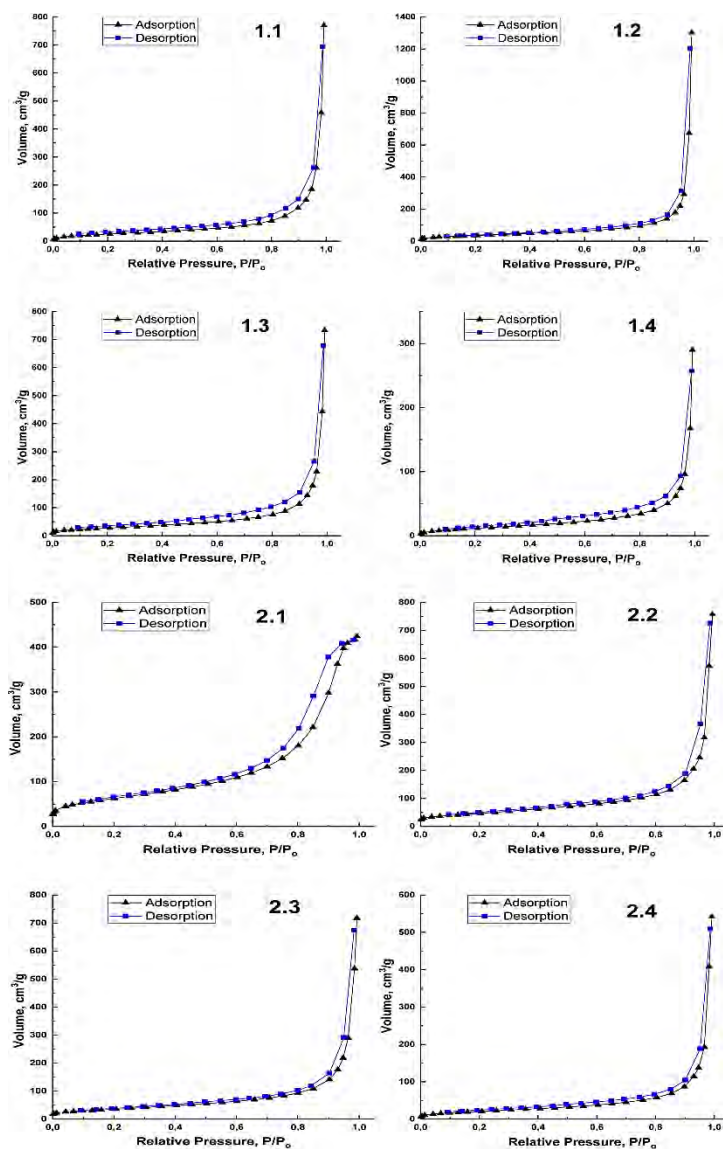


Fig. 5. Isotherms of low-temperature adsorption–desorption of nitrogen obtained onto initial unwashed (1.1, 1.2, 1.3, 1.4) and washed (2.1, 2.2, 2.3, 2.4) carbon nanotubes.

method, are in Fig. 6. As may be inferred from the obtained graphs, the samples are characterized by the almost complete absence of micro- and mesopores, while macropores exist in a wide range of diameters from 5 to 30 nm.

The BET specific surface area (S_{sp} , m^2/g), total porosity (V_{Σ} ,

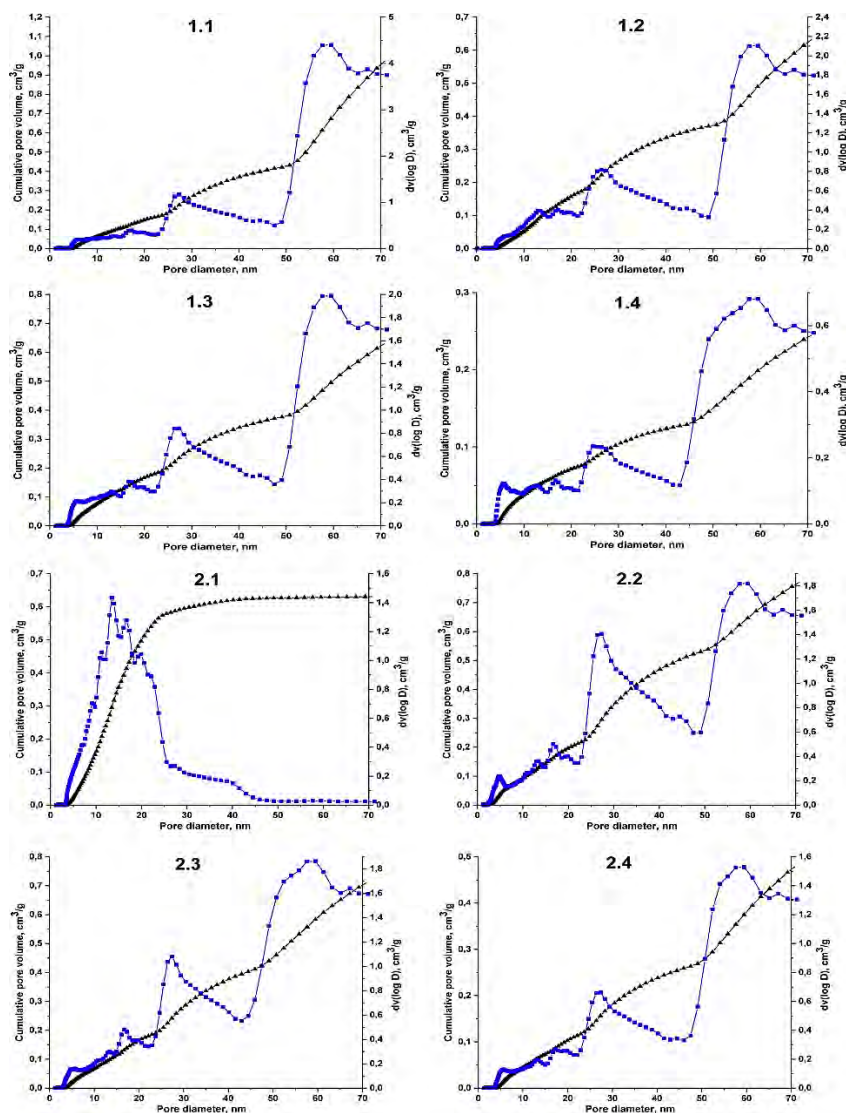


Fig. 6. Pores' diameters' distribution of initial unwashed (1.1, 1.2, 1.3, 1.4) and washed (2.1, 2.2, 2.3, 2.4) MWCNTs.

cm^3/g), micropores volume ($V_{\text{micro}}, \text{cm}^3/\text{g}$), and average pores diameter ($d_{\text{pore}}, \text{nm}$) of all obtained MWCNTs are shown in Table 2.

As can be seen from the table, for both initial and washed nanotubes, S_{sp} decreases in proportion to an increase in the temperature of their synthesis. Washed tubes synthesized at the lowest temperature have the highest specific surface area, as expected, based on their adsorption-desorption isotherms for nitrogen. The micropores'

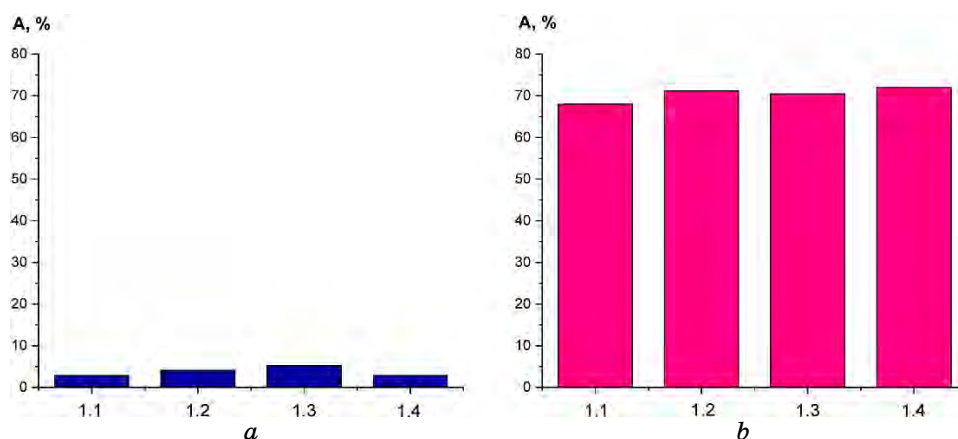
TABLE 2. The structural-adsorption characteristics of MWCNTs.

