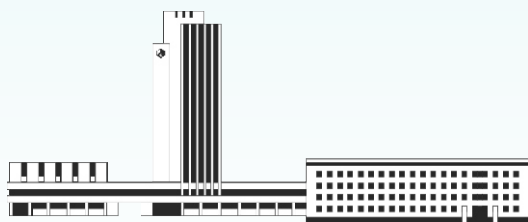


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 20, ВИПУСК 3, 2022



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

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» ♦ «NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII»
Щоквартальний збірник наукових праць ♦ Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

EDITORIAL BOARD

<i>V. A. Tatarenko</i>	<i>Editor-in-Chief,</i> 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
<i>B. M. Mordyuk</i>	<i>Associate Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. V. Lizunov</i>	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), , Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>M. Ya. Valakh</i>	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
<i>P. P. Gorbyk</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. O. Zazhigalov</i>	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
<i>Beddiaf Zaidi</i>	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matiere, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
<i>V. L. Karbivskyy</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. A. Kordyuk</i>	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
<i>S. O. Kotrechko</i>	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
<i>M. P. Kulish</i>	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
<i>B. I. Lev</i>	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
<i>E. G. Len</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>Yu. A. Maletin</i>	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
<i>V. B. Molodkin</i>	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
<i>V. Ye. Panarin</i>	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>R. R. Panchuk</i>	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. I. Pekhnyo</i>	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
<i>O. D. Pogrebnyak</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
<i>Yu. I. Prylutskyy</i>	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
<i>V. A. Prokopenko</i>	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. A. Pud</i>	Dr.Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>T. M. Radchenko</i>	Dr.Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>P. E. Strizhak</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Piszarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. J. Sugakov</i>	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
<i>L. F. Sukhodub</i>	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
<i>V. M. Uvarov</i>	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
<i>O. M. Fainleib</i>	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
<i>D. O. Kharchenko</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. V. Khomenko</i>	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 20, ВИПУСК 3



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2022

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 20, вип. 3. — Київ: РВВ ІМФ, 2022. — XVIII с. + 222 с.

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

Статті друкуються мовами оригіналів.

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський,
О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, 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*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 20, вип. 3; 2022 р.

ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Sensory Sensitivity to the Form of β -Ga ₂ O ₃ Nanoparticles <i>R. BALABAI and M. NAUMENKO</i>	617
	The Local Trap Centres in Thin β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ Films <i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, D. M. MAKSYMCHUK, I. M. BORDUN, P. CHABETSKY, and D. S. LEONOV</i>	631
	Deposition of Thin Y ₂ O ₃ :Eu Films by Radio-Frequency Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, I. M. KRAVCHUK, M. S. KARKULOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	639
	ZnO/SiC/porous-Si/Si Heterostructure: Obtaining and Properties <i>V. V. KIDALOV, V. P. KLADKO, A. F. DYADENCHUK, O. I. GUDYMENKO, V. A. BATURIN, A. Yu. KARPENKO, and V. V. KIDALOV</i>	647
	Експериментальне вимірювання товщини плівки на статичному плівкоутворювачі та плівковому відцентровому розпорошувачі <i>П. Є. ТРОФИМЕНКО, М. В. НАЙДА, О. В. ХОМЕНКО, Ю. І. ПУШКАРЬОВ</i>	657
	Influence of the Nano- and Submicron Structure of Magnesium–Aluminosilicate Glasses on the Crack Resistance of High-Strength Glass Ceramics <i>O. V. SAVVOVA, H. K. VORONOV, O. I. FESENKO, V. D. TYMOFIEIEV, and O. I. PYLYPENKO</i>	667
	Massive Dispersion-Strengthened Composition Materials with Metal Matrix Condensed from the Vapour Phase <i>M. I. GRECHANYUK, V. G. GRECHANYUK,</i>	

A. M. MANULYK, I. M. GRECHANYUK, A. V. KOZYREV, and V. I. GOTS	683
Зміцнення трубопресового інструмента для виробництва корозійностійких труб шляхом нанесення зносостійких нанопокриттів Л. С. КРИВЧИК, Т. С. ХОХЛОВА, В. Л. ПІНЧУК, Л. М. ДЕЙНЕКО, В. О. СТОЛБОВИЙ	693
Особливості утворення вуглецевих нанотрубок з продуктів повітряної конверсії метану методом хемічного осадження О. І. ХОВАВКО, А. А. НЕБЕСНИЙ, Д. С. ФІЛОНЕНКО, М. Ю. БАРАБАШ, Д. С. ЛЕОНОВ, О. М. СВЯТЕНКО	715
Порівняльна аналіза продуктів синтезу фуллеренів і вуглецевих наноструктур за використання графіту марок ЕГСП та МПГ-7 Ол. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, О. П. РУДАКОВА, Н. Е. АХАНОВА, Ан. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Д. В. ЩУР, З. А. МАТИСІНА, М. Т. ГАБДУЛЛИН, М. УАЛХАНОВА, Н. А. ГАВРИЛЮК, О. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, М. В. ЧИМБАЙ, І. В. ЗАГОРУЛЬКО	725
Express Method of Experimental Investigation of the Effect of Carbon Nanostructures on the Caloric Properties of Paraffin Wax Yana HLEK, Olga KHLIYEVA, Dmytro IVCHENKO, Nikolay LAPARDIN, Viacheslav KHALAK, and Vitaly ZHELEZNY	745
Synthesis and Optical Characteristics of PVP/NiO Nanocomposites for Optoelectronics Applications Maithem Hussein RASHEED, Abdulsattar Khudhair ABBAS, Farhan Lafta RASHID, and Ahmed HASHIM	761
Effect of Polymer Concentration on Size and Optical Properties of PbS Quantum Dots Embedded in PVA Abhigyan GANGULY, Saradindu PANDA, and Siddhartha SANKAR NATH	769
Солюбілізація та таутомерні перетворення природного барвника куркуміну у водних розчинах катионної димерної поверхнево-активної речовини декаметоксину В. М. БАРВІНЧЕНКО, Н. О. ЛІПКОВСЬКА	777
Comparative Poly2-Formyl (Pyrrole, Furan, & Thiophen): Synthesis, Characterization and Particle Size Ahmad AL-HAMDAN, Ahmad AL-FALAH, and Fawaz AL-DERI	791
Synthesis and Characterization of Polypyrrole by Ammonium Persulfate as Oxidizing Agent and Study of Its Nanoparticles Ahmad AL-HAMDAN, Ola AMER, Ahmad AL-FALAH, Ibrahim AL-GHORAIBI, Fawaz AL-DERI, and Mirna JABBOURE	799
Structure and Mechanical Properties of (PMMA-ZrO ₂ - Ag) Nanocomposites for Medical Applications	

<i>Aseel HADI and N. S. RADHI</i>	809
Preparation of PEO/CuO–In ₂ O ₃ Nanocomposites' Films for Antibacterial Fields	
<i>Huda Bukheet HASSAN, Ahmed HASHIM, and Hayder M. ABDULJALIL</i>	815
Fabrication of NiO–In ₂ O ₃ -Nanoparticles-Doped Organic Polymer Films for Antibacterial Applications	
<i>Huda Bukheet HASSAN, Ahmed HASHIM, and Hayder M. ABDULJALIL</i>	821
Nanoparticle Preparation and Antibacterial-Activity Analysis Using Pulsed Ablation at 1064 and 532 nm	
<i>Ruaa A. MOHAMMED, Falah A-H. MUTLAK, and Ghada Mohammed SALEH</i>	829

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 29.09.2022 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 20, Issue 3 (2022)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Sensory Sensitivity to the Form of β -Ga ₂ O ₃ Nanoparticles <i>R. BALABAI and M. NAUMENKO</i>	617
	The Local Trap Centres in Thin β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ Films <i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, D. M. MAKSYMCHUK, I. M. BORDUN, P. CHABETSKY, and D. S. LEONOV</i>	631
	Deposition of Thin Y ₂ O ₃ :Eu Films by Radio-Frequency Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, I. M. KRAVCHUK, M. S. KARKULOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	639
	ZnO/SiC/porous-Si/Si Heterostructure: Obtaining and Properties <i>V. V. KIDALOV, V. P. KLADKO, A. F. DYADENCHUK, O. I. GUDYMENKO, V. A. BATURIN, A. Yu. KARPENKO, and V. V. KIDALOV</i>	647
	Experimental Measurement of Film Thicknesses on a Static Film Former and a Film Centrifugal Sprayer <i>P. E. TROFIMENKO, M. V. NAIDA, A. V. KHOMENKO, and Yu. I. PUSHKAROV</i>	657
	Influence of the Nano- and Submicron Structure of Magnesium–Aluminosilicate Glasses on the Crack Resistance of High-Strength Glass Ceramics <i>O. V. SAVVOVA, H. K. VORONOV, O. I. FESENKO, V. D. TYMOFIEIEV, and O. I. PYLYPENKO</i>	667
	Massive Dispersion-Strengthened Composition Materials with Metal Matrix Condensed from the Vapour Phase <i>M. I. GRECHANYUK, V. G. GRECHANYUK,</i>	

<i>A. M. MANULYK, I. M. GRECHANYUK, A. V. KOZYREV, and V. I. GOTS</i>	683
Strengthening of the Pipe-Pressing Tool for Production of Corrosion-Resistant Pipes by Drawing Wear-Resistant Nanocoverings <i>L. S. KRYVCHYK, T. S. KHOKHLOVA, V. L. PINCHUK, L. M. DEINEKO, and V. O. STOLBOVYI</i>	693
Peculiarities of the Formation of Carbon Nanotubes from the Products of the Air Conversion of Methane by the Method of Chemical Deposition <i>O. I. KHOVAVKO, A. A. NEBESNYI, D. S. FILONENKO, M. Yu. BARABASH, D. S. LEONOV, and O. M. SVYATENKO</i>	715
Comparative Analysis of Products of the Fullerenes' and Carbon-Nanostructures' Synthesis Using the SIGE and FGDG-7 Grades of Graphite <i>Ol. D. ZOLOTARENKO, E. P. RUDAKOVA, N. Yu. AKHANOVA, An. D. ZOLOTARENKO, D. V. SHCHUR, Z. A. MATYSINA, M. T. GABDULLIN, M. UALKHANOVA, N. A. GAVRYLYUK, A. D. ZOLOTARENKO, M. V. CHYMBAI, and I. V. ZAGORULKO</i>	725
Express Method of Experimental Investigation of the Effect of Carbon Nanostructures on the Caloric Properties of Paraffin Wax <i>Yana HLEK, Olga KHLIYEVA, Dmytro IVCHENKO, Nikolay LAPARDIN, Viacheslav KHALAK, and Vitaly ZHELEZNY</i>	745
Synthesis and Optical Characteristics of PVP/NiO Nanocomposites for Optoelectronics Applications <i>Maithem Hussein RASHEED, Abdulsattar Khudhair ABBAS, Farhan Lafta RASHID, and Ahmed HASHIM</i>	761
Effect on Polymer Concentration on Size and Optical Properties of PbS Quantum Dots Embedded in PVA <i>Abhigyan GANGULY, Saradindu PANDA, and Siddhartha SANKAR NATH</i>	769
Solubilization and Tautomeric Transformations of Natural Curcumin Dye into Aqueous Solution of Cationic Dimeric Surfactant Decamethoxine <i>V. M. BARVINCHENKO and N. O. LIPKOVSKA</i>	777
Comparative Poly2-Formyl (Pyrrole, Furan, & Thiophen): Synthesis Characterization and Particle Size <i>Ahmad AL-HAMDAN, Ahmad AL-FALAH, and Fawaz AL-DERI</i>	791
Synthesis and Characterization of Polypyrrole by Ammonium Persulfate as Oxidizing Agent and Study of Its Nanoparticles <i>Ahmad AL-HAMDAN, Ola AMER, Ahmad AL-FALAH, Ibrahim AL-GHORAIBI, Fawaz AL-DERI, and Mirna JABBOURE</i>	799
Structure and Mechanical Properties of (PMMA–ZrO ₂ –Ag) Nanocomposites for Medical Applications	

<i>Aseel HADI and N. S. RADHI</i>	809
Preparation of PEO/CuO–In ₂ O ₃ Nanocomposites' Films for Antibacterial Fields	
<i>Huda Bukheet HASSAN, Ahmed HASHIM, and Hayder M. ABDULJALIL</i>	815
Fabrication of NiO–In ₂ O ₃ -Nanoparticles-Doped Organic Polymer Films for Antibacterial Applications	
<i>Huda Bukheet HASSAN, Ahmed HASHIM, and Hayder M. ABDULJALIL</i>	821
Nanoparticle Preparation and Antibacterial-Activity Analysis Using Pulsed Ablation at 1064 and 532 nm	
<i>Ruaa A. MOHAMMED, Falah A-H. MUTLAK, and Ghada Mohammed SALEH</i>	829

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 ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

Редакція щоквартального збірника наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
у «Каталозі видань України» передплатний індекс: **94919**)
повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).
Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати

у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві
код банку 820172
код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Свідоцтво платника податку № 36283185
ПІН 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ
ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України»:

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ
ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою:

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

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

дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а за потреби — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому — 1248 грн.;

для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому — 144 US\$;

для іноземних передплатників за кордоном СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US\$ (36 EUR), тому — 160 US\$ (144 EUR).



Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ

«ПЛАТНИК»:

Підстава: передоплата 100%

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

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 «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, биологии, техники, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и 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. Вступ», «2. Экспериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Цитована література»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Висновки» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

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

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

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

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

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

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/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 публикации (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 Diss. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
 9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
 10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
 11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).
- Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:
<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.
- Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (**References**) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.slovnyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).
- 12. Корректурa** авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в 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
- Угода про передачу авторського права**
- Ми, що нижче підписалися, автори рукопису « _____ », передаємо засновникам і редколегії збірника наукових праць «*Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*» право опублікувати цей рукопис англійською (українською) мовою. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб, установ або організацій.
- Підписи авторів: _____ (ПРИЗВИЩЕ Ім'я, дата, адреса, № телефону, e-mail)
- При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цієї рукописи. Автори можуть отримати опублікований випуск со своєю статтею в редакції збірника по вищевказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4249042), а також загрузити pdf-файл статті з сайту збірника: <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 Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. 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)

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

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

Обов'язки редакції

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

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

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

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

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

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: 07.07.Df, 61.46.Bc, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 73.20.At, 81.05.Zx, 82.47.Rs

Sensory Sensitivity to the Form of β -Ga₂O₃ Nanoparticles

R. Balabai and M. Naumenko

*Kryvyi Rih State Pedagogical University,
54, Gagarin Ave.,
UA-50086 Kryvyi Rih, Ukraine*

The electronic characteristics of pure β -Ga₂O₃ nanoparticles with the same number of atoms but of different shapes (spherical or prism-like forms) and with the addition of CO, NH₃, O₃ molecules near the Ga atom or the O atom are investigated by means of the methods of the theories of electron density functional and pseudopotential from the first principles with application of the own program code. As found, the nanoparticles of both forms can serve as effective resistive detectors of CO and NH₃ molecules. A brighter reaction to the CO molecule is recorded in a spherical particle, and a brighter reaction to the NH₃ molecule is recorded in a prism-like particle. In this case, the sensitive place of the nanoparticles is located near the Ga atoms, whereas only the spherical nanoparticles effectively respond to O₃ molecules by increasing their conducting properties. In this case, the sensitive place of the nanoparticles is located near the O atoms.

З використанням методів теорій функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів в рамках власного програмного коду досліджено електронні характеристики наночастинок β -Ga₂O₃, що містили однакову кількість атомів, але були різних форм (сферичної та призмоподібної), в оточенні газових молекул CO, NH₃, O₃, що локалізувалися поблизу атомів Ga або O, чи то без молекул. Було встановлено, що наночастинки обох форм можуть служити ефективними резистивними детекторами молекул CO й NH₃. Більш яскраву реакцію на молекули CO було зафіксовано у сферичній частинки, а щодо молекул NH₃ — у призмоподібної частинки. Водночас активна ділянка наночастинок як детекторів локалізувалася біля атомів Ga. На молекули O₃ ефективно реагували тільки сферичні наночастинки, збільшуючи свою провідність. У цьому випадку активна ділянка наночастинок локалізувалася біля атомів O.

Key words: β -Ga₂O₃ nanoparticles of spherical or prism-like forms, molecules of gases, resistive detectors, electronic characteristics, *ab initio* calculations.

Ключові слова: наночастинки β -Ga₂O₃ сферичної та призмоподібної форм, молекули газів, резистивні детектори, електронні характеристики, розрахунки із перших принципів.

(Received 11 January, 2022; in revised form, 13 January, 2022)

1. INTRODUCTION

The sensitivity of the β -Ga₂O₃ semiconductor to a variety of gases arises because of surface reactions with molecules of gases, which lead to a chemoresistive change in its conductivity. Recent studies have shown that morphology of nanomaterials has a significant effect on the gas sensitivity of nanostructures [1]. Therefore, sensors that are based on flat films have numerous disadvantages, including a limited surface, where there is an interaction between gas molecules and the material, which leads to limited characteristics of the sensors. 1D-semiconductor materials have a high surface-to-volume ratio, which could provide significant sensor feedback. Regarding the synthesis of the 1D Ga₂O₃ nanostructures, they can be obtained by various methods, including physical evaporation, arc discharge, laser ablation, chemical vapour deposition, grinding, and thermal decomposition of GaN powders.

Information on the use of semiconductor gas sensors of various gas controls on the environment shows that the most important today is the definition of toxic gases (CO, NH₃, O₃). Adeel Afzal [2] noted that over the past 30 years, the development of miniaturized electronic gas sensors that can detect very low concentrations (≤ 100 /ppm to ≥ 0.1 /ppb level) of the toxic gases as well as oxygen in the indoor/outdoor environment and automotive/industrial processes have remained the focus of research [3–17]. Semiconductor metal oxides exhibit rapid changes in their electrical properties in response to small changes in the surrounding gas atmosphere.

One of the most developed sensory devices for monitoring harmful greenhouse gases (GHGs) is carbon monoxide (CO). Very important is monitored, which require the development of specific sensor devices, which must meet the following criteria: reliable, responsive, highly sensitive, miniaturized, low cost, and capable to operate on a large range of temperature, from ambient temperature (smart objects) to high temperatures (up to 600°C for industrial combustion processes) [1].

Ozone (O₃) is toxic to living organisms, when it is in very low concentrations, causing irritation of respiratory system, headache and burning eyes. Continuing exposure to O₃ increases the risk of respiratory diseases, and at high concentrations of O₃, has lethal effects. OSHA places the PEL at 0.1 ppm, and the NIOSH's REL is

0.1 ppm [18]. Ammonia (NH₃) is an irritant gas and its influence increases with its concentration, also is one of the most common chemicals manufactured and supplied to diverse areas around globe with usage for nitrogen-based fertilizers, pharmaceuticals, cleaning products, refrigeration and explosives.

According to Occupational Safety and Health Administration, exposure beyond 25 ppm for 8 h and 35 ppm for 10 min can harm the skin, eyes and lungs due to highly toxic and corrosive properties of NH₃ [19].

Monoclinic gallium oxide (Ga₂O₃) is a perspective wide band gap ($E_g \approx 4.9$ eV) semiconductor material. Pure or doped Ga₂O₃ has wide applications in transparent conducting electrodes [20], phosphors [21], gas sensors [22–25], *etc.* Ga₂O₃ thin film-based gas sensors are very promising to detect oxygen at high temperature of 600–1000°C [26, 27]. It can also be used to detect reducing gases such as H₂, CO, CH₄, *etc.* [28, 29] at high temperature.

One-dimensional (1D) nanomaterials are considered as ideal candidates for gas sensing applications due to their large surface area-to-volume ratio and the size effect [30]. The 1D nanostructures of well-established gas sensing materials such as SnO₂ [30, 31], ZnO [32], WO₃ [33, 34], and In₂O₃ [35] have shown higher sensitivity, faster response, and/or enhanced capability to detect low concentration gases compared with the corresponding thin film materials. Furthermore, gas sensors made from 1D nanomaterials showed lower optimal operating temperature, which is favourable for power saving and device integration. The 1D Ga₂O₃ nanomaterials have been studied widely in recent years [36–38]. However, few works focus on their gas sensing properties. In work of Zhifu Liu *et al.* [39], in order to make gas sensors, the nanowires were collected and dispersed in methanol with the assistance of ultrasonic. Gas sensors were fabricated by dispensing the Ga₂O₃ nanowire suspension onto oxidized Si substrates with interdigitated Pt electrodes as described in Ref. [40].

In the article [41], authors reported on a simple method to prepare submicrometer-size spherical β -Ga₂O₃ particles with uniform diameters. The spherical Ga₂O₃ particles exhibit a broad blue-green light emission and a peculiar red light emission due to the oxygen vacancies and nitrogen doping formed during the high-temperature growth process in ambient air. The luminescence of the particles can be further tuned by post-annealing of the as grown particles in ammonia atmosphere. Tingting Zhang *et al.* [41] believe that the single-crystalline spherical Ga₂O₃ particles with excellent luminescence properties are suitable for applications in white-LED phosphors and novel optoelectronic devices.

This work is devoted to the theoretical study, using the methods

of electron density functional, *ab initio* pseudopotential and the author's software [42], the sensitivity of β -Ga₂O₃ nanoparticles of spherical or prism-like forms to the adsorption of CO, NH₃, and O₃ molecules.

2. METHODS AND OBJECTS OF RESEARCH

The basic states of the electron–nucleus systems of β -Ga₂O₃ nanoparticles with CO, NH₃, O₃ molecules were detected by means of the self-consistent solution of the Kohn–Sham equations. Electronic variables only were determined with the atomic cores fixed. Following Kohn–Sham [43, 44], electronic density was written down in terms of occupied orthonormal one-particle wave functions. In the solution of these equations, the pseudopotential formalism was used, according to which a solid is considered as a set of valence electrons and the ion cores. We use Bachelet, Hamann and Schlüter *ab initio* pseudopotential. The total crystalline potential is constructed as the sum of ion pseudopotentials, which are not overlapping and associated with ions (nucleus + core electrons), located at the positions, which are periodically repeated for crystals. For non-periodic systems, such as a thin film or a cluster the problem of lack of periodicity is circumvented by use of the supercell method. Namely, the cluster is periodically repeated but the distance between each cluster and its periodic images is so large that their interaction is negligible. The ubiquitous periodicity of the crystal (or artificial) lattice produces a periodic potential and thus imposes the same periodicity on the density (implying Bloch's theorem). The Kohn–Sham potential of a periodic system exhibits the same periodicity as the direct lattice and the Kohn–Sham orbitals can be written in Bloch's form. This heavily suggests using plane waves as the generic basis set in order to expand the periodic part of the orbitals. Since plane waves form a complete and orthonormal set of functions, they can be used to expand orbitals [45, 46].

The artificial superlattice method was used in present calculations. Therefore, in the studied atomic systems, the artificial translational symmetry was introduced by constructing of a super-lattice with a primitive tetragonal cell and the atomic basis, which contains the complete information about the studied system [47]. The cell was translated in three orthogonal directions.

The conditions for performing present calculations were as follows: integration on the Brillouin zone was replaced by a calculation at one point of the Brillouin zone, namely, at the Γ -point. The iterations stop self-consistent provided matches the current iteration of the calculation results and previous with pre-selected accuracy, their number varied depending on the calculated object, but present

results coincided after 3–5 iteration, usually. The number of plane waves in the schedule of the wave function was truncated by trial calculations and evaluation of the physicality of the obtained results (spatial distribution of electron density, the magnitude of the gap in the electronic energy spectrum between the last occupied state and the first unoccupied), from general ideas about simulated nanostructure or in comparison with the results obtained by other authors. Often, the number of plane waves is chosen to be about 20–25 waves per base atom.

This calculation algorithm for electronic properties is easier to perform in Cartesian space (X, Y, Z), while the performance of crystallographic symmetry operations are performed with fractional crystallographic co-ordinates (x, y, z). In orthonormal crystallographic systems (cubic, tetragonal and orthorhombic), the transformation of coordinates is reduced to a simple division of coordinate values into corresponding cell constants. For example, $x = X/a$, and $X = ax$. In the case of a general oblique crystallographic system, the transformation is described by matrix operations [48].

The monoclinic β -Ga₂O₃ with space group $C2/m$ has two non-equivalent Ga sites: Ga1 is the six-fold-co-ordinated site, while Ga2 is the fourfold. In addition, there are three non-equivalent O sites, which are threefold-coordinated O1 and O3 sites, while O2 is the four-fold. The lattice parameters at room temperature are measured to be $a = 12.23$ Å, $b = 3.04$ Å, $c = 5.80$ Å, and the unique axis $\beta = 103.7^\circ$ (angle between a and c axes) unit cell. The unit cell contains four formula units, eight Ga atoms and twelve O atoms are evenly distributed into two Ga and three O non-equivalent sites at positions $4i$, $(0\ 0\ 0)$, $(1/2\ 1/2\ 0)$, $(x\ 0\ z)$ [49–51] (Table).

Fractional crystallographic coordinates of atoms are given in Table. We were transformed into Cartesian co-ordinates using the algorithm described in the work [48]. Discussed there transformation

TABLE. Non-equivalent atomic fractional positions of β -Ga₂O₃ [48].

Atom	x	y	z	Co-ordination
Ga1	0.09050 (2)	0	0.79460 (5)	four-fold
Ga2	0.15866 (2)	1/2	0.31402 (5)	six-fold
O1	0.1645 (2)	0	0.1098 (3)	three-fold
O2	0.1733 (2)	0	0.5632 (4)	four-fold
O3	0.0041 (2)	1/2	0.2566 (3)	three-fold

of the coordinates of atoms from a crystallographic monoclinic system to Cartesian geometry is not distorted crystal particles of two forms: spherical and prism-like. Therefore, the resulting set of atomic Cartesian co-ordinates can be used to calculate the characteristics of the crystal electron subsystem using the present author's computer program.

Since the laboratory coordinate system operating within the author's software package is rectangular, and the calculation algorithm provides translational symmetry, an artificial orthorhombic superlattice was first developed. The object of study is to determine the parameters of this superlattice and atomic basis. Present objects of study were nanoparticles of β -Ga₂O₃ of spherical or prism-like forms with adsorption of CO, NH₃, O₃ molecules. Therefore, the size of the primitive cell was elected so that translated particles do not affect one another due to the built-in vacuum cell gap. In Figure 1, primitive cells of artificial superlattices of orthorhombic type are shown, which reproduced the crystallographic space of finite β -Ga₂O₃ particles of monoclinic system with the space group C2/m of different shapes but with the same number of atoms (contains 30 atoms). It was believed that the β -Ga₂O₃ nanoparticles retain a monoclinic character in their structure regardless of their size and form.

For calculations such objects were developed:

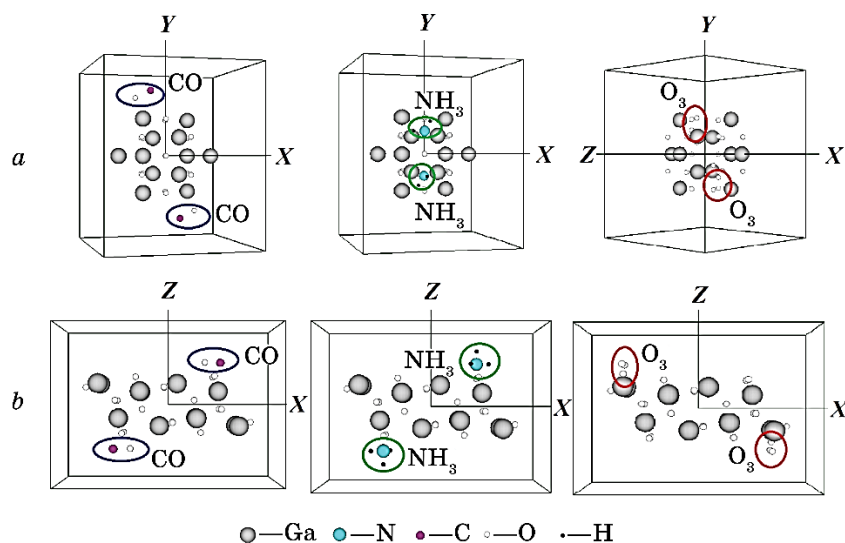


Fig. 1. Primitive cells of an artificial superlattice of the orthorhombic type, which reproduced the crystallographic space of the β -Ga₂O₃ nanoparticle of monoclinic system with pushed CO, NH₃, O₃ molecules (spherical form—top row (a), prism-like form—bottom row (b)).