Treatment	Sample	S_{sp} , cm ³ /g	V_{Σ} , cm ³ /g	V_{micro} , cm ³ /g	d_{pore} , nm
Initial unwashed	1.1	130	2.0	0.04	0.6
	1.2	100	1.2	0.03	0.6
	1.3	105	1.1	0.03	0.4
	1.4	50	0.4	0.02	0.4
Washed	2.1	225	0.7	0.08	12
	2.2	170	1.1	0.06	0.3
	2.3	130	1.1	0.04	0.3
	2.4	80	0.8	0.02	0.4

volume and average pores' diameter of both the initial and washed nanotubes also decrease in proportion to the increase in their synthesis temperature. For total porosity, a strict dependence on the production temperature is not observed.

Subsequent experiments had shown that the initial untreated nanotubes and nanotubes washed from the catalyst residues are very different in their adsorption behaviour in solutions. In addition, the temperature of synthesis of nanotubes greatly affects their adsorption capacity.

For example, in Fig. 7, *a*, which illustrates the adsorption of methyl blue by the initial unwashed nanotubes after 20 minutes of contact, it is seen that the degree of its adsorption does not exceed 7%. Initial unwashed nanotubes adsorb Congo red dye much more actively. As reflected in Fig. 7, *b*, all samples of the initial nano-

**Fig. 7.** Adsorption rate of MB (*a*) and CR (*b*) after 20 min by initial unwashed MWCNTs.

tubes show approximately the same adsorption capacity towards the anionic type dye, which is $\cong 70\%$. Such experimental data clearly illustrate the greater affinity of the initial unwashed nanotubes to the anionic dye and the almost complete absence of affinity for the cationic dye.

The results of a study of the adsorption properties of washed nanotubes are presented in Fig. 8. The washed nanotubes showed high adsorption activity towards methylene blue even after a 10-minute contact, as shown in Fig. 8, *a*. Samples 2.1 and 2.2 after 10 minutes of adsorption reached an adsorption capacity of 72 and 45%, respectively. After 20 minutes of adsorption equilibrium, higher values of adsorption capacity were achieved, as can be seen in Fig. 8, *b*. A tendency towards a decrease of adsorption activity with an increase of the temperature of nanotubes synthesis is also clearly visible, which is most likely associated with a proportional decrease of their surface area (see Table 2).

It is important to note that none of the washed nanotube samples showed any noticeable adsorption towards Congo red dye. This allows us to conclude that the clean surface of carbon nanotubes has a high affinity towards the cationic dye and that there is no affinity to the anionic dye, *i.e.*, their behaviour is completely opposite to the behaviour of the initial unwashed nanotubes.

In our opinion, such a difference in the adsorption properties of carbon nanotubes can be explained as follows. The initial unwashed nanotubes contain from 30 to 70% of the non-combustible residue, that is a mixture of metals and their oxides (see Fig. 3, *a*), which act as active adsorption centres for anionic dyes. The nanotubes washed with nitric acid are practically free of metals and their ox-

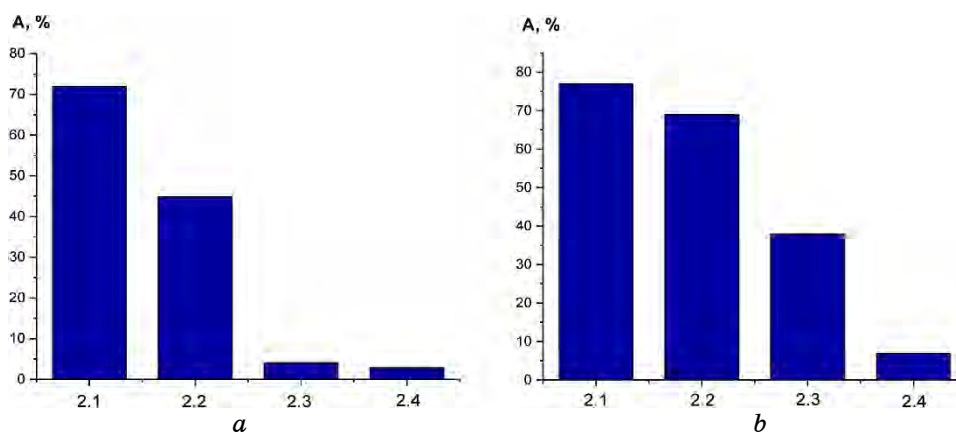


Fig. 8. Adsorption rate of MB by washed MWCNTs after 10 minutes (*a*) and 20 minutes (*b*).

ides, but their surface was coated with carboxylic, phenolic and other polar functional groups, during the boiling process with acid, which dissociate in solutions and act as adsorption centres for cationic dyes.

Such an explanation of the differences in the adsorption behaviour of the initial and washed nanotubes excludes the ion-exchange adsorption mechanism and confirms the physical nature of the adsorption of dyes. It proceeds due to dipole–dipole attraction between dye molecules (constant dipoles) and the surface of nanotubes containing dipoles in the form of catalyst residues and functional groups, *i.e.*, mainly due to the orientation-dependent Van der Waals forces.

4. CONCLUSIONS

Multiwalled carbon nanotubes were synthesized by the SVD method at four different temperatures using a Mo, Fe/MgO catalyst. It was found that the carbon deposit yield increases in proportion to the increase of the synthesis temperature.

Boiling the obtained carbon deposit with nitric acid (1:1) for 1 hour provides purification from catalyst residues up to 94–98%. Nanotubes obtained at a temperature of 900°C after washing contain the largest amount of catalyst. The surface area, the micropore volume, and the average diameter of the initial and washed obtained nanotubes are in direct proportion to their synthesis temperature.

The initial unwashed nanotubes illustrate the high affinity towards the anionic type dye and the almost complete absence of affinity to the cationic dye; moreover, their adsorption capacity does not depend on the temperature, at which they were obtained. The washed carbon nanotubes exhibit the opposite behaviour; they do not adsorb anionic dye at all, but they actively adsorb cationic dye, and their adsorption activity decreases with increasing temperature of their synthesis.

The differences in the adsorption properties of initial unwashed and washed nanotubes confirm the physical nature of the adsorption, which proceeds due to dipole–dipole attraction between dye molecules (constant dipoles) and the surface of carbon nanotubes.