— object 1: pure particles of the spherical or prism-like forms with the same number of atoms (30 atoms); the primitive cell of the superlattice with parameters $a = b = c = 24$ Å and $a = 32$ Å, $b = c = 20$ Å, respectively;

— object 2, 5: sphere and prism of Ga₂O₃ with the addition of carbon monoxide (CO) molecules near gallium and near oxygen, the base consisted of 34 atoms, among them (Ga—12, O—20, C—2); the primitive cell of the superlattice with parameters $a = c = 24$ Å, $b = 28$ Å and $a = 32$ Å, $b = 21$ Å, $c = 23$ Å, respectively;

— object 3, 6: sphere and prism of Ga₂O₃ with the addition of ammonia (NH₃) molecules near gallium and near oxygen, the base consisted of 38 atoms, among them (Ga—12, O—18, N—2, H—6);

— object 4, 7: sphere and prism of Ga₂O₃ with the addition of ozone (O₃) molecule near gallium and near oxygen, the base consisted of 36 atoms, among them (Ga—12, O—24).

The distances between the nearest atoms of molecules and particles were equal to the sums of the radii of the corresponding atoms.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The electron density of the studied atomic systems was self-consistent for several periods of iterations, and the atomic base was not optimized. Calculated spatial distributions of valence electron densities and their cross sections within a primitive cell are shown

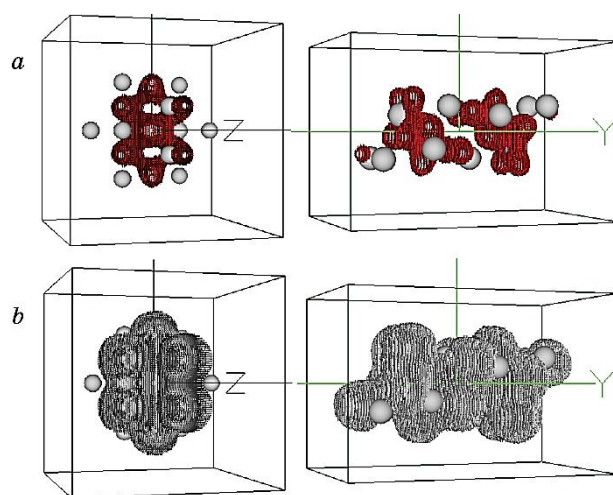


Fig. 2. Spatial density distributions of valence electrons (for the 0.7–0.8 part of the maximum value, top (a); for the 0.1–0.2 part of the maximum, down (b)) of pure spherical or prism-like forms.

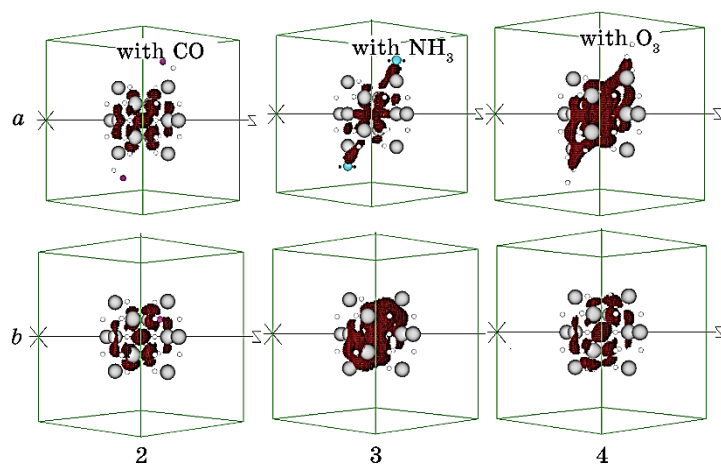


Fig. 3. Spatial distributions of valence electron density within the interval 1.0–0.9 of the maximum value; molecules are located in the vicinity of the gallium atom (*a*) and oxygen atom (*b*) as spherical shape objects 2–4.

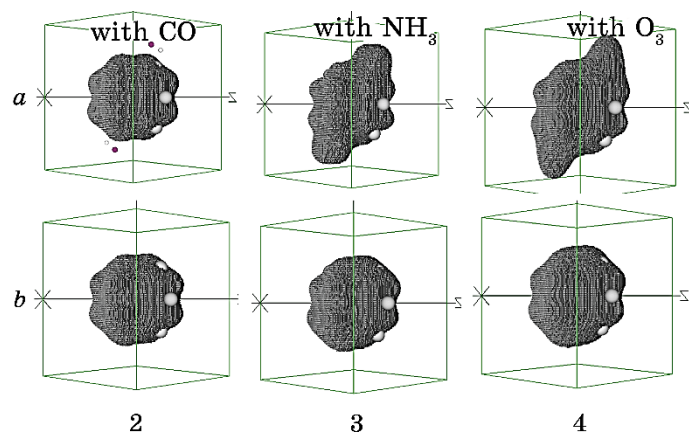


Fig. 4. Spatial distributions of valence electron density within the interval 0.2–0.1 of the maximum value; molecules are located in the vicinity of the gallium atom (*a*) and oxygen atom (*b*) as objects 2–4.

in Figs. 2–7.

Comparing the spatial distributions of the density of valence electrons in pure nanoparticles for the smallest values relative to the maximum value (this electron density is considered to be the one that limits the atomic object), we see that the electron density in spherical particles is more drawn inward than in prismatic particles (Fig. 2).

The presence of molecules near nanoparticles causes additional

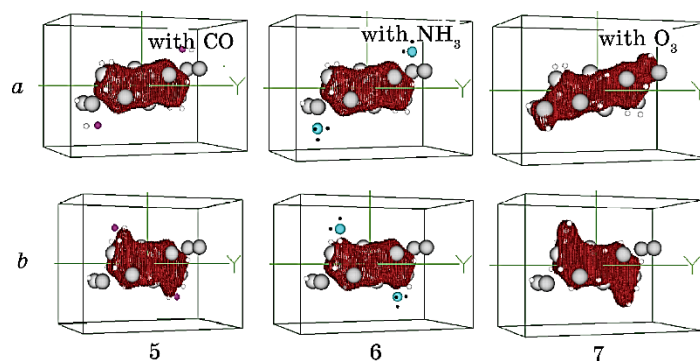


Fig. 5. Spatial distributions of valence electron density within the interval 1.0–0.9 of the maximum value; molecules are located in the vicinity of the gallium atom (*a*) and oxygen atom (*b*) as prism-like forms' objects 5–7.

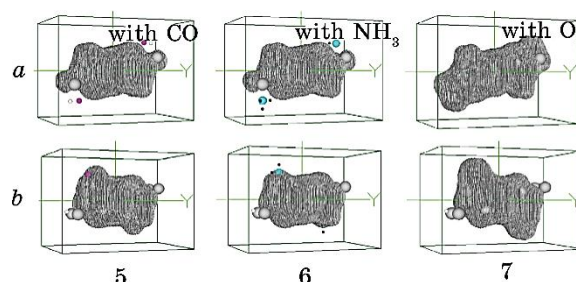


Fig. 6. Spatial distributions of valence electron density within the interval 0.2–0.1 of the maximum value; molecules are located in the vicinity of the gallium atom (*a*) and oxygen atom (*b*) as prism-like shape objects 5–7.

structuring of the spatial distribution of electron density in the middle of the spherical particles (Fig. 3).

On the other hand, the presence of molecules near prismatic nanoparticles leads the spatial distribution of the electron density to a more diffuse (uniform) form with the effect of drawing the electron density into the interior of the particles (Fig. 5).

It should be noted that, only for the composition 'ozone + + nanoparticle (of any shape)', a combined form of the spatial distribution of valence electrons is formed (Fig. 4, 6).

The energy distances between the last main occupied valence electron state and the first unoccupied excited state (band gap) of objects of spherical and prism-like forms with molecules are shown in Fig. 8.

It was found that nanoparticles of both forms could serve as effective resistive detectors of CO and NH₃ molecules. At the same

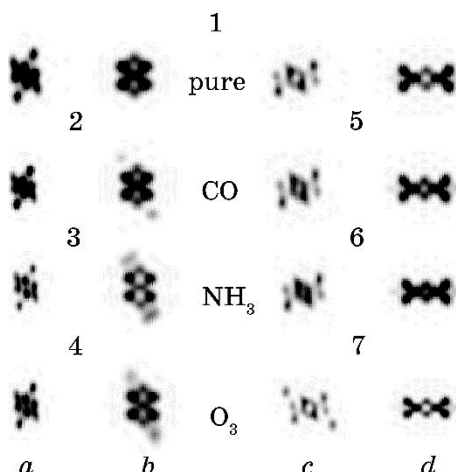


Fig. 7. Cross-sections of spatial distributions of the density of valence electrons within a Ga_2O_3 : (a), (c)—plane (110) cross-section for objects 1–7, (b), (d)—plane (100) cross-section for objects 1–7.

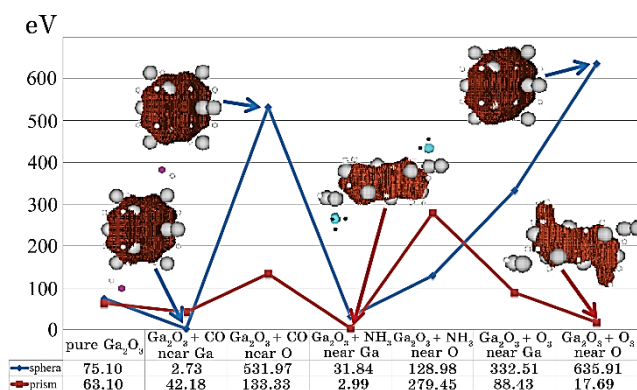


Fig. 8. Energy distance between the last ground valence electron occupied state and the first unoccupied excited state (band gap) of objects of spherical and prism-like forms with molecules. Inserts contain spatial distribution of valence electron density within the interval of 0.9–0.8 of the maximum value.

time, we considered that the composition ‘molecule + particle’ was not physically realizable if we recorded very large values of the forbidden energy bands. A decrease in the size of the region of forbidden energies below the value inherent in a crystal ($E_g \approx 4.9$ eV) was considered a constructive reaction.

A brighter reaction to the CO molecule was recorded in a spherical particle, and to the NH_3 molecule was recorded in a prism-like

particle. In this case, the sensitive place of the nanoparticles is located near the Ga atoms, whereas only spherical nanoparticles respond effectively to O₃ molecules by increasing their conducting properties. In this case, the sensitive place of the nanoparticles is located near the O atoms.

4. CONCLUSION

The electronic characteristics of pure β -Ga₂O₃ nanoparticles of spherical or prism-like forms with the same number of atoms and with the addition of CO, NH₃, O₃ molecules near the Ga atom or the O atom were investigated by methods of the theory of electron density functional and pseudopotential from the first principles on the original program code.

The β -Ga₂O₃ nanoparticles of both forms can serve as effective resistive detectors of CO and NH₃ molecules. A brighter reaction to the CO molecule was recorded in a spherical particle, and to the NH₃ molecule was recorded in a prism-like particle. In this case, the sensitive place of the nanoparticles is located near the Ga atoms, whereas only spherical nanoparticles effectively respond to O₃ molecules by increasing their conducting properties. In this case, the sensitive place of the nanoparticles is located near the O atoms.

REFERENCES

1. Q. Bui, L. Largeau, N. Jegenyess, O. Mauguin, L. Travers, X. Lafosse, C. Dupuis, J.-C. Harmand, M. Tchernycheva, and N. Gogneau, *Appl. Sci.*, **9**: 3528 (2019); <https://doi.org/10.20944/preprints201907.0049.v1>
2. A. Afzal, *J. of Materiomics*, **5**: 542 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.08.003>
3. T. Waitz, T. Wagner, C.-D. Kohl, and M. Tiemann, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **174**: 401 (2008); [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80227-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80227-3)
4. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, *Sensors*, **10**: 2088 (2010); <https://doi.org/10.3390/s100302088>
5. G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, *Sensors*, **10**: 5469 (2010); <https://doi.org/10.3390/s100605469>
6. A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, and L. Torsi, *Sens. Actuators B: Chemical*, **171–172**: 25 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.026>
7. *Gas sensing Fundamentals* (Eds. C.-D. Kohl and T. Wagner) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2014).
8. A. Mirzaei and G. Neri, *Sens Actuators B: Chemical*, **237**: 749 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.114>
9. A. Mirzaei, S. G. Leonardi, and G. Neri, *Ceram. Int.*, **42**: 15119 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.145>
10. P. T. Moseley, *Meas. Sci Technol.*, **28**: 082001 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa7443>