REFERENCES

1. I. Hasanzadeh and M. J. Eskandari, *Surf. Coat. Techn.*, **381**: 125109 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125109>
2. X. Li, W. Chen, and Ch. Zou, *Pow. Techn.*, **361**: 957 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.106>

3. M. Matandabuzo and P. A. Ajibade, *J. Molec. Liq.*, **296**: 111778 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111778>
4. J. Dou, D. Gan, Q. Huang, M. Liu, J. Chen, F. Deng, X. Zhu, Y. Wen, X. Zhang, and Y. Wei, *Int. J. Biol. Macromol.*, **136**: 476 (2019); DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.06.112](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.112)
5. M. Kurkowska, S. Awietjan, R. Kozera, E. Jezierska, and A. Boczkowska, *Chem. Phys. Lett.*, **702**: 38 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.04.056>
6. O. A. Shabaan, H. S. Jahin, and G. G. Mohamed, *Arab. J. Chem.*, **13**, No. 3: 4797 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.010>
7. P. M. Lutsyk, P. Shankar, A. G. Rozhin, and S. A. Kulinich, *Surf. Interf.*, **17**: 100363 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100363>
8. Y. Zhang, Y. Dang, X. Lin, K. An, J. Li, and M. Zhang, *J. Chrom. A*, **460939** (2020); <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.460939>
9. B. Verma and C. Balomajumder, *Envir. Techn. Innov.*, **17**: 100596 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100596>
10. Y. Xu, Y. Zhang, D. Zhang, J. Ma, W. Yi, J. Zhang, and H. Shi, *J. Energy Stor.*, **26**: 100995 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100995>
11. E. A. Burakova, T. P. Dyachkova, A. V. Rukhov, E. N. Tugolukov, E. V. Galunin, A. G. Tkachev, A. A. Basheer, and I. Ali, *J. Mol. Liq.*, **253**: 340 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.062>
12. G. Defu, L. Meiying, H. Hongye, C. Junyu, and D. Jibo, *J. Molec. Liq.*, **271**: 246 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.079>
13. K. Zare, H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, B. Maazinejad, V. Ali, I. Tyagi, Sh. Agarwal, and V. K. Gupta, *J. Molec. Liq.*, **212**: 266 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.027>
14. T. Ahamad, Mu. Naushad, G. E. Eldesoky, S. I. Al-Saeedi, A. Nafady, N. S. Al-Kadhi, A. H. Al-Muhtaseb, A. A. Khan, and A. Khan, *J. Molec. Liq.*, **282**: 154 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.128>
15. T. Zhao, X. Li, Y. Wang, J. H. S. Lee, and H. Yan, *Mater. Res. Bull.*, **102**: 153 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.033>
16. J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, *Carbon*, **49**: 2581 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>
17. Q. Gao, F. Wu, J. Hu, W. Chen, X. Zhang, X. Guo, B. Wang, and X. Wang, *Sci. Tot. Envir.*, **716**: 137017 (2020); DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.137017](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137017)
18. A. Mohammadi and P. Veisi, *J. Envir. Chem. Engin.*, **6**, No. 4: 4634 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.002>
19. I. Kosogina, I. Astrelin, G. Krimets, and N. Vereshchuk, *Chem. Chem. Technol.*, **8**, No. 3: 365 (2014); <https://doi.org/10.23939/chcht08.03.365>
20. G. Diao, H. Li, H. Liang, I. Ivanenko, T. Dontsova, and I. Astrelin, *NANO: Brief Reports and Reviews*, **13**, No. 4: 1850036 (2018); <https://doi.org/10.1142/S1793292018500364>

PACS numbers: 36.40.Mr, 61.46.Bc, 61.48.De, 81.05.ub, 87.15.ag, 87.64.Aa, 87.85.Qr

Models of Nanocomplexes Based on C₆₀ Fullerene for Creation of Anticancer and Anti-Inflammatory Agents

S. P. Repetsky^{1,2}, A. V. Andrusyshyn², G. M. Kuznetsova¹,
R. M. Melnyk², and V. K. Rybalchenko¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrs'ka Str.,

UA-01033 Kyiv, Ukraine

²National University of 'Kyiv-Mohyla Academy',

2, Skovoroda Str.,

UA-04070 Kyiv, Ukraine

Based on the quantum-chemical method of molecular orbitals, implemented in the Gaussian 09w software package, a method of modelling nanocomplexes for creation of antitumour and anti-inflammatory medicines is developed. The object of study is a complex of C₆₀ fullerene and antitumour agent 1-(4-C1-benzyl)-3-C1-4-(CF₃-phenylamino)-1H-pyrrole-2,5-dione (abbreviated as MI-1). Each detached part, C₆₀ and MI-1, has a therapeutic effect. The main antitumour and anti-inflammatory action relies on MI-1 compound. It is found that the nanocomplex of C₆₀ fullerene with MI-1 is stable at human-body temperature. The nanocomplex is able to serve as a vehicle of medicines to the tumour tissue and dissociate in the tumour due to its low pH (higher acidity) compared to healthy tissue and exhibit therapeutic properties of individual components.

На основі квантово-хімічної методи молекулярних орбіталей, реалізованої в пакеті програм Gaussian 09w, розвинуто методу моделювання наноконкомплексів для створення антипухлинних і протизапальних медичних препаратів. Об'єктом дослідження є комплекс фуллерена C₆₀ і протипухлинний засіб 1-(4-C1-бензил)-3-C1-4-(CF₃-феніламіно)-1H-пірол-2,5-діон (інша назва — MI-1). Кожна відокремлена частина, C₆₀ і сполука MI-1, мають терапевтичну дію. Основна протипухлинна та протизапальна дія покладається на сполуку MI-1. Було встановлено, що наноконкомплекс фуллерена C₆₀ зі сполукою MI-1 є стабільним за температури тіла людини. Наноконкомплекс здатний слугувати носієм лікарських засобів до ушкодженої тканини та дисоціювати в пухлині завдяки низькому рН (більш високій кислотності) порівняно зі здоровою тканиною, проявляти терапевтичні властивості окремих компонентів.

Key words: modelling of nanocomplexes, quantum-mechanical methods, anticancer and anti-inflammatory agents, fullerene, pyrrole derivative.

Ключові слова: моделювання наноконплексів, квантово-механічні методи, антипухлинні та протизапальні медичні препарати, фуллерен, похідна піролу.

(Received 9 December, 2019)

INTRODUCTION

Chronic inflammation is the basis of many pathologies, including malignancy genesis. Oxidative stress is one of the basic processes that underlie numerous inflammatory diseases and neoplasms [1]. Numerous studies have demonstrated the antineoplastic effects of natural antioxidants (vitamins, minor amino acids, polyunsaturated fatty acids, plant extracts) *in vitro*, but the effectiveness of these agents in *in vivo* systems is highly doubtful [2]. On the other hand, compounds of artificial origin, in particular, nanomaterials, have clearly defined properties and are involved in a limited number of cellular processes, which leads to their directional effect and more pronounced therapeutic effect [3]. Biocompatible water-soluble C₆₀ fullerenes are able to efficiently capture free radicals and, thus, act as antioxidants that cause their antitumour and anti-inflammatory properties [4, 5]. In addition, they are non-toxic in *in vitro* and *in vivo* systems at physiological concentrations [6]. In Refs. [7–9], it was suggested that C₆₀ fullerene molecules, due to the possibility of simple chemical manipulations with them, could be used for transport of biologically active compounds with other nanoparticles. Complexes of C₆₀ fullerene with cytostatics have more potent biological action than cytostatics themselves, and less overall toxicity [10]; such structures are stable.

The pyrrole derivative 1-(4-Cl-benzyl)-3-Cl-4-(CF₃-fenylamino)-1H-pyrrol-2,5-dione (MI-1) is a targeted inhibitor of protein kinases and exhibits antitumour and anti-inflammatory properties [11, 12], *i.e.*, is a potential therapeutic agent. Therefore, the authors made the assumption regarding the potential prospect of a C₆₀ fullerene-based composition and MI-1 compound for the development of anti-tumour and anti-inflammatory drugs.

In our work, based on the quantum-chemical method of molecular orbitals implemented in the Gaussian 09w software package [13], we developed a method for modelling nanocomplexes based on C₆₀ fullerene and pyrrole derivatives on sample 1-(4-Cl-benzyl)-3-Cl-4-(CF₃-fenylamino)-1H-pyrrol-2,5-dione. The calculations are based on density functional theory modelling of electronic structure of mul-

tielectron systems.

RESULTS

The structural formula of C₆₀ fullerene with pyrrole derivative MI-1 is shown in Fig., *a*. The geometrical optimization of clusters was performed; the energy spectrum of electrons was calculated, and the binding energy of the cluster was calculated (DFT, STO-3G) [13]. The binding energy of nanocomplex of C₆₀ fullerene with MI-1 compound is as follows:

$$E_{bind} = -3922.26 \text{ a.u.}$$

The width of the energy gap (HOMO–LUMO) is determined by difference between the energy values for the upper unoccupied molecular orbit (HOMO) and the lower occupied molecular orbit (LUMO). The energy values given in atomic units for the filled and unfilled molecular orbitals of nanocomplex are shown in Fig., *b*. The width of the HOMO–LUMO energy gap is

$$\Delta E = 0.1867 \text{ a.u.} \approx 5.079 \text{ eV.}$$

The geometrical optimization of C₆₀ fullerene was performed and the energy spectrum of electrons was calculated. The binding energy of C₆₀ is as follows:

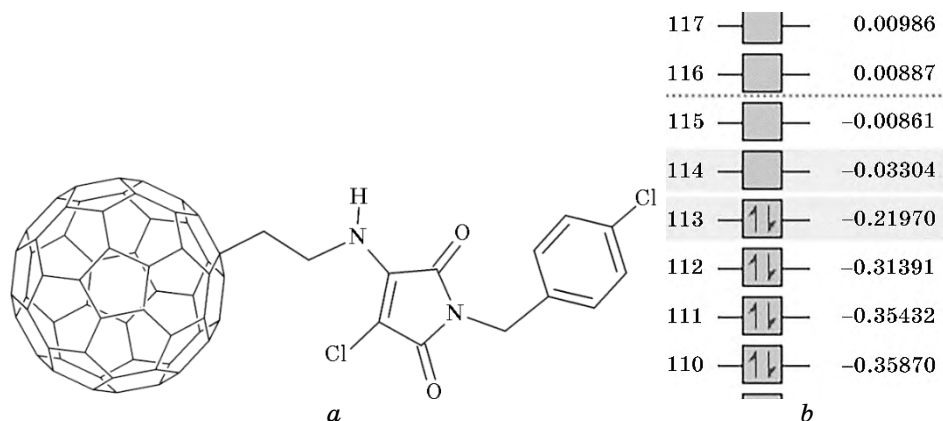


Fig. (a) Structural formula of C₆₀ fullerene with pyrrole derivative MI-1; **(b)** energy values for the filled and unfilled molecular orbitals of nanocomplex; the energy values are given in atomic units.

$$E_{bind}^{(1)} = -2259.03 \text{ a.u.}$$

The energy values for filled and unfilled molecular orbitals of C_{60} determined, the width of the HOMO–LUMO energy gap is

$$\Delta E = 0.28288 \text{ a.u.} \approx 7.6974 \text{ eV.}$$

The geometrical optimization of MI-1 compound was performed and the energy spectrum of electrons was calculated. The binding energy of MI-1 compound is as follows:

$$E_{bind}^{(2)} = -1663.29 \text{ a.u.}$$

The energy values for the filled and unfilled molecular orbitals of MI-1 compound was determined, and the width of the HOMO–LUMO energy gap is

$$\Delta E = 0.0450 \text{ a.u.} \approx 1.225 \text{ eV.}$$

The dissociation energy of the C_{60} fullerene nanocomplex with MI-1 compound was calculated by the formula

$$E_{dis} = E_{bind} - E_{bind}^{(1)} - E_{bind}^{(2)}.$$

From the above results, it follows that the dissociation energy of the nanocomplex with the separation of C_{60} from compound MI-1 is

$$E_{dis} = -0.00662 \text{ a.u.} \approx -0.18 \text{ eV.}$$

DISCUSSION

The average energy of thermal motion per atom at a temperature $T = 300 \text{ K}$ is $k_B T = 0.026 \text{ eV}$. The results show that modulo $|E_{dis}| \gg k_B T$. This indicates that the nanocomplex C_{60} with MI-1 is stable. Based on the above results, it can be argued when nanocomplexes penetrate the tumour tissue through a low pH (higher acidity) compared to healthy tissue [14]; a significant part of these complexes will dissociate. In the tumour, two independent components C_{60} and MI-1 will be act. Nanocomplex is transport means, but each separated part, fullerene and MI-1 compound, has therapeutic effect. The main anticancer and anti-inflammatory action relies on MI-1 compound.

Energy values of the filled and unfilled molecular orbitals and HOMO–LUMO gap width can be used to determine the degree of dissociation of the nanocomplex C_{60} molecule with the MI-1 com-

pound by comparing experimentally obtained positions of the long-wave edge of absorption and luminescence of cells with the width of the gap HOMO–LUMO.

REFERENCES

1. S. Reuter, S. C. Gupta, M. M. Chaturvedi, and B. B. Aggarwal, *Free Radic. Biol. Med.*, **49**, No. 11: 1603 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.09.006>
2. Zh. Wang, Zh. Li, Ya. Ye, L. Xie, and W. Li, *Oxid. Med. Cell Longev.*, **2016**: 7891574 (2016); <http://dx.doi.org/10.1155/2016/7891574>
3. A. Medhat, S. Mansour, S. El-Sonbaty, E. Kandil, and M. Mahmoud, *Tumour Biol.*, **39**, No. 7: 1010428317717259 (2017); <https://doi.org/10.1177/1010428317717259>
4. I. V. Byelinska, H. M. Kuznietsova, N. V. Dziubenko, O. V. Lynchak, Yu. I. Prylutsky, O. A. Kyzyma, O. Ivankov, V. K. Rybalchenko, and U. Ritter, *Mat. Sci. Eng. C*, **93**: 505 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.033>
5. O. V. Lynchak, Yu. I. Prylutsky, V. K. Rybalchenko, O. A. Kyzyma, D. Soloviov, V. V. Kostjukov, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, No. 8: 1 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1775-0>
6. S. V. Prylutska, O. P. Matyshevska, I. I. Grynyuk, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **468**, No. 1: 265 (2007); <https://doi.org/10.1080/15421400701230105>
7. A. Montellano, T. Da Ros, A. Bianco, and M. Prato, *Nanoscale*, **3**: 4035 (2011); [doi:10.1039/c1nr10783f](https://doi.org/10.1039/c1nr10783f)
8. C.-M. Lin, and T.-Y. Lu, *Recent Patents on Nanotechnology*, **6**: 105 (2012); [doi:10.2174/187221012800270135](https://doi.org/10.2174/187221012800270135)
9. M. M. Mędrek, F. Pluciński, and A. P. Mazurek, *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*, **70**, No. 4: 659 (2013); https://www.ptfarm.pl/download/?file=File%2FActa_Poloniae%2F2013%2F4%2F659.pdf
10. R. R. Panchuk, S. V. Prylutska, V. V. Chumak, N. R. Skorokhyd, L. V. Lehka, M. P. Evstigneev, Yu. I. Prylutsky, W. Berger, P. Heffeter, P. Scharff, U. Ritter, and R. S. Stoika, *J. Biomed. Nanotechnol.*, **11**, No. 7: 1139 (2015); <https://doi.org/10.1166/jbn.2015.2058>
11. H. M. Kuznietsova, O. V. Lynchak, M. O. Danylov, I. P. Kotliar, and V. K. Rybalchenko, *Ukr. Biochem. J.*, **85**, No. 3: 74 (2013); <http://dx.doi.org/10.15407/ubj85.03.074>
12. H. M. Kuznietsova, M. S. Yena, I. P. Kotlyar, O. V. Ogloblya, and V. K. Rybalchenko, *The Scientific World Journal*, **2016**: 2145753 (2016); <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2145753>
13. J. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Wallingford, CT: Gaussian Inc.: 2015).
14. J. L. Wike-Hooley, J. Haverman, and H. S. Reinhold, *Radiother. Oncol.*, **2**: 343 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0167-8140\(84\)80077-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8140(84)80077-8)