11. G. Korotcenkov and B. K. Cho, *Sens. Actuators B: Chemical*, **244**: 182 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>
12. J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, and C. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**: 6313 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6CP07799D>
13. X. Gao, and T. Zhang, *Sens. Actuators B: Chemical*, **277**: 604 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.129>
14. E. Llobet, E. Navarrete, F. E. Annanouch, M. Alvarado, E. González, J. L. Ramirez, A. Romero, X. Vilanova, M. Domínguez-Pumar, S. Vallejos, and I. Gràcia, *2018 IEEE Sens.*, **1**: 8589734 (2018); <https://doi.org/10.1109/ICSENS>
15. A. Dey, *Mater. Sci Eng. B*, **229**: 206 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
16. A. Oprea, D. Degler, N. Barsan, A. Hemeryck, and J. Rebholz, *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications* (Eds. N. Barsan and K. Schierbaum) (Elsevier: 2019), Ch. 3, p. 61–165; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811224-3.00003-2>
17. Z. Li, H. Li, Z. Wu, M. Wang, J. Luo, H. Torun, P. Hu, C. Yang, M. Grundmann, X. Liud, and Y. Fu, *Mater. Horiz.*, **6**: 470 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8MH01365A>
18. M. Panayotova, V. Panayotov, and T. Oliinyk, *EDP Sciences*, **166**: 01008 (2020); <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016601008>
19. D. Kwak, Y. Lei, and R. Maric, *Talanta*, **204**: 713 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.034>
20. H. Ohta, K. Nomura, H. Hiramatsu, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Solid-State Electron.*, **47**: 2261 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(03\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(03)00208-9)
21. H. B. Xie, L. M. Chen, Y. N. Liu, and K. L. Huang, *Solid State Commun.*, **141**: 12 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.09.046>
22. M. Fleischer and H. Meixner, *Sens. Actuators B: Chemical*, **52**: 179 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00271-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00271-8)
23. J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner, and A. Feltz, *Sens. Actuators B: Chemical*, **49**, Iss. 1–2: 110 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00094-X)
24. C. Babana, Y. Toyodac, and M. Ogita, *Thin Solid Films*, **484**: 369 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.001>
25. A. Trinchì, W. Włodarski, and Y. Li, *Sens. Actuators B: Chemical*, **100**: 94 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.02>
26. T. Schwebel, M. Fleischer, and H. Meixner, *Sens. Actuators B: Chemical*, **65**, Iss. 1–3: 176 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00326-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00326-3)
27. M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.*, **175–176**: 721 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00080-0)
28. M. Fleischer, J. Giber, and H. Meixner, *Appl. Phys. A*, **54**: 560 (1992); <https://doi.org/10.1007/BF00324340>
29. T. Schwebel, M. Fleischer, H. Meixner, and C. D. Kohl, *Sens. Actuators B: Chemical*, **49**, Iss. 1–2: 46 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00334-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00334-1)
30. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, *Adv. Mater.*, **15**: 997 (2003); <https://doi.org/10.1002/adma.200304889>
31. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Appl.*

- Phys. Lett.*, **81**: 1869 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1504867>
32. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 3654 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1748852>
33. A. Ponzoni, E. Comini, G. Sberveglieri, J. Zhou, S. Deng, N. Xu, Y. Ding, and Z. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 20 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2203932>
34. C. S. Rout, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **16**: 3936 (2006); <https://doi.org/10.1039/B607012B>
35. D. H. Zhang, Z. Q. Liu, C. Li, T. Tang, X. L. Liu, S. Han, B. Lei, and C. W. Zhou, *Nano Lett.*, **4**: 1919 (2004); <https://doi.org/10.1021/nl0489283>
36. H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Huang, and S. Q. Feng, *Solid State Commun.*, **109**: 677 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00015-0)
37. X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, and J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.*, **328**: 5 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00899-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00899-X)
38. P. Feng, X. Y. Xie, Y. G. Liu, Q. Wan, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 1121141 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2349278>
39. Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, and Y. Li, *Sens. Actuators B: Chemical*, **129**, Iss. 2: 666 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.055>
40. Z. F. Liu, T. Yamazaki, Y. B. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, and T. Kawabata, *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 173119 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2732818>
41. T. Zhang, J. Lin, X. Zhang, Y. Huang, X. Xu, Y. Xue, J. Zou, and C. Tang, *J. of Lumin.*, **140**: 30 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.031>
42. R. Balabai and A. Solomenko, *Appl. Nanosci.*, **9**: 1011 (2019); <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0709-9>
43. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, Iss. 3B: B864 (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
44. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, Iss. 4A: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
45. R. Balabai, D. Kravtsova, P. Merzlykin and Yu. Prihozha, *J. Nanophoton.*, **12**, No. 3: 036003 (2018); [doi:10.1117/1.JNP.12.036003](https://doi.org/10.1117/1.JNP.12.036003)
46. R. M. Balabai and D. V. Zalevskiy, *Phys. and Chem. of Solid State*, **20**, No. 3: 247 (2019); [doi:10.15330/pcss.20.3.247-256](https://doi.org/10.15330/pcss.20.3.247-256)
47. R. M. Balabai, A. V. Zdeschchys, and D. V. Zalevskiy, *Sem. Phys., Quant. Electr. & Optoelectr.*, **21**, No. 1: 65 (2018); <https://doi.org/10.15407/spqeo21.01.065>
48. R. M. Balabai and M. V. Naumenko, *Photoelectronics*, **29**: 12 (2020); <https://doi.org/10.18524/0235-2435.2020.29.225463>
49. J. Ahman, G. Svensson, and J. Albertsson, *Acta Cryst.*, **C52**: 1336 (1996); <https://doi.org/10.1107/S0108270195016404>
50. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **33**: 676 (1960); <https://doi.org/10.1063/1.1731237>
51. S. Kumar and R. Singh, *Phys. Status Solidi RRL*, **7**, Iss. 10: 781 (2013); <https://doi.org/10.1002/pssr.201307253>

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.J-, 68.55.Ln, 72.20.Jv, 78.60.Kn, 81.15.Cd, 81.15.Gh

The Local Trap Centres in Thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ Films

O. M. Bordun¹, I. Yo. Kukharskyi¹, I. I. Medvid¹, D. M. Maksymchuk¹,
I. M. Bordun², P. Chabetsky², and D. S. Leonov³

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

²*Częstochowa University of Technology,
Al. Armii Krajowej, 17,
42-200 Częstochowa, Poland*

³*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The results of the investigation of thermally stimulated luminescence (TSL) of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films are presented. The depth of the trap centre (TC) responsible for the TSL band with a maximum in the region of 290 K is determined. The non-elementary nature of this TC is established, and the possibility of the realization of diffusion-controlled tunnel recombination at releasing the TC in thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films is indicated. The measured TSL spectra show the presence of a wide band of emission due to ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transitions in Cr^{3+} ions. The *R*-lines (for the $2E \rightarrow {}^4A_2$ transitions) and their phonon repetitions in the long-wavelength region are interpreted.

Наведено результати дослідження термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) у тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$. Визначено глибини центру захоплення (ЦЗ), відповідального за смугу ТСЛ з максимумом в області 290 К. Встановлено неелементарність даного ЦЗ та вказано на можливість наявності у тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ дифузної контрольованої тунельної рекомбінації під час звільнення ЦЗ. Виміряні спектри ТСЛ показують наявність широкої смуги свічення, зумовленої ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ -переходами у йонах Cr^{3+} . Інтерпретовано *R*-лінії (переходи $2E \rightarrow {}^4A_2$) та їхні фононні повторення у довгохвильовій області.

Key words: gallium oxide, thin films, activator, thermally stimulated luminescence.

Ключові слова: оксид Галію, тонкі плівки, активатор, термостимульо-

вана люмінесценція.

(Received 15 April, 2022)

1. INTRODUCTION

In recent years, the needs of science and technology have put forward a number of practically important materials, including pure and doped gallium oxide $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [1–4]. Among them, the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ occupies an important place in both monocrystalline [5, 6] and thin-film or nanocrystalline [7, 8] states. In particular, the thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films are promising luminophores in the red region of the spectrum at used in flat screens PDP (plasma display panel), which are actively developing [9]. The efficiency of transfer of excitation energy from the main substance to the centres of luminescence is largely determined by the presence of trap centres (TC), which are manifested in thermally stimulated luminescence (TSL). This led to the investigation of the TC of charge carriers and the determination of their parameters by thermal activation methods in thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films. These 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 [10].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ with a thickness 0.3–0.8 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. The raw material for the manufacture of the target was $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ with grade ‘ОСЧ’ (the purity 99.99%). The doping impurity in form of Cr_2O_3 oxide with a concentration of 0.01–0.1 wt.% was added to the target material. After deposition of the thin films, the thermal treatment in oxygen atmosphere at 1000–1100°C was held. X-ray diffraction studies of the obtained thin films showed, as for undoped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films, the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (400), (002), (111) and (512) planes. The diffraction patterns for $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films were described by us earlier [11] in more detail.

In the investigation of thermally stimulated luminescence, the samples were placed in a vacuum cryostat, where the temperature varied between 80 and 400 K, and irradiated with x-rays of CuK_α -

radiation ('YPC-55', 40 kV, 10 mA) at 80 K. The dose of x-irradiation was measured with a dosimeter 'ИДМД-1'. The value of radiation exposure varied between 0.15 and 3.30 C/kg. The intensity of TSL luminescence was recorded by a photomultiplier 'ФЭУ-51' with a light filter 'KC-15' and an electrometric multiplier. The linearity of heating was provided by the 'ПИФ-101' temperature regulator. The heating rate was $\beta = 0.150 \pm 0.005$ K/s that provided a sufficient resolution for the studied samples with a good light sum. The spectrums of thermally stimulated luminescence were investigated using a quartz spectrophotometer 'СФ-4А'. The emission spectrums were adjusted taking into account the dispersion of the monochromator and the sensitivity of the photomultiplier 'ФЭУ-51'.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The investigation of TSLs previously excited by x-rays of thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films makes it possible to determine local energy levels within the band gap, which are manifested in the capture of charge carriers. These levels occur due to doping and may be due to intrinsic defects of the crystal lattice. To establish the parameters of the trap centres of charge carriers in thin films of β -Ga₂O₃:Cr³⁺, which arise because of doping with chromium, the TSL curves were measured through a light filter 'KC-15'. This light filter transmits emission with wavelengths over 630 nm, which corresponds to the luminescence spectrums of β -Ga₂O₃:Cr³⁺ [12–15]. In addition, the use of this light filter makes it possible to eliminate the emission of TSL due to recombination processes in the matrix - a thin film of β -Ga₂O₃. This luminescence occurs in the spectral region of 320–570 nm [16].

The typical TSL curves of thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films are shown in

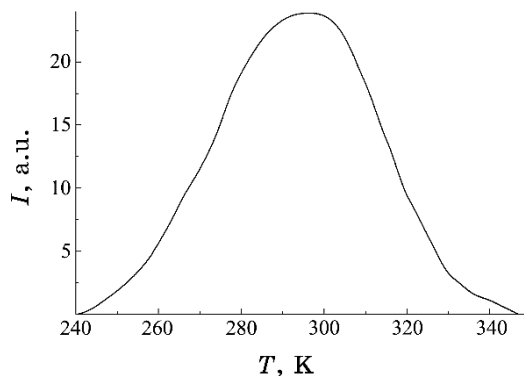


Fig. 1. The TSL curve of thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films after x-ray irradiation ($D = 1.55^\circ\text{C/kg}$, $T = 80$ K).

Fig. 1.

As can be seen, in the investigation temperature range, the characteristic band of TSL with a maximum in the region of 290 K is observed. The obtained results show that recombination processes in this band are described by linear kinetics, because in the case of linear luminescence kinetics the low-temperature part of the TSL band is longer than high-temperature, and in the case of quadratic, *vice versa* [17].

One of the main parameters of TC is the energy of their thermal activation E_T . To determine the E_T in the studied thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films, the approximate Urbach ratio $E_T = 25kT$ [17], the method for superposition of theoretical and experimental TSL curves, proposed in [18], the method based on measuring the half-width of the studied TSL peaks [19] and the method of initial luminescence build-up [17], where the depth of occurrence is defined as $E_T = d(\ln I)/d(kT)^{-1}$ were used.

The second important characteristic of the TC is the frequency factor p_0 , which characterizes the frequency of effective collisions that are able to release localized charges. The value of p_0 for the detected peak of TSL was determined by the formula:

$$E_T = \left(\ln \frac{p_0 T_{\max}}{\beta} - \ln \left(\ln \frac{p_0 T_{\max}}{\beta} \right) \right) k T_{\max},$$

which was obtained in [20] for the case of linear kinetics, which, as noted above, is also characteristic of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films.

The results of processing the TSL curve by different methods are given in Table.

Given that the method [17] has a certain error due to theoretical simplifications, the error of the initial luminescence build-up meth-

TABLE. The thermal activation energy and frequency factor of TC in thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$.

$T_{\max}$, K	E_T , eV				p_0 , s^{-1}
	Urbach's method [17]	Antonov-Romanovskii method [18]	Lushchick method [19]	Initial luminescence build-up method [17]	
290	0.62	0.63	0.29	0.65	$7.14 \cdot 10^7$

od is 2–3%, and the error when calculating the half-width peak method 7–15% [21], we can conclude that the E_T values obtained by using most methods are almost the same. A characteristic feature is the underestimated value of E_T , calculated by the Lushchick method, which is due to the large half-width of the investigation band TSL. This situation indicates that this band of TSL is not an emission of the monoenergy centre, but contains extensions by energy. This may be due either to the overlap of two levels that are energetically close, or to the quasi-continuous energy distribution of the level of the TC. Based on the results of TSL studies of single β -Ga₂O₃:Cr³⁺ crystals [15], this situation is well explained by the presence of low-intensity curves with maxima in the region of 300 K and 320 K in TSL spectrum, which can expand the TSL band of thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films.

As can be seen from Table, for thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films, the frequency factor of the relaxation process was determined by the E_T method of initial luminescence build-up, which has the smallest error, is several orders of magnitude lower than the frequency factor of the trap centres ($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$). A similar situation is observed in pure thin films of β -Ga₂O₃, where the possibility of diffusion-controlled tunnel recombination is shown [16]. This may indicate that, likely in pure thin β -Ga₂O₃ films, the diffusion-controlled tunnel recombination is observed in thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films due to thermally stimulated migration of holes delocalized from V_k -centres.

The spectral composition of the emission of the TSL band with a maximum in the region of 290 K (Fig. 2) correlates well with the photoluminescence spectrums of single β -Ga₂O₃:Cr³⁺ crystals [12–15]. Based on the results [13–15, 22], this emission is due to electronic transitions in Cr³⁺ activator centres, which occupy octahedral positions in the β -Ga₂O₃-crystal lattice. In general, the luminescent spectrum can be caused either by the displacement of chromium

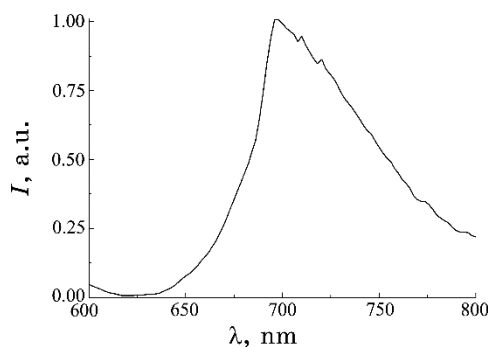


Fig. 2. The TSL spectrum of thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films in the band with a maximum in the region of 290 K.

ions from the centre of inversion, or by the interaction with lattice oscillations. The luminescence spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ consist of a series of lines and bands of different intensities, which are superimposed on a wide unstructured band of emission. This wide band in the spectral region of 680–800 nm arises due to the radiation electronic transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ [22]. According to Refs. [13–15, 22], two R -lines of different intensities are observed in the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ spectra at 688.9 nm and 696.6 nm. The lines are observed due to electronic transitions to the 4A_2 ground state from two sublevels 2E -state which is split in the crystal field ($\bar{E}$ and $2\bar{A}$) (so-called non-phonon (NPL) or zero-phonon transitions). In the long-wavelength region, as a rule, weaker lines appear due to phonon repetitions of these phonon-free transitions (oscillating or vibrating bands), which are shifted relative to non-phonon R -lines to the long-wavelength region of the spectrum (Stokes bands).

The TSL spectra of the thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films obtained by us (Fig. 2) have a wide maximum in the spectral range from 693 to 696 nm. Most likely, this maximum is due to the undivided doublet of R_1 and R_2 -lines, as the accuracy of the equipment used and the relative weakness of the signal did not allow separating these lines.

The typical local maximums on the luminescence spectrum of TSL of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films in the region of 710 and 721 nm are due to phonon repetitions of non-phonon R -lines. By averaging the energies of the R_1 and R_2 lines, these local maximum can be interpreted as R_1 , R_2 –332 cm^{-1} , and R_1 , R_2 –566 cm^{-1} . This interpretation is in good agreement with the results of studies of the vibrational spectra of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films [23, 24].

The obtained emission spectrums of TSL of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films show that radiative recombination upon release of the trap centre with the thermal activation energy of about 0.65 eV occurs through the same centres as in the stationary luminescence mode.

4. CONCLUSIONS

Our investigation shows that in thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films obtained by RF ion-plasma sputtering, the TSL curve due to activator emission contains a band with a maximum in the region of 290 K. The depth of occurrence of the TC responsible for this TSL is about 0.65 eV. The non-elementary nature of this TC has been established. The value of the determined frequency factor p_0 indicates the possibility of existence of diffusion-controlled tunnel recombination due to thermally stimulated migration of holes delocalized from V_k -centres. In the TSL spectra of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ films, the broad luminescence band with a maximum around 695 nm is observed that corresponds to the electron–vibrational transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ in the acti-

vator ion. The maximum of the band is associated with R -lines (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition), and the local maximum in the long-wavelength region are associated with phonon repetitions of R -lines.

REFERENCES

1. J. Blevins and G. Yang, *Materials Research Bulletin*, **144**: 111494 (2021).
2. M. Peres, E. Nogales, B. Mendez, K. Lorenz, M. R. Correia, T. Monteiro, and N. B. Sedrine, *ECS J. Solid State Science and Technol.*, **8**, No. 7: Q3097 (2019).
3. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectroscopy*, **86**, No. 6: 1010 (2020).
4. A. T. Neal, Sh. Mou, S. Rafique, H. Zhao, E. Ahmadi, J. S. Speck, K. T. Stevens, J. D. Blevins, D. B. Thomson, N. Moser, K. D. Chabak, and G. H. Jessen, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, No. 6: 062101 (2018).
5. Z. Galazka, S. Ganschow, A. Fiedler, R. Bertram, D. Klimm, K. Irmscher, R. Schewski, M. Pietsch, M. Albrecht, and M. Bickermann, *J. Cryst. Growth*, **486**: 82 (2018).
6. V. Vasylytsiv, A. Luchechko, Ya. Zhydashchuk, L. Kostyk, R. Lys, D. Slobodzyan, R. Jakiet, B. Pavlyk, A. Suchocki, *J. Vacuum Science & Technol. A*, **39**, No. 3: 033201 (2021).
7. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017).
8. E. Nogales, J. Garcia, B. Mendez, and J. Piqueras, *J. Appl. Phys.*, **101**, No. 3: 033517 (2007).
9. J. H. Cha, K. H. Kim, Y. S. Park, S. J. Kwon, and H. W. Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, No. 10R: 6702 (2007).
10. E. V. Berlin and L. A. Seydman, *Ionno-Plazmennyye Protsessy v Tonkoplennoy Tekhnologii* [Ion-Plasma Processes in Thin-Film Technology] (Moscow: Tehnosfera: 2010) (in Russian).
11. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. J. Kukharskyy, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 2: 299 (2017) (in Ukrainian).
12. Z. Jun Gang, L. Bin, X. Chang Tai, X. Jun, D. Qun, X. Xiao Dong, W. Feng, X. Wu Sheng, Sh. Hong Sheng, P. Guang Qing, and W. Yong Qing, *Sci. China Ser. E*, **50**, No. 1: 51 (2007).
13. Y. Tokida and S. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **112**, No. 6: 063522 (2012).
14. F. Shi and H. Qiao, *Cryst. Eng. Comm.*, **22**, No. 45: 7794 (2020).
15. A. Luchechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. V. Tsvetkova, and B. V. Pavlyk, *J. Phys. Stud.*, **23**, No. 3: 3301 (2019).
16. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. I. Medvid, and I. Yo. Kukharskyy, *Acta Phys. Polonica A*, **133**, No. 4: 910 (2018).
17. C. Furetta, *Handbook of Thermoluminescence* (Singapore: World Scientific: 2003).
18. V. V. Antonov-Romanovskii, *Kinetika Luminescentsii v Kristallofosforakh* [Kinetics of Luminescence in Crystal Phosphor] (Moscow: Nauka: 1966) (in Russian).
19. Ch. B. Lushchik, *Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk Estonian SSR*, **3**: 7 (1955) (in

- Russian).
20. I. A. Parfianovich, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **26**: 696 (1954) (in Russian).
 21. R. Chen and S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (Singapore: Word Scientific: 1997).
 22. D. T. Sviridov, R. K. Sviridova, and Yu. F. Smirnov, *Opticheskie Spektry Ionov Perekhodnykh Metallov v Kristallakh* [Optical Spectra of Transition Metal Ions in Crystals] (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).
 23. D. Dohy and G. Lucazeau, *J. Mol. Struct.*, **79**: 419 (1982).
 24. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. I. Medvid, I. Yo. Kukharskyy, V. V. Ptashnyk, and M. V. Partyka, *Physics and Chemistry of Solid State*, **17**, No. 4: 515 (2016) (in Ukrainian); DOI: [10.15330/pcss.17.4.515-519](https://doi.org/10.15330/pcss.17.4.515-519)

PACS numbers: 61.72.J-, 68.55.Ln, 72.20.Jv, 78.60.Hk, 81.15.Cd, 81.15.Jj, 82.80.Yc

Deposition of Thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ Films by Radio-Frequency Sputtering

O. M. Bordun¹, I. O. Bordun¹, I. M. Kofliuk¹, I. Yo. Kukharskyi¹,
I. I. Medvid¹, I. M. Kravchuk², M. S. Karkulovska², and D. S. Leonov³

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

²*Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

³*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The dependence of the deposition rate of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films during RF sputtering on the pressure and composition of the working gas is studied. The presence of the optimal pressure of the working gas, at which the deposition rate is maximal, is established. The influence of the Eu^{3+} -activator concentration on the deposition rate of thin films and the brightness of cathodoluminescence of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films is studied. The explanation of the obtained results is carried out within the limits of backscattering and back-diffusion effects, and special attention is paid to the resonant charge-exchange mechanism.

Досліджено залежність швидкості нанесення тонких плівок $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ за ВЧ-розпорошення від тиску та складу робочого газу. Встановлено наявність оптимального тиску робочого газу, за якого швидкість нанесення є максимальною. Досліджено вплив концентрації активатора Eu^{3+} на швидкість нанесення тонких плівок і яскравість катодолюмінесценції тонких плівок $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$. Пояснення одержаних результатів проводиться в межах ефектів зворотнього розсіювання, зворотньої дифузії, а особлива увага приділяється механізму резонансної перезарядки.

Key words: yttrium oxide, thin films, radio-frequency sputtering, cathodoluminescence.

Ключові слова: оксид Ітрію, тонкі плівки, височастотне розпорошення, катодолюмінесценція.

(Received 1 August, 2022)

1. INTRODUCTION

Among a large number of materials for optoelectronics, luminescent materials are of particular importance, which are used in the creation of displays, scintillators, and means for recording and visualizing information. In a number of materials that are promising for use in the creation of display screens, phosphors based on $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ deserve special attention, which make it possible to obtain thin-film coatings with a red luminescence [1–3]. The combination of nanosize crystalline particles and the presence of a dopant, luminescent Eu^{3+} centres, ensures the high efficiency and stability of the luminescence of this material, which contributes to the expansion of potential areas of its application [4–7].

Note that a number of methods are used to obtain thin films based on $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ [8–10]. Because of different perfection, such films obtained by different methods differ in their optical and luminescent properties. The requirements of high uniformity over the film area and preservation of the chemical composition of the film at high melting temperatures of the material led us to use the method of radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering as a method leading to the deposition of the most uniform semiconductor and dielectric films [11, 12].

This paper presents the results of studies of the RF ion-plasma synthesis of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films depending on the pressure of the working gas in the spray system and the effect of the chemical composition of the spray atmosphere on the rate of film deposition.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films with a thickness of 0.2–1.0 μm were obtained by RF ion-plasma sputtering in an atmosphere of variable composition from a mixture of argon and oxygen. For compression and additional ionization of the plasma column, the magnetic field of external solenoids was used. The films were deposited on fused quartz $\nu\text{-SiO}_2$ substrates. The feedstock was Y_2O_3 ‘ИтО-И’ brand and Eu_2O_3 ‘oc. ч.’ brand. The concentration of the activator was 2.5–10.0 mol.%. X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (222) plane. The form of the obtained diffraction patterns is practically similar to the diffraction patterns of pure Y_2O_3 films, which we presented in [13].

Depending on the annealing atmosphere, the crystallite sizes changed slightly and were within $d = 5.5\text{--}7.0$ nm [14]. The use of high-temperature annealing due to the processes of growth and sintering led to an increase in the size of crystallites. In particular, at an annealing temperature of 1000°C , the sizes of crystallites increase to $d = 28.0\text{--}32.0$ nm [14].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Our studies show a noticeable effect on the deposition rate of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films of the pressure and composition of the gas in which thin films are deposited.

The dependence of the rate of deposition of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films on the pressure of the working gas Ar is shown in Fig. 1. As can be seen in Fig. 1, this dependence has the maximum value of the deposition rate at a certain value of the pressure of the working gas. The decrease in the sputtering coefficient, estimated from the rate of deposition of a substance on a quartz substrate, with increasing pressure can be explained by back diffusion and backscattering. During back diffusion, there is a diffuse return of sputtered atoms, which have an average kinetic energy E_a approximately equal to the average kinetic energy of inert gas atoms E_g ($E_a \approx E_g$) incident on the target. During back reflection, the return of sputtered atoms to the target is observed because of their scattering on atoms of the working gas.

A strong decrease in the target-sputtering coefficient in the region above 10 Pa can be associated with an increase in the flux density of bombarding ions, which increase the local temperature of the target.

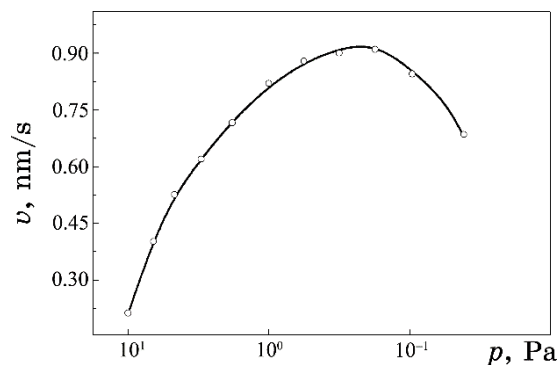


Fig. 1. Dependence of the deposition rate of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films during RF sputtering on the pressure of the working gas (Ar, 100%).

According to the obtained experimental dependence (Fig. 1), the optimal pressure of the working argon gas turned out to be 0.89 Pa during the deposition of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films. Note that this value will change with a change in the geometric parameters of the spray system and a change in the composition of the working gas.

The dependence of the rate of deposition of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films in the presence of the working gas, the $\text{Ar} + \text{O}_2$ mixture, on the density of the bombarding ions is shown in Fig. 2. As can be seen from the obtained results, an increase in the partial pressure of oxygen in the working gas mixture leads to a decrease in the deposition rate.

The dependence of the rate of deposition of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films on quartz substrates during RF sputtering in an atmosphere of $\text{Ar} + \text{O}_2$ gas mixtures of different percentage compositions is shown in Fig. 3.

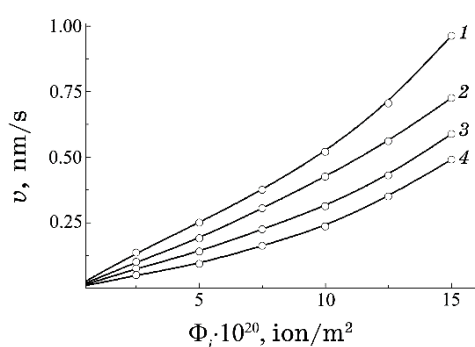


Fig. 2. Dependence of the rate of deposition of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films during RF sputtering on the density of bombarding ions at a partial oxygen pressure of 0% (1), 20% (2), 40% (3), 60% (4).