PACS numbers: 81.05.ub, 82.39.Rt, 83.80.Lz, 87.19.Ff, 87.19.R-, 87.85.jc, 87.85.Rs

Біомеханічна та біохемічна аналізи зміни рівня запального процесу в травмованому *muscle soleus* щурів за комбінованої ментольної та C₆₀-фуллеренової терапії

Д. М. Ноздренко¹, Т. Ю. Матвієнко¹, О. В. Виговська²,
В. М. Сорока¹, К. І. Богуцька¹, Ю. І. Прилуцький¹, О. В. Жолос¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна

²Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця,
бульв. Тараса Шевченка, 13,
01601 Київ, Україна

Досліджено зміни рівня запалення у травмованого *muscle soleus* щурів при використанні таких терапевтичних агентів, як C₆₀-фуллерен (доза — 1 мг/кг), ментол (доза — 1 мг/кг), та їхнього спільного застосування у вигляді внутрішньом'язових ін'єкцій. Як біомеханічний маркер запального процесу в м'язі проаналізовано зміну його жорсткості. Досліджено зміни про- й антиоксидантного балансу в крові щурів після індукування м'язової травми та застосованих терапевтичних агентів, а саме, концентрації ТБК-активних продуктів перекисного окиснення ліпідів, перекису водню, відновленого глутатіону й активності каталази (ТБК — тіобарбітурова кислота). Встановлено значну синергетичну дію C₆₀-фуллерена та ментолу на запальний процес у травмованому м'язі, що відкриває можливість комбінованого застосування їх як ефективних терапевтичних агентів.

Changes in the level of inflammation in the injured *muscle soleus* of rats with the usage of such therapeutic agents as C₆₀ fullerene (dose of 1 mg/kg), menthol (dose of 1 mg/kg) and their combined use in the form of intramuscular injections are studied. The change in muscle stiffness is analyzed as a biomechanical marker of the inflammatory process in it. Changes of the pro- and antioxidant balance in the blood of rats after the induction of muscle injury and the applied therapeutic agents, namely, the concentration of TBA-active lipid peroxidation products, hydrogen peroxide, reduced glutathione and catalase activity are studied (TBA—thiobarbituric acid). A significant synergistic effect of the combined usage of both C₆₀ fullerene and menthol on the inflammatory process in the

injured muscle is established that opens up the possibility of their use as effective therapeutic agents.

Ключові слова: C₆₀-фуллерен, ментол, м'язова травма, запалення, біомеханічна та біохемічна аналізи.

Key words: C₆₀ fullerene, menthol, muscle injury, inflammation, biomechanical and biochemical analyses.

(Отримано 14 вересня 2020 р.; після доопрацювання — 12 січня 2021 р.)

1. ВСТУП

Дослідження терапевтичної дії водного колоїдного розчину C₆₀-фуллерена (C₆₀ВРФ) на м'язові патології показало, що його введення у малих дозах сприяло позитивному впливу на механокінетичні показники скорочення скелетних м'язів щурів за таких патологій, як втома, алкогольна міопатія, повна або часткова ішемія [1–4]. В електрофізіологічних і біохемічних дослідженнях встановлено, що застосування C₆₀ВРФ приводить до зменшення часу відновлення сили м'язового скорочення, збільшення м'язової витривалості та зниження рівня патологічних змін [5]. На основі даних, одержаних у цих експериментах, був зроблений висновок, що біосумісні та нетоксичні (щонайменше, за низьких терапевтичних доз) наночастинки C₆₀-фуллеренів [6–8] здатні впливати на розвиток запального процесу у пошкодженому м'язі. Проте травма з розривом м'язових тканин (з ексудацією — виходом рідин і клітин крові із судин у тканини й органи з наступним запальним процесом) є важкою патологією, що ускладнюється больовою симптоматикою високого рівня. Одночасно з тканинними розладами виникає і комплекс судинних змін у вигляді короткочасного спазму, артеріальної та венозної гіперемії [9]. Хоча в усіх випадках запальна реакція є наслідком появи у пошкоджених тканинах значної кількості вільнорадикальних агентів, які запускають каскад патологічних реакцій, що направлені на руйнування цілісності клітинних оболонок [10], застосування C₆₀-фуллеренової терапії за таких складних патологічних змін, на нашу думку, не є достатньо повним вирішенням для адекватного моделю майбутнього дослідження.

Нещодавні дослідження виявили вплив ментолу на відновлення сили м'язів нижньої частини тіла після пошкодження їх внаслідок фізичних навантажень. Також було встановлено анестезувальну активність ментолу в системах *in vivo* й *in vitro* [11, 12]. Виходячи з цих даних, додатковим компонентом за C₆₀-фуллеренової терапії м'язової травми ми обрали відомий актива-

тор TRPM8-каналів — ментол.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для проведення дослідження були використані щурі-самці лінії Wistar у віці 3 місяців масою у 170 ± 5 г. Протокол досліджень був затверджений комісією з біоетики ННЦ «Інститут біології та медицини», згідно з правилами «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» і нормами біомедичної етики, а також згідно із Законом України (№ 3446-IV від 21.02.2006 р., м. Київ) «Про захист тварин від жорсткого поводження» при проведенні медико-біологічних досліджень.

Анестезію тварин проводили внутрішньоочеревинним введенням нембуталу (40 мг/кг). М'язову травму викликали, стискаючи м'яз на 1 хв. затискачем за тиску у $3,5 \text{ кг/см}^3$ [13]. Така процедура приводила до системного прояву патологічних змін, які характерні для розвитку високоенергетичних м'язових травм. *Muscle soleus* звільняли від оточуючих тканин і через залишковий сухожилок приєднували до датчиків сили [14]. Для модульованої стимуляції еферентів у сегментах L7-S1 перерізували вентральні корінці у місцях виходу їх зі спинного мозку. Силу скорочень м'яза вимірювали за допомогою тензометричних датчиків [14]. Стимуляцію еферентів здійснювали електричними імпульсами тривалістю у 2 мс, яких було сформовано за допомогою керованого АЦП-генератора імпульсів через платинові електроди [14].

Рівень вмісту ферментів у крові експериментальних тварин як маркерів запалення за м'язової травми визначали з використанням клініко-діагностичного обладнання [15].

Для одержання C_{60} ВРФ було використано методу, засновану на переведенні цих вуглецевих наноструктур з толуолу у воду з наступним обробленням ультразвуком [16, 17]. Одержаний C_{60} ВРФ є типовим колоїдним розчином, який містить як поодинокі молекули C_{60} ($\cong 0,7$ нм), так і наноагрегати їх розміром у 1,2–100 нм [18, 19].

Ментол і C_{60} ВРФ вводили внутрішньом'язово із концентрацією у 1 мг C_{60} -фуллерена й 1 мг ментолу на 1 кг маси тварини відразу після ініціації м'язової травми [12].