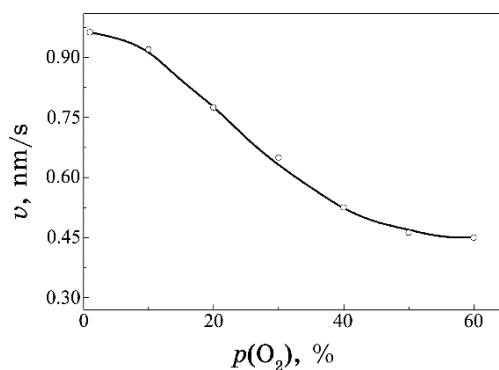


Fig. 3. Dependence of the deposition rate of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films during RF sputtering on the partial oxygen content in the $\text{Ar} + \text{O}_2$ working atmosphere.

According to the results obtained, it can be seen that an increase in the partial composition of oxygen in the $\text{Ar} + \text{O}_2$ sputtering atmosphere mixture leads to a decrease in the sputtering rate. This dependence can be explained by a decrease in the total kinetic energy of the ions bombarding the target, since $m_{\text{Ar}} > m_{\text{O}_2}$. In the region of 0–10% O_2 in an $\text{Ar} + \text{O}_2$ mixture, the deposition rate changes slightly with a change in the partial composition of oxygen, and such an atmosphere can be used for the rapid deposition of thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films.

In addition to the studies described above, we studied the effect of the activator concentration on the structure of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films. It was found that, when the concentration of the activator varies from 0 to 10.0 mol.%, structure of the films was determined by the predominant orientation in the plane [222]. It should be noted that at an activator concentration of 7.5 mol.%, the less intense diffraction reflection from the [440] plane had the highest intensity among the films under study. Characteristically, thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films with such an activator concentration exhibit intense cathodoluminescence (CL). The characteristic results obtained by us are given in Table.

It was found that the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films remained almost constant when the concentration of the activator changed from 0 to 10 mol.% at the steady-state parameters of the RF installation.

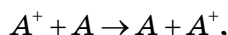
To analyse the results obtained in this work, it should be assumed that the thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films under study were deposited in RF glow-discharge plasma. Such plasma is characterized by the processes of ion–atom and ion–ion charge exchange, because of which a number of effects are observed, such as backscattering and back diffusion. In addition to these processes, the results obtained in this work can be explained on the basis of one more factor—resonant charge exchange. It affects the dependence of the target-sputtering coefficient on the pressure of the working gas and the energy of the bombarding ions.

During deposition, resonant recharging proceeds according to a

TABLE. Influence of activator concentration on cathodoluminescence brightness in thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films.

No.	Gas environment in the chamber		Concentration of Eu_2O_3 , mol.%	CL brightness relative to the powder standard, %
	composition	pressure, Pa		
1	Ar 100 %	0.9	2.5	91
2	Ar 100 %	0.9	5	103
3	Ar 100 %	0.9	7.5	135
4	Ar 100 %	0.9	10	102

typical scheme [15]:



where A^+ and A are the ion and atom of the working gas, respectively.

For a given distance R between the nuclei, the electron-transition frequency $\nu(R)$ from an atom to an ion of the working gas used is determined by the overlap of the wave functions of the electron [16]

$$\nu(R) \propto \exp(-jR),$$

where $j = \sqrt{J}$, J is the ionization potential of the atom.

On the other hand, sputtering of the target material is possible when the working gas ions reach a kinetic energy greater than a certain threshold value E_0 .

As the distance between the interacting atom and ion decreases, the probability of resonant charge exchange increases. This leads to a decrease in the energy of the bombarding ions and, consequently, to a decrease in the target sputtering coefficient.

An increase in the speed of the bombarding ions with an increase in their energy leads to a decrease in the contact time. This leads to a decrease in resonant charge exchange and to an increase in the target sputtering efficiency.

Based on two mechanisms, one can explain the decrease in the target-sputtering coefficient with an increase in the pressure of the working gas. In this case, a decrease in the distance between the interacting atom and ion increases the probability of resonant charge exchange, which leads to a decrease in the energy of the bombarding ions due to an increase in the interaction time.

Therefore, to reduce the effect of resonant charge exchange on the film deposition process, it is necessary to work in the region of low pressure of the working gas at high ion energies.

4. CONCLUSIONS

The conducted studies show that the rate of deposition of thin $Y_2O_3:Eu$ films during RF sputtering is determined by the pressure of the working gas, and this dependence is characterized by an optimal, extreme value. This optimal value is determined by the parameters of the RF installation. It has been found that an increase in the partial pressure of oxygen in the sputtering atmosphere ($Ar + O_2$) leads to a decrease in the sputtering rate. It has been shown that the deposition rate of $Y_2O_3:Eu$ films is practically inde-

pendent of the activator concentration in the range from 0 to 10.0 mol.%, and films with an activator concentration of 7.5 mol.% have high cathodoluminescence brightness. The explanation of the results obtained is based on the consideration of the effects of backscattering, back diffusion, and the resonant charge exchange mechanism.

REFERENCES

1. J. Rosa, M. J. Heikkilä, M. Sirkiä, and S. Merdes, *Materials*, **14**: 1505 (2021).
2. N. Rakov, S. A. Vieira, and A. S. L. Gomes, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, **32**: 23285 (2021).
3. I. O. Bordun, O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and Zh. Ya. Tsapovska, *Acta Physica Polonica A*, **133**, No. 4: 914 (2018).
4. J. Petry, R. Komban, C. Gimmler, and H. Weller, *Nanoscale Adv.*, **4**: 858 (2022).
5. A. Askerbay, A. Molkenova, and T. Sh. Atabaev, *Materials Today: Proceedings*, **20**: 245 (2020).
6. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, Zh. Ya. Tsapovska, and M. V. Partyka, *J. Appl. Spectroscopy*, **84**, No. 6: 1072 (2018).
7. E. E. Kaya and S. Gürmen, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **115**: 113668 (2020).
8. D. G. Kim, D. S. Kwon, J. Lim, H. Seo, T. K. Kim, W. Lee, and C. S. Hwang, *Adv. Electron. Mater.*, **7**: 2000819 (2021).
9. J. Y. Jeong and J. H. Kim, *Appl. Sci. Conver. Technol.*, **30**, No. 1: 34 (2021).
10. O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectroscopy*, **79**, No. 6: 982 (2013).
11. K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology. Sputtering of Compound Materials* (United States: Springer-Verlag GmbH & Co. KG: 2004).
12. M. M. Abdelrahman, *J. of Phys. Science and Application*, **5**, No. 2: 128 (2015).
13. O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectroscopy*, **82**, No. 3: 390 (2015).
14. O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectroscopy*, **84**, No. 2: 249 (2017).
15. D. Lundin, T. Minea, and J. T. Gudmundsson, *High Power Impulse Magnetron Sputtering. Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications* (Netherlands: Elsevier Inc.: 2020).
16. G. Speranza, W. Liu, and L. Minati, *Applications of Plasma Technologies to Material Processing* (CRC Press–Taylor & Francis Group: 2019).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 68.37.-d, 68.65.-k, 77.55.hf, 78.67.Rb, 81.05.Rm

ZnO/SiC/Porous-Si/Si Heterostructure: Obtaining and Properties

V. V. Kidalov¹, V. P. Kladko², A. F. Dyadenchuk¹, O. I. Gudymenko²,
V. A. Baturin³, A. Yu. Karpenko³, and V. V. Kidalov⁴

¹*Dmytro Motornyi Tavria State Agrotechnological University,
18, B. Khmelnytsky Ave.,
UA-72312 Melitopol, Ukraine*

²*V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,
41, Nauka Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

³*Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,
58, Petropavlivska Str.,
UA-40000 Sumy, Ukraine*

⁴*Berdiansk State Pedagogical University,
4, Schmidt Str.,
UA-71100 Berdiansk, Ukraine*

The content of this work demonstrates the zinc-oxide (ZnO) films' synthesis by means of the HF magnetron sputtering of a zinc target on a silicon substrate using the buffer layers of SiC and porous Si. The synthesis is consisted of three stages: obtaining a mesoporous Si(111) surface by electrochemical etching, SiC films' deposition on porous silicon substrates by the substitution method, and ZnO films' synthesis using the high-frequency magnetron sputtering. The zinc-oxide film thickness is of $\cong 1 \mu\text{m}$. A microscopic cross-section image of the ZnO film demonstrates its columnar microstructure. The films are in the form of tightly packed (agglomerated) nanograins (of 100–150 nm in size). According to the XRD-measurement results, the ZnO films are oriented along the main texture direction [0001]. The study of the formed-structure surface properties indicates the polycrystalline nature of the coating with a hexagonal lattice of wurtzite type. The coherence-area length determined by the Scherrer formula is of 11.8 nm.

У роботі продемонстровано синтезу плівок оксиду Цинку ZnO методом ВЧ-магнетронного розпорошення цинкової мішені на кремнійовій підкладчинці з використанням буферних шарів SiC та поруватого Si. Синтеза складалася з трьох етапів: одержання мезопоруватої поверхні Si(111) електрохімічним щавленням, нанесення плівок SiC на поруваті кремні-

йові підкладинки методом заміщення та синтези плівок ZnO за допомогою високочастотного магнетронного напорошення. Товщина плівки оксиду Цинку становила $\cong 1$ мкм. Мікроскопічний розріз плівки ZnO демонструє її стовпчасту мікроструктуру. Плівки мають форму щільно пакованих (агломерованих) нанозерен (розміром у 100–150 нм). За результатами рентгенофазових мірян плівки ZnO орієнтовані уздовж основного напрямку текстури [0001]. Вивчення властивостей поверхні утвореної структури свідчить про полікристалічний характер покриття з гексагональною ґратницею типу вюрциту. Довжина області когерентності, визначена за Шерреровою формулою, становить 11,8 нм.

Key words: high-frequency magnetron sputtering, ZnO film, buffer layer, SiC film, mesoporous Si.

Ключові слова: високочастотне магнетронне розпорошення, плівка ZnO, буферний шар, плівка SiC, мезопористий Si.

(Received 18 January, 2022)

1. INTRODUCTION

Metal oxides (TiO_2 , ZnO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc.) are very promising for many applications in micro- and optoelectronics. Among the above metal oxides, ZnO stands out due to its advantages: stability, good electronic conductivity, high chemical resistance, wide bandgap (3.1–3.3 eV), etc. [1, 2].

The manufactured electronic devices properties based on zinc oxide depend largely on the substrates. Recently, active researches conducted on the manufacture, properties and application of ZnO/Si heterostructures [3–5]. However, if zinc oxide films grown on silicon substrates, there is a problem associated with a significant difference in the lattice constants of these materials. This problem leads to the dislocations appearance in the structure. Concentrations of such penetrating dislocations can lead to significant deterioration of devices based on these heterostructures. To reduce the defects number in the SiC/Si heterostructure, the use of buffer layers is proposed [6–7]. In addition, buffer layers protect the Si substrate from chemical interaction with oxygen, water vapour, and chlorine-containing compounds [8] and prevent the appearance of amorphous and polycrystalline phases Zn_2SiO_4 , ZnSiO_3 , Zn, SiO_2 on the semiconductor interface [9]. One of the options is to use a SiC film as a buffer layer [10].

In this regard, further studies of the ZnO/Si system formation with an intermediate SiC layer and its effect on the surface properties of the obtained heterostructure are relevant.

The purpose of this article is to obtain ZnO/SiC/porous-Si/Si heterostructures, as well as to characterize the fabricated structures

surface comprehensively.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The ZnO/SiC/porous-Si/Si heterostructure was obtained in several stages:

1. obtaining a mesoporous Si(111) surface by electrochemical etching;
2. deposition of SiC films on porous silicon substrates by the substitution method;
3. synthesis of ZnO films by high-frequency magnetron sputtering.

At the first stage, single-crystal Si(111) wafers of the *p*-type conductivity orientation were subjected to anodic etching in HF hydrofluoric acid solution HF. The samples were etched according to the standard technique [11].

At the next stage, silicon carbide layers were formed on mesoporous Si samples by atom substitution, according to the technique introduced in the works [12–14]. For this purpose, the samples, according to the Kukushkin–Osipov method [12], were annealed in an atmosphere of carbon monoxide (CO) and silane (SiH₄) gases mixture. A SiC growth process detailed description and the experimental setup scheme are presented in the review [13], the synthesis conditions are given in research [15].

The final stage was the ZnO thin films deposition by HF discharge of a zinc target in argon with oxygen [16]. Target parameters: diameter of 80 mm, thickness of 6 mm, zinc purity of 5N. Target–substrate distance is of 70 mm. Before deposition, the target was pre-sprayed for 10 minutes to remove all contamination. The samples were divided into two groups depending on the conditions of the deposition process (Table 1).

At the end of each stage, the test samples were thoroughly cleaned and degreased.

All experimental samples were examined by scanning electron and atomic force microscopy and x-ray microanalysis. The interface structure and the surface structure of the layers were studied using

TABLE 1. The conditions of synthesis of ZnO.

Parameter	Value
Growth time, second	600
Substrate temperature, °C	300
The residual pressure in the chamber, Pa	10 ^{−3}
Argon pressure, Pa	1
Oxygen pressure p_{O_2} , Pa	0.1
HF magnetron discharge power, W	200

a scanning electron microscope Tescan Mira 3 LMU, an atomic force microscope, and an Oxford Instruments X-Max 80 mm² energy dispersive spectrometer. X-ray structural studies were performed on a Panalytical X'Pert PRO MRD diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). Both x-ray phase analysis (XRD) and high-resolution diffractometric (HRXRD) methods were used for the study. A typical fast electron diffraction pattern (electronogram) from the surface (111) of SiC/Si films in the [110] direction was measured using an EPM-100 electronograph at an electron energy of 50 keV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to the results obtained using scanning microscopy, after electrochemical etching, the initial Si surface of the orientation (111) underwent changes, *i.e.*, pores with a shape close to cylindrical were located at an angle to the Si surface. The pore diameter was of about 20 nm and the depth of the porous layer was of ≈ 1.5 μm .

SEM images of the surface and end cuts of SiC/porous-Si samples (Fig. 1, *a*, *b*) demonstrate a significant change in the surface morphology after synthesis. A structure of small crystallites is observed

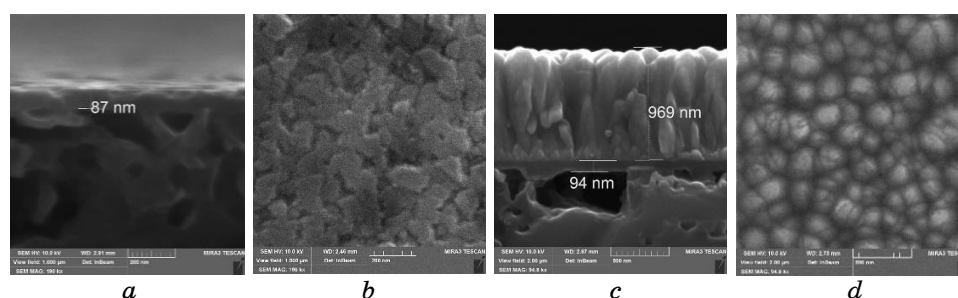


Fig. 1. The SEM-image of a surface and cross-section: *a*, *b*—SiC films synthesized on mesoporous Si substrates; *c*, *d*—ZnO films.

TABLE 2. Elemental composition of the surface of the ZnO/SiC/porous-Si/Si.

Element	Percentage, %
Si	11.88
C	30.52
Zn	28.73
O	28.88

on the surface. Crystallites having an irregular spherical shape are with characteristic sizes at about tens to hundreds of nanometres. The cross-sectional image confirms the results obtained earlier by us in [17]. The SiC film covers the Si substrate, the porous structure is destroyed, and the volume of voids in the substrate is much larger than that usually observed during growth by atom substitution method [12–14].

After HF magnetron sputtering of the zinc target, the samples surface is covered with a continuous film. SEM images of the sample surface (Fig. 1, *c*, *d*) demonstrate a columnar film structure, which is ZnO films' characteristic. The high packing density leads to crystal splicing, which makes the film surface almost smooth and homogeneous, the maximum height of the profile irregularity being of 187.6 nm. This fact indicates the crystallites splicing and, consequently, the growing film thickening. The ZnO film on all samples is closely related to the SiC/porous-Si/Si substrate. There is no gap in the film/substrate interface.

X-ray fluorescence analysis was performed on the ZnO film surface (Table 2). The EDX spectra show lines of elements in both the substrate and the film. This is explained by the fact that, during microanalysis, the electron beam penetrates to a depth exceeding the thickness of the ZnO films.

Within the $2\theta/\omega$ -scans obtained in the HRXRD mode near the reflection (111) of the Si substrate (Fig. 3), an asymmetry of this reflex is observed, which indicates the compression deformations presence in the substrate.

The diffraction peak in the region of the 35.58° angle corresponds

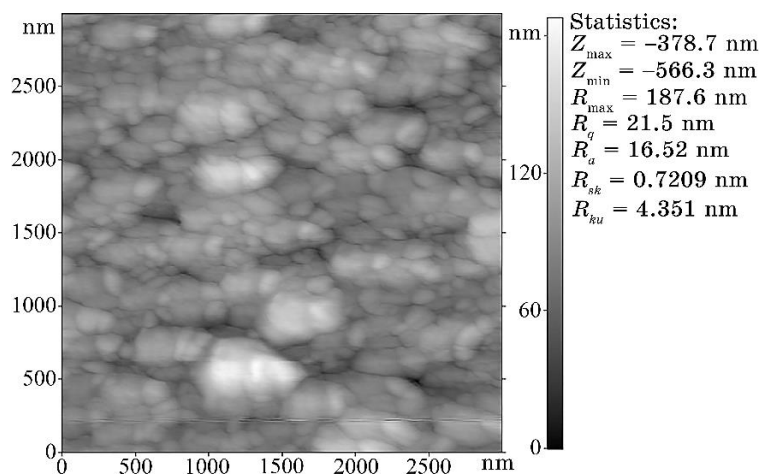


Fig. 2. The AFM-image of the surface of the ZnO/SiC/porous-Si/Si heterostructure.

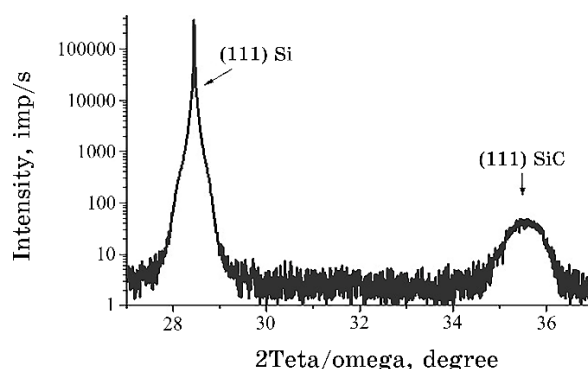


Fig. 3. $2\theta/\omega$ scanning reflex (111) from Si and SiC.

to the reflex (111) from the SiC film. The large broadening of this reflex is most likely caused by microstresses due to a significant mismatch of Si/SiC parameters. The diffraction peak blurring is most likely due to the fact that x-rays penetrate through the entire structure, including the broken boundary between SiC and Si. The root-mean-square deformation of the lattice (ε) in such a structure can be calculated by the formula [18]:

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan \theta, \quad (1)$$

where β is the FWHM of the peak (002) (in radians), and θ is the diffraction angle (in radians). The average value estimate of the oscillation of the lattice parameter value perpendicular to the fusion plane calculated by the Eq. (1) is $\varepsilon = 1 \cdot 10^{-2}$.

Figure 4 shows a typical fast electrons diffraction pattern (electronogram) from the surface (111) of SiC/Si films in the direction [110]. The point reflexes of this electronogram clearly indicate that the Si surface contains a SiC epitaxial layer of the 3C-SiC polytype with the plane (111) extending to the substrate surface. The electronogram also shows that the SiC films are epitaxial, smooth, and contain no twins on the surface. The x-ray affects the entire structure and the broken SiC-Si boundary; so, it is blurred and the film itself is epitaxial.

The surface diffraction patterns of the ZnO/SiC/porous-Si/Si structure obtained by x-ray phase analysis (Fig. 5) have a classic triplet (100), (002), (101) of the hexagonal ZnO phase with parameters $a = 3.253 \text{ \AA}$, $c = 5.207 \text{ \AA}$.

The intensity of reflex (002) exceeds its value for reflex (101), indicating texture in the c -axis direction. The length of the coherence region determined by the Scherrer formula is of 11.8 nm. The diffraction patterns also show peaks of polycrystalline cubic SiC. In

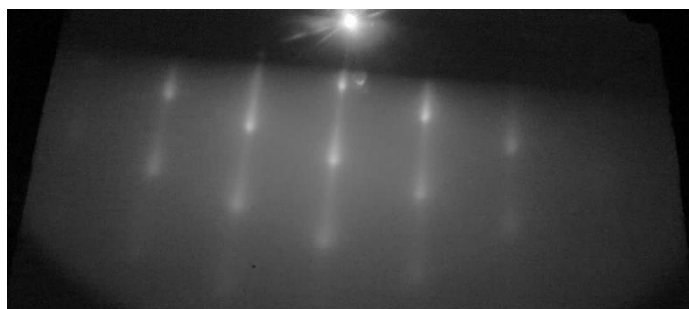


Fig. 4. Electron diffraction patterns from the surface of the SiC layer synthesized on the Si(111) surface with a preliminarily deposited mesopore system.

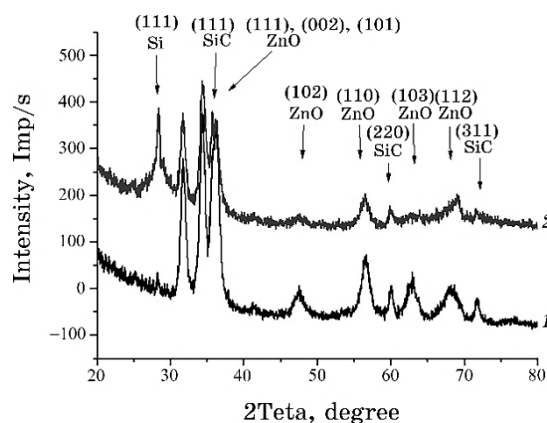


Fig. 5. Diffraction patterns of the x-ray phase analysis: curve 1—the symmetric geometry of the survey $2\theta/\omega$, curve 2—the diffractogram taken in the sliding geometry mode 2θ at the angle of incidence of the x-ray beam $\omega = 1^\circ$.

the diffraction pattern taken in the sliding geometry (the incidence angle on the sample is 1°) at the position $2\theta = 28.44^\circ$, we observe the (111) silicon reflex, although it is practically absent in the symmetric diffractogram $2\theta/\omega$. This effect can be explained by the presence of a thin polycrystalline Si layer at the Si/SiC interface, since sliding geometry is sensitive to thin near-surface layers.

4. CONCLUSION

The process of ZnO/SiC/porous-Si/Si/Si heterostructure formation was investigated during research. ZnO films were obtained by HF

magnetron sputtering on Si(111) substrates pre-profiled with mesopores using electrochemical etching, with a SiC buffer layer obtained by atom substitution. Using a set of methods of scanning electron and atomic force microscopy, x-ray spectral microanalysis and x-ray structural analysis, the morphology and structure of the ZnO film surface have been studied. The ZnO film surface properties study indicates the polycrystalline nature of the coating with a hexagonal lattice of the wurtzite type.

Thus, the SiC buffer layer makes it possible to obtain ZnO layers on silicon substrates, orients them, and protects the Si substrate from interaction with chemical elements during growth. This method of growing ZnO layers on Si substrate opens up new possibilities for application and new ways of synthesizing this material.

REFERENCES

1. A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, **72**, No. 12: 126501 (2009); <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
2. A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, and X. Y. Chen, *Prog. Quantum Electron.*, **34**, No. 4: 191 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>
3. L. Ci-Hui, C. Yu-Lin, L. Bi-Xia, Z. Jun-Jie, F. Zhu-Xi, P. Cong, and Y. Zhen, *Chinese Phys. Lett.*, **18**, No. 8: 1108 (2001); <https://doi.org/10.1088/0256-307X/18/8/338>
4. D. Das and L. Karmakar, *J. Alloys Compd.*, **824**: 153902 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153902>
5. L. Chabane, N. Zebbar, M. Trari, Y. H. Seba, and M. Kechouane, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **13**: 105971 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105971>
6. C. Xiong, L. Chen, W. Du, J. Ma, J. Xiao, and X. Zhu, *Int. J. Mod. Phys. B*, **31**, Nos. 16–19: 1744076 (2017); <https://doi.org/10.1142/S0217979217440763>
7. M. Kolhep, C. Sun, J. Blasing, B. Christian, and M. Zacharias, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **39**, No. 3: 032401 (2021); <https://doi.org/10.1116/6.0000793>
8. S. A. Kukushkin, V. I. Nikolaev, A. V. Osipov, E. V. Osipova, A. I. Pechnikov, and N. A. Feoktistov, *Phys. Solid State*, **58**, No. 9: 1876 (2016); <https://doi.org/10.1134/S1063783416090201>
9. S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, and A. I. Romanychev, *Phys. Solid State*, **58**, No. 7: 1448 (2016); <https://doi.org/10.1134/S1063783416070246>
10. T. Phan and G. S. Chung, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **12**, No. 3: 102 (2011); <https://doi.org/10.4313/TEEM.2011.12.3.102>
11. A. F. Dyadenchuk and V. V. Kidalov, *Otrymannya Poruvatykh Napivprovidnykiv Metodom Ehlektrokhimichnogo Travlennya* [Obtaining Porous Semiconductors by Electrochemical Etching] (Berdiansk: BSPU: 2017) (in Ukrainian).
12. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, *J. Appl. Phys.*, **113**, No. 2, 024909 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4773343>
13. S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, and N. A. Feoktistov, *Phys. Solid State*, **56**,

- No. 8: 1507 (2014); <https://doi.org/10.1134/S1063783414080137>
14. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, *Phys. B: Condens. Matter*, **512**: 26 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.02.018>
 15. V. V. Kidalov, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, A. V. Redkov, A. S. Grashchenko, I. P. Soshnikov, M. E. Boiko, M. D. Sharkov, and A. F. Dyadenchuk, *Mater. Phys. Mech.*, **36**: 39 (2018); https://doi.org/10.18720/MPM.3612018_4
 16. V. Kidalov, A. Dyadenchuk, Y. Bacherikov, A. Zhuk, T. Gorbaniuk, I. Rogozin, and V. Kidalov, *Turk. J. Phys.*, **44**, No. 1: 57 (2020); <https://doi.org/10.3906/fiz-1909-10>
 17. V. V. Kidalov, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, A. V. Redkov, A. S. Grashchenko, I. P. Soshnikov, and A. F. Dyadenchuk, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **7**, No. 4: 158 (2018); <https://doi.org/0.1149/2.0061804jss>
 18. B. Abdullah and D. Tahir, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1317**, No. 1: 012052 (2019); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1317/1/012052>

PACS numbers: 47.20.Ib, 47.61.-k, 62.20.Qp, 62.25.-g, 68.08.-p, 68.15.+e, 81.15.Rs

Експериментальне вимірювання товщини плівки на статичному плівкоутворювачі та плівковому відцентровому розпорошувачі

П. Є. Трофименко, М. В. Найда, О. В. Хоменко, Ю. І. Пушкарьов

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

Знання локальних і середніх товщин плівки на плівкоутворювачі необхідне для вивчення гідродинаміки течії, інтенсивності тепло- та масообмінів. Локальні значення товщини плівки потрібні для з'ясування гідродинамічної структури в конкретних умовах течії, вивчення особливостей динаміки руху тонкого рідинного шару та зміни інтенсивності тепло- та масообмінів у ньому. Локальні товщини плівки залежать від часу та густини зрошення, фізичних властивостей рідини, стану поверхні тощо. Відомо багато різних способів для мірювання локальних товщин плівки. Нами розроблено новий метод і пристрій мірювання локальних товщин плівок. У статті розглянуто методи та пристрої для експериментального визначення товщини плівки на статичному плівкоутворювачі, а також локальних товщин плівки, що витікає з плівкового відцентрового розпорошувача, а саме, принципові схеми експериментальних установок (стендів) для визначення товщини плівки. Стенд № 1 призначено для вивчення товщини плівки, починаючи від декількох нанометрів, і характеру формування та переміщення поверхні плівки по плівкоутворювачу. До основних параметрів плівкоутворення на статичних плівкоутворювачах відносяться: ширина розтікання плівки, товщина плівки, в'язкість рідини, поверхневий натяг, густина рідини. Для мірювання товщини плівки застосовувався електроконтактний метод. Стенд № 2 призначений для мірювання локальних товщин плівки з плівкоутворювача відцентрового розпорошувача. Результати даних досліджень можна використовувати для промислового проектування розпорошувачів рідини. На обертових лопатях різної геометрії можна здійснити формування струменя рідини у тонку плівку. Сформувавши плівку потрібних параметрів, її можна диспергувати й одержати потрібну дисперсність порошин. Ці факти послужили обґрунтуванням для розробок плівкових розпорошувачів, що обертаються, в різних галузях промисловості.