Статистичне оброблення результатів вимірювань проводили методами варіаційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 9.4. Біохемічні дані було представлено як середнє значення \pm стандартна похибка середнього для кожної групи. Відмінності між експериментальними групами було виявлено за допомогою однофакторної дисперсійної аналізи з наступним тестом множинного порівняння за Бонферроні. Значення ймовір-

ности $p < 0,05$ вважалися значимими.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

М'язова травма, як правило, супроводжується запальним процесом, біомеханічним проявом якого є збільшення м'язової жорсткості завдяки зростанню як об'єму м'язової тканини, так і кількості сполучної тканини у пошкодженому м'язі [20, 21]. До запального процесу також залучені T -лімфоцити, які разом з цитокінами регулюють відновлення м'яза та фіброз, і нейтрофіли, здатні руйнувати пошкоджені ділянки тканин шляхом фагоцитозу та дії протеолітичної системи. Водночас ці клітини вивільнюють цитокіни (NADPH-оксидаза та мієлопероксидази), які генерують активні форми кисню (АФК, зокрема супероксид-аніон і перекис водню).

АФК руйнують некротичні тканини, а з іншого боку, загострюють процес запалення та наносять шкоду здоровим міофібрилам [22]. Макрофаги надходять до місць ураження з капілярів, що знаходяться у м'язах, з епімізію та перимізію, які виділяють хемоатрактанти. Загалом це призводить до м'язової набряклості, яка збільшує жорсткісну компоненту травмованого м'яза. Фіброласти відіграють важливу роль у відновленні м'язової тканини, секретуючи позаклітинні матриксні білки — колаген I та II типів, фібронектин, еластин, протеоглікани, ламінін, які збільшують м'язову жорсткість у декілька разів. Це змінює й інші механічні характеристики м'яза (наприклад, пружність і міцність), що призводить до розвитку фіброзу та неповного відновлення м'язів [12, 14]. Фіброз характеризується накопиченням позаклітинних білків, перш за все, колагену I типу, що також змінює жорсткість м'язових волокон. Таким чином, вимірюючи жорсткість м'яза, ми змогли проаналізувати зміни рівня запального процесу за використання досліджуваних терапевтичних агентів [23].

Для визначення змін у жорсткісній системі м'яза було проаналізовано час повернення м'язової сили до вихідних (контрольних) значень. На рисунку 1 представлено криві 10 послідовних силових відповідей травмованого *muscle soleus* через 5 годин після ініціації травми. Зменшення сили скорочення упродовж перших 5 послідовних скорочень змінювалося майже повною ригідністю м'яза на останніх стимуляційних пулах. Час повернення м'язової сили до початкового положення склав 282 ± 32 мс при першому скороченні та 302 ± 32 мс при десятому, що становило приріст майже 600% від контрольних значень. Варто відзначити незначне збільшення жорсткості м'яза упродовж 10 проведених скорочень (5%) за істотного (87%) пониження м'язової сили.

Ін'єкції C_{60} -фуллерена усували як стрибкоподібне зменшення

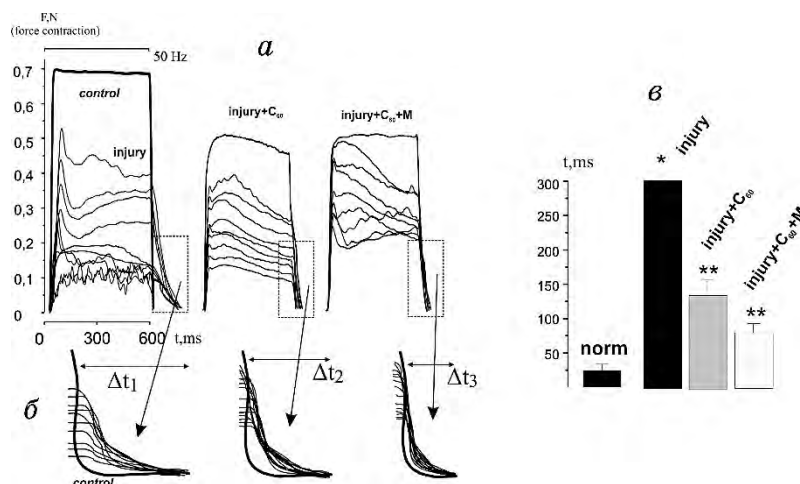


Рис. 1. Криві 10 послідовних силових відповідей травмованого *muscle soleus* на стимуляційний сигнал частотою у 50 Гц, тривалістю у 6 с (без релаксаційного періоду) при застосуванні терапевтичних агентів через 5 годин після ініціації травми (а); криві силових відповідей після припинення стимуляційного сигналу (б); час повернення силової кривої у початкову позицію (в); injury + C₆₀ та injury + C₆₀ + M — травма на тлі ін'єкцій C₆₀-фуллерена та C₆₀-фуллерена з ментолом (M) відповідно.¹

сили скорочення м'яза, так і флюктуаційну складову скорочувального процесу (рис. 1). Час повернення м'язової сили до вихідного положення (131 ± 12 мс при першому скороченні та 139 ± 22 мс при десятому) істотно зменшився та склав 153% від контрольних значень.

Ін'єкції ментолу не приводили до істотних змін у м'язовій динаміці, залишаючи її поліпшення на рівні статистичних похибок (дані не представлено).

За комбінованого застосування C₆₀-фуллерена та ментолу пониження максимальної силової відповіді прослідковувалося на кожному з 10 послідовних скорочень (рис. 1). Час повернення м'язової сили до вихідного положення склав 76 ± 15 мс при першому скороченні та 88 ± 31 мс при десятому, що становило 82% від контрольних значень. Таким чином, синергійна дія C₆₀-фуллерена та ментолу приводила до зменшення жорсткісних характеристик травмованого м'яза майже на 500%.

Зміна біохемічного складу крові за активного функціонування пошкоджених м'язів є відображенням фізіологічних змін, які виникають у скелетному м'язі. Його безпосередня аналіза також надає можливість оцінити ефективність терапевтичної дії препарату на патологічні процеси у ньому.

За розвитку м'язової патології зміна рівня ендогенних антиок-

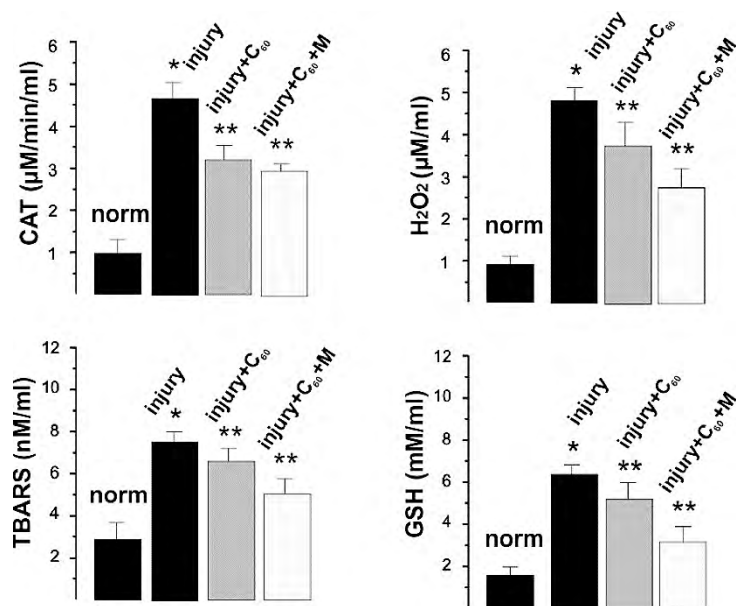


Рис. 2. Показники про- й антиоксидантного балансу в крові щурів після індукування м'язової травми: концентрації ТБК-активних продуктів перекисного окиснення ліпідів (TBARS), перекису водню (H_2O_2), відновленого глутатіону (GSH) й активність каталази (CAT); injury + C_{60} і injury + C_{60} + M — травма на тлі ін'єкцій C_{60} -фуллерена та C_{60} -фуллерена з ментолом (M) відповідно. * $p < 0,05$; ** $p < 0,05$ відносно групи injury.²

сидантів є істотним критерієм, що визначає рівень фізіологічних порушень м'язової клітини. На рисунку 2 представлено результати тестів, які показують рівень накопичення вторинних продуктів перекисного окиснення ліпідів у крові щурів після індукації м'язової травми. Одержані дані свідчать про підвищений рівень ТБК-активних продуктів перекисного окиснення ліпідів (TBARS) і перекису водню (H_2O_2) після стимуляції травмованого м'яза, а саме: 235% ($p < 0,05$) для TBARS і 451% ($p < 0,05$) для H_2O_2 порівняно з непошкодженим м'язом.

Після введення C_{60} ВРФ концентрація TBARS незначно знижувалася порівняно з пошкодженим м'язом без терапії — 202% ($p < 0,05$). Таким чином, терапевтичний ефект C_{60} ВРФ за цим маркером склав не більше 11%. Пониження рівня H_2O_2 після введення C_{60} ВРФ становило не більше 14% (рис. 2).

При застосуванні комплексних ін'єкцій C_{60} ВРФ і ментолу терапевтичний ефект за маркером TBARS склав 31% ($p < 0,05$), а для H_2O_2 — 47% ($p < 0,05$), що у понад 2 рази перевищило терапевтичний ефект окремих ін'єкцій C_{60} ВРФ.

Аналіза рівнів ендогенних антиоксидантів засвідчила значне

збільшення рівня відновленого глутатіону (GSH) — 301% ($p < 0,05$) та активності каталази (CAT) — 471% ($p < 0,05$).

Після введення C_{60} ВРФ активність GSH незначно понизилася — на 9% ($p < 0,05$). Пониження показників CAT за цієї терапії виявилось більш ефективним і склало 14% ($p < 0,05$).

При застосуванні комплексних ін'єкцій C_{60} ВРФ і ментолу рівень GSH понизився майже на 50% порівняно з фуллереновою терапією. Терапевтичний ефект при цьому склав 29% ($p < 0,05$). Водночас рівень CAT залишився практично незмінним порівняно з фуллереновою терапією (понизився не більше ніж на 2–3%).

Важливо зазначити, що застосування ментольних ін'єкцій не виявило достовірних змін у жодному з біохемічних маркерів порівняно з травмованим м'язом (дані не представлено).

Запалення, яке виникає при деструкції м'язової тканини, ініціюється АФК. Так, при гострій травмі у м'язах активно утворюється супероксидний радикал, H_2O_2 та гідроксильний радикал [24]. За нормальних умов антиоксидантна система здатна утворювати стабільні сполуки, нейтралізуючи надлишок вільних радикалів. Проте, за значних пошкодженнях, вона не справляється у повній мірі зі своєю функцією, і тому використання потужних природних або штучних екзогенних антиоксидантів з терапевтичною метою здатне пришвидшити процес відновлення м'яза [25].

Кількість внутрішньом'язової сполучної тканини та морфологічний розподіл її значно варіює між м'язами з різними біомеханічними функціями. Топографія колагенових волокон за розвитку м'язового запалення є важливим чинником, який змінює жорсткість м'язової системи за патології [26]. Час і швидкість експресії білків сполучної тканини також вказують на відмінності між м'язами різних типів. Механічна роль внутрішньом'язової сполучної тканини за нормальних умов скорочення м'яза обмежується пасивною пружною реакцією. Однак зі збільшенням зовнішніх навантажень на активний м'яз відбуваються зміни в експресії білків сполучної тканини. Це запускає деякі адаптаційні процеси у скорочувальній функції м'язового комплексу «синергіст–антагоніст» з урахуванням деформаційних зсувів і зміни м'язової геометрії за виконання рухливих завдань. Зміни жорсткісної компоненти м'яза напряду пов'язані з перебігом запального процесу у пошкодженому м'язі [27]. Колаген, — основний білок сполучної тканини, — є невід'ємною складовою м'язів і відіграє важливу роль як у встановленні титанічних скорочень, так і в утриманні досягнутих цільових позицій активного м'яза загалом [28]. Більше 90% внутрішньом'язового колагену знаходиться у перимізії. Колагенові зшивки представляють собою структури, які виникають у результаті конденсації залишків лізину або гідроксилізину й їхніх альдегідів. Зшивки зв'язують дві або три

молекули колагену. Зі збільшенням зовнішніх навантажень на активний м'яз спостерігається зсув у типі колагену (в бік більшої кількості I типу) та збільшення концентрації зшивок [29, 30]. Саме такі зміни у колагенових характеристиках, а не зміни концентрації колагену, відповідальні за збільшення жорсткості колагену за розвитку запального процесу.

Дослідження ролі м'язових фасцій у підтриманні досягнутого стаціонарного стану активного м'яза показало, що м'язова втома не є основним чинником у цьому випадку [31, 32]. Було зроблено висновок про те, що саме порушення жорсткісних структур у фасції за виникнення запальних процесів відіграє основну роль у розвитку й утриманні м'язової напруженості та змін в інтерстиціальному тиску. Це може пояснити збільшення часу повернення м'яза на вихідну цільову позицію за розвитку запалення.

4. ВИСНОВКИ

Отже, позитивна терапевтична зміна досліджуваних біомеханічних і біохімічних маркерів підтверджує можливість сумісного застосування водного розчину C₆₀-фуллеренів [33] і ментолу як ефективних агентів, здатних корегувати патологічний стан м'язової системи, що виникає при травмах. Виявлений синергізм дії ментолу та C₆₀-фуллерена на посттравматичний процес відновлення скелетного м'яза відкриває реальні перспективи для подальших клінічних випробувань їх.

Автори висловлюють вдячність МОН України за фінансову підтримку (грант № 19БФ036-01).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. I. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, W. Moska, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, and A. I. Kostyukov, *Front. Physiol.*, **9**: 517 (2018); <https://doi.org/10.3389/fphys.2018.00517>
2. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko, N. Ye. Nurishchenko, and Yu. I. Prylutsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 4: 745 (2018); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.04.745>
3. O. P. Motuziuk, D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. V. Remeniak, and Yu. I. Prylutsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 1: 207 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.01.207>
4. D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko, O. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 3: 409 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.03.409>
5. Yu. I. Prylutsky, I. V. Vereshchaka, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, O. O. Gonchar, O. A. Kyzyma, U. Ritter, P. Scharff, T. Tomiak,

- D. M. Nozdrenko, I. V. Mischenko, and A. I. Kostyukov, *J. Nanobiotechnol.*, **15**: 8 (2017); <https://doi.org/10.1186/s12951-016-0246-1>
6. M. Tolkachov, V. Sokolova, V. Korolovych, Yu. Prylutsky, M. Epple, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **47**, Nos. 2–3: 216 (2016); <https://doi.org/10.1002/mawe.201600486>
 7. S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska, V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutsky, V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **27**, No. 9: 715 (2019); <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1634055>
 8. T. Halenova, N. Raksha, O. Savchuk, L. Ostapchenko, Yu. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *BioNanoSci.*, **10**, No. 3: 721 (2020); [doi:10.1007/s12668-020-00762-w](https://doi.org/10.1007/s12668-020-00762-w)
 9. T. Hurme, H. Kalimo, M. Lehto, and M. Järvinen, *Medicine & Science in Sports & Exercise*, **23**, No. 7: 801 (1991); https://journals.lww.com/acsm-mssse/Abstract/1991/07000/Healing_of_skeletal_muscle_injury__an.6.aspx
 10. M. J. Gibala, J. D. MacDougall, M. A. Tarnopolsky, W. T. Stauber, and A. Elorriaga, *J. Appl. Physiol.*, **78**, No. 2: 702 (1995); [DOI: 10.1152/jappl.1995.78.2.702](https://doi.org/10.1152/jappl.1995.78.2.702)
 11. Yo. Higashi, T. Kiuchi, and K. Furuta, *Clin. Ther.*, **32**, No. 1: 34 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.clinthera.2010.01.016>
 12. D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca, K. I. Bogutska, N. E. Nuryschenko, Yu. I. Prylutsky, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 1: 205 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205>
 13. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, **29**, No. 19: 3629 (2018); [DOI: 10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055](https://doi.org/10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055)
 14. D. M. Nozdrenko, S. Yu. Zay, O. P. Motuziuk, K. I. Bogutska, A. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 3: 585 (2018); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.585>
 15. D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, No. 1: 115 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1876-4>
 16. S. V. Prylutska, O. P. Matyshevska, I. I. Grynyuk, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **468**, No. 1: 265 (2007); [doi:10.1080/15421400701230105](https://doi.org/10.1080/15421400701230105)
 17. V. V. Turov, V. F. Chehun, T. V. Krupskaya, V. N. Barvinchenko, S. V. Chehun, A. P. Ugnichenko, Yu. I. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Chem. Phys. Lett.*, **496**, Nos. 1–3: 152 (2010); [doi:10.1016/j.cplett.2010.07.001](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.07.001)
 18. Yu. Prilutski, S. Durov, L. Bulavin, V. Pogorelov, Yu. Astashkin, V. Yashchuk, T. Ogul'chansky, E. Buzaneva, and G. Andrievsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **324**, No. 1: 65 (1998); <https://doi.org/10.1080/10587259808047135>
 19. 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); <https://doi.org/10.1007/s100530050452>
 20. X. Feng, G. Li, and S. Wang, *Acta Pharmacol. Sin.*, **25**, No. 11: 1489 (2004).

21. L. He, G. Li, X. Feng, H. Shi, D. Chang, K. Ye, and S. Wang, *Ind. Health*, **46**, No. 5: 506 (2008); DOI: [10.2486/indhealth.46.506](https://doi.org/10.2486/indhealth.46.506)
22. Y. Li, W. Foster, B. M. Deasy, Y. Chan, V. Prisk, Y. Tang, J. Cummins, and J. Huard, *Am. J. Pathol.*, **164**, No. 3: 1007 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0002-9440\(10\)63188-4](https://doi.org/10.1016/S0002-9440(10)63188-4)
23. M. Zimowska, A. Duchesnay, P. Dragun, A. Oberbek, J. Moraczewski, and I. Martelly, *Int. J. Cell Biol.*, **2009**: 659372 (2009); DOI: [10.1155/2009/659372](https://doi.org/10.1155/2009/659372)
24. C. Bleakley, S. McDonough, and D. MacAuley, *Am. J. Sports Med.*, **32**, No. 1: 251 (2004); DOI: [10.1177/0363546503260757](https://doi.org/10.1177/0363546503260757)
25. K.-D. Schaser, A. C. Disch, J. F. Stover, A. Lauffer, H. J. Bail, and T. Mittlmeier, *Am. J. Sports Med.*, **35**, No. 1: 93 (2007); <https://doi.org/10.1177/0363546506294569>
26. O. Thorsson, B. Lilja, P. Nilsson, and N. Westlin, *Scand J. Med. Sci. Sports*, **7**, No. 3: 182 (1997); <https://doi.org/10.1111/j.1600-0838.1997.tb00137.x>
27. F. T. G. Rahusen, P. S. Weinhold, and L. C. Almekinders, *Am. J. Sports Med.*, **32**, No. 8: 1856 (2004); <https://doi.org/10.1177/0363546504266069>
28. J. M. Beiner, P. Jokl, J. Cholewicki, and M. M. Panjabi, *Am. J. Sports Med.*, **27**, No. 1: 2 (1999); doi:[10.1177/03635465990270011101](https://doi.org/10.1177/03635465990270011101)
29. T. M. Best, B. Loitz-Ramage, D. T. Corr, and R. Vanderby, *Am. J. Sports Med.*, **26**, No. 3: 367 (1998); doi:[10.1177/03635465980260030401](https://doi.org/10.1177/03635465980260030401)
30. L. D. Wilkin, M. A. Merrick, T. E. Kirby, and S. T. Devor, *Int. J. Sports Med.*, **25**, No. 1: 73 (2004); DOI: [10.1055/s-2003-45234](https://doi.org/10.1055/s-2003-45234)
31. M. Bennett, T. M. Best, S. Babul, J. Taunton, and M. Lepawsky, *Cochrane Database Syst Rev.*, **19**, No. 4: CD004718 (2005); doi:[10.1002/14651858.CD004713.pub2](https://doi.org/10.1002/14651858.CD004713.pub2)
32. M. Kozakowska, K. Pietraszek-Gremplewicz, A. Jozkowicz, and J. Dulak, *J. Muscle Res. Cell Motil.*, **36**, No. 6: 377 (2015); doi:[10.1007/s10974-015-9438-9](https://doi.org/10.1007/s10974-015-9438-9)
33. S. Y. Zay, D. O. Zavodovskyi, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Yu. I. Prylutskyi, *Fiziol. Zh.*, **62**, No. 3: 66 (2016); <https://doi.org/10.15407/fz62.03.066>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrs'ka Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²Bogomolets National Medical University of Kyiv,
Taras Shevchenko Blvd., 13,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Curves of 10 consecutive force responses of an injured *muscle soleus* to a stimulation signal with a frequency of 50 Hz and a duration of 6 s (without a relaxation period) when using therapeutic agents 5 h after initiation of injury (a). Curves of force responses after the termination of the stimulation signal (б). Time to return the force curve to its original position (в); injury + C₆₀ and injury + C₆₀ + M are trauma caused by injections of C₆₀ fullerene and C₆₀ fullerene with menthol, respectively.

² Fig. 2. Indicators of pro- and antioxidant balance in the blood of rats after induction of muscle injury: concentrations of TBA-active products of lipid peroxidation (TBARS), hydrogen peroxide (H₂O₂), reduced glutathione (GSH) and catalase activity (CAT); injury + C₆₀ and injury + C₆₀ + M are trauma caused by injections of C₆₀ fullerene and C₆₀ fullerene with menthol, respectively. *p < 0.05; **p < 0.05 relative to injury group.

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

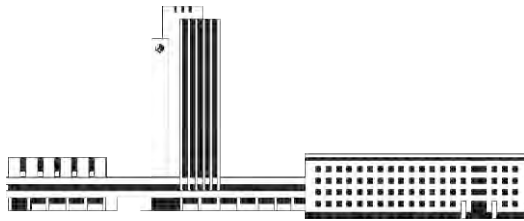
ТОМ 19

випуск 1

(2021)

Підписано до друку **26.05.2021**. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. **20,15**. Обл.-вид. арк. **18,54**.
Наклад **80** прим. Зам. № 1

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Подписной индекс 94919

ISSN 1816-5230

Информация о подписке на сборник научных трудов
«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»

**Редакция ежеквартального сборника научных трудов
«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»**
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)
извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве
код банка 820172
код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
Свидетельство плательщика налога № 36283185
ИНН 054173326066

Код НАЗНАЧЕНИЯ ПЛАТЕЖА: 25010100

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО
«Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»
в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)
на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067
МФО 322313

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РИО (№ 83) ИМФ НАНУ,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при
необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома
— 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 36 US\$, тома
— 144 US\$;

для иностранных подписчиков вонне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40
US\$ (36 EUR), тома — 160 US\$ (144 EUR).

✂

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«ПОСТАВЩИК»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве
(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	36 US\$	144 US\$
Сумма к оплате					144 US\$