Knowledge of the local and average film thicknesses on the film former is

necessary to study the hydrodynamics of the flow, the intensity of the heat and mass transfers. Local values of the film thickness are necessary to clarify the hydrodynamic structure under specific flow conditions, to study the features of the dynamics of the motion of a thin liquid layer and changes in the intensity of the heat and mass transfers in it. Local film thickness depends on the time and density of irrigation, the physical properties of the liquid and the state of the surface, and so on. Many different methods are known for measuring local film thicknesses. We have developed a new method and device for measuring local film thicknesses. The article considers methods and devices for experimental determination of film thickness on a static film former, as well as local film thicknesses flowing from a film centrifugal spray, namely, the schematic diagrams of experimental installations (stands) for determining the thickness of the film. Stand No. 1 is designed to study the thickness of the film, starting from a few nanometers, and the nature of the formation and movement of the film surface along the film former. The main parameters of film formation on static film formers include spreading width of the film, film thickness, liquid viscosity, surface tension, liquid density. The electrical contact method is used to measure the film thickness. Stand No. 2 is designed to measure local film thicknesses from a film former of a centrifugal atomizer. The results of these studies can be used for industrial design of liquid sprayers. On rotating blades of different geometry, it is possible to form a jet of liquid into a thin film. Having formed a film of the required parameters, it can be dispersed to obtain the desired dispersion of the spray. These facts served as a basis for the development of low-speed rotating film sprayers.

Ключові слова: плівка, експериментальний стенд, плівкоутворювач, рідина, локальна товщина, відцентровий розпорошувач.

Key words: film, experimental stand, film former, liquid, local thickness, centrifugal sprayer.

(Отримано 23 листопада 2021 р.; після доопрацювання — 9 грудня 2021 р.)

1. ВСТУП

У даний час у ряді виробництв використовуються як статичні плівкоутворювачі, так і відцентрові плівкові розпорошувачі [1–5]. Найбільшого поширення набув відцентровий плівковий розпорошувач. Даний тип розпорошувача має широку сферу застосування у харчовій, хемічній, фармацевтичній та інших галузях промисловости для тепло- та масообмінів між краплями рідини та газовою фазою в процесах розпорошувального сушіння, абсорбції, проведення міжфазних реакцій, охолодження рідин, кондиціонування газів та в інших подібних системах. Такий широкий спектр використання відцентрових плівкових розпорошувачів свідчить про високу ефективність роботи пристрою.

Висока ефективність роботи плівкових розпорошувачів залежить від параметрів плівки, що стікає з кромek розпорошувача, зокрема від швидкості руху плівки та розподілу її товщини на кромці плівкоутворювача. Однак розтікання плівки рідини під час її руху по стінці плівкоутворювача, що обертається, та розпад плівки, що стікає з кромek плівкоутворювача, а також міряння її товщини ще недостатньо вивчено порівняно зі статичними плівкоутворювачами. Нами розроблено метод і пристрій не тільки для статичного плівкоутворювача, але і для міряння локальних товщин плівок, що стікають з кромek плівкоутворювача плівкового відцентрового розпорошувача.

2. ПРИНЦИПОВІ СХЕМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ СТЕНДІВ

На рисунку 1 показано схему одного з відомих стендів для вивчення товщини плівки, характеру формування та форми поверхні плівки за переміщення її на статичному плівкоутворювачі. Стенд включає резервуар 1 постійного рівня рідини, в днищі якого передбачено один або кілька отворів 2, що служать для витікання рідини та початкового формування струменя, плоский змінний плівкоутворювач 3, електроконтактний пристрій — мікрометр 4 з індикаторним пристроєм 5 (міліамперметр змінного струму або спеціальна електронна інтегровальна схема з осцилографом).

Для міряння товщини плівки h застосовувався електроконтактний метод [1] (рис. 1). Голка, що переміщується мікрометром 4,

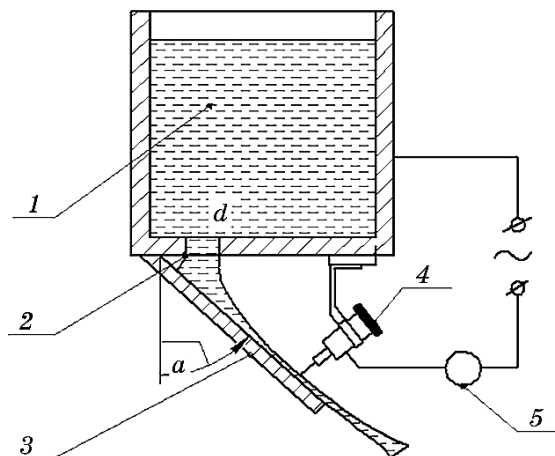


Рис. 1. Принципова схема стенда для контактних досліджень товщини рідиної плівки, а також поверхневих явищ, що відбуваються під час формування та руху рідиких плівок на плоскому плівкоутворювачі.¹

в момент торкання поверхні рідини замикає електричне коло. Після перетворення струму можна виміряти не тільки середню товщину плівки, але й коливні процеси, що виникають на поверхні плівки та супроводжують процеси плівкоутворення. У дослідженнях за цією методикою рідини мають бути електропровідними, наприклад, це — звичайна вода або розчини речовин, які мають йонну провідність.

За методикою, наведеною в [1], товщина плівки на обертових плівкоутворювачах визначалася аналогічно, як це представлено на рис. 1. В силу великих відцентрових сил контактні голки у вигляді невеликого гребінця зміцнювалися на плівкоутворювачах, але через великі відцентрові сили та паразитні наведення в контактах, що труться, не з'єднувалися з електричним колом. Товщина плівки в цьому випадку визначається візуально за допомогою стробоскопічного освітлення методом реєстрації моментів торкання голками поверхні плівки, які супроводжуються виникненням пилоподібного мікрофакела в місці торкання голкою поверхні рідини.

Розглянемо деякі передумови, що використовуються в [2, 3] для обґрунтування вимірів і відповідних розрахунків. Теоретична аналіза процесу струминно-плівкового перебігу рідини на радіально розташованій пластині, що обертається, проводилася на різних моделях процесу, що спрощують завдання. Без урахування Коріолісових сил таке завдання розглянуто у [4, 5]. Однак експериментальні дослідження та промислові випробування [2, 3] показали, що в даному випадку параметри розтікання рідкого струменя та розпорошення рідини значно відрізняються від розрахункових, зокрема одержаних у теоретичних дослідженнях [4, 5]. Поширені також оптичні, безконтактні, безперервні методи мірювання товщини плівки, які, крім складності конструкції, дають порівняно великі похибки мірювання [6–9].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Найбільш потужні диспергатори одиничної продуктивності за рідиною, що розпорошується, за достатньо дрібнодисперсного складу розпилу — розпорошувачі, що обертаються. Головним питанням щодо вдосконалення даного типу розпорошувачів є вивчення оптимальних умов перетворення струменів рідини на тонкі плівки. Для одержання дрібнодисперсного складу розпилу на відцентровому розпорошувачі потрібно досягти якнайменшу товщину плівки на плівкоутворювачі.

Нами розроблено новий метод і пристрій мірювання локальних товщин плівок, що стікають з кромки плівкового відцентрового розпорошувача. Пропонований метод полягає в локальному улов-

люванні частини плівки або її фрагментів з подальшим накопиченням уловленої рідини у збірнику. Пропонований пристрій вказано на рис. 2. Пристрій складається з каналів плівкоутворювача 1, локального приймача рідини 2, показчика положення приймача 3, збірника рідини 4 та пристрою для точного позиціонування приймача 5.

Пропонований пристрій працює наступним чином. З кромки плівкоутворювача витікає рідина у вигляді плівки, яка на невеликій віддалі від кромки починає перетворюватися на краплі. Ці краплі мають радіальну та тангенціальну складові швидкості руху, що визначають швидкість руху плівки. Частина плівки потрапляє у приймач уловлювача рідини. Кількість крапель у середньому за один прохід плівки дорівнює об'єму плівки, яка перетворюється на краплі. Маса рідини, що вловлюється приймачем, дорівнює

$$\Delta m = \rho h s v t N,$$

де ρ — густина рідини, h — локальна товщина плівки, s — площа перерізу приймача, v — частота обертання, t — час відбору, N — кількість плівкоутворювачів на розпорошувальному диску.

Визначаючи на електронних вагах масу рідини, яка опинилася у збірнику, знаючи густину рідини, частоту обертання відцентрового розпорошувача, площу перерізу приймача, час відбору рідини та кількість плівкоутворювачів на диску, що розпорошує рідину, можна визначити середню локальну товщину плівки на кожному плівкоутворювачі:

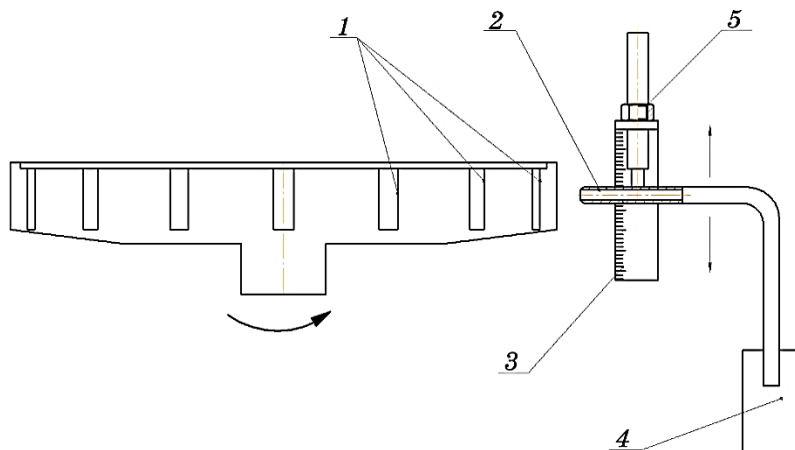


Рис. 2. Пристрій для мірювання локальних товщин плівок з плівкоутворювача відцентрового розпорошувача.²

$$h = \frac{\Delta m}{\rho s v t N}.$$

Нижче наведено приклад визначення локальних товщин плівок, що стікають з кромки плівкоутворювача відцентрового розпорошувача. Дослідження проводилися на відцентровому розпорошувачі; рідина, що розпорошується, — вода з водопроводу, температура рідини — кімнатна, частота обертання — 3000 об/хв. Точність мірянь щодо визначення локальних товщин плівок становить трохи більше 5%. У таблиці наведено значення товщини

ТАБЛИЦЯ. Значення товщини плівки залежно від положень крапле-ловлювача.³

Положення	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
h , мкм	3,3	0,6	4,0	0,6	3,3	3,1	0,6	2,7	2,4	1,8

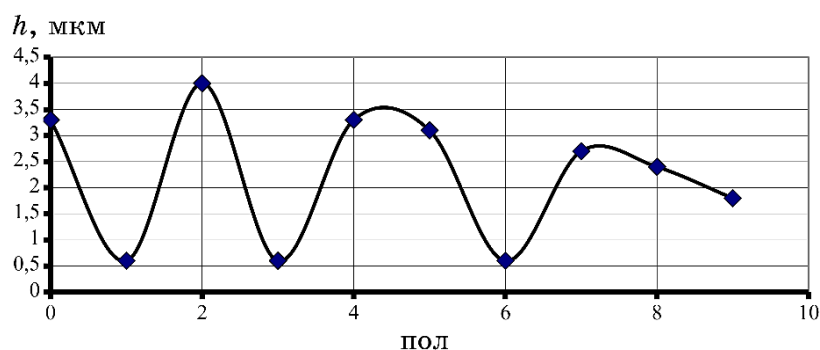


Рис. 3. Розподіл локальної товщини плівки у напрямі, перпендикулярному перебігу плівки.⁴

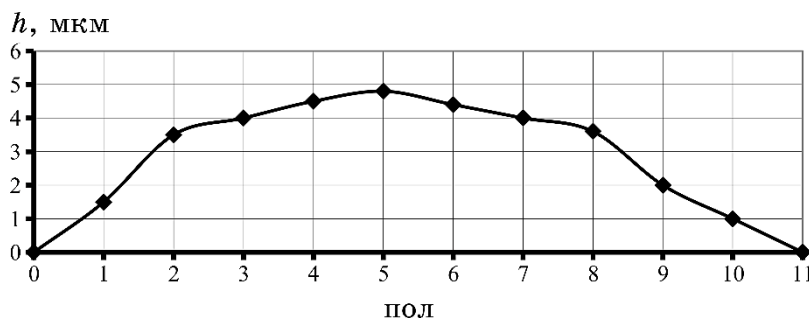


Рис. 4. Плавна зміна локальної товщини плівки у напрямку, перпендикулярному руху плівки.⁵

плівки залежно від положень краплеуловлювача. На рисунку 3 зображено розподіл товщини плівки щодо поверхні плівкоутворювача.

Як видно, величина товщини плівки є нерівномірною у перерізі, перпендикулярному швидкості руху плівки. Змінюючи входні параметри рідини на плівкоутворювачі, можна домогтися різних профілів товщини плівки, що витікає з кромки плівкоутворювача, наприклад, вказаних на рис. 4 та 5. На рисунку 4 продемонстровано плавну зміну локальної товщини плівки у напрямку, перпендикулярному перебігу плівки. На рисунку 5 вказано ідеальний розподіл локальної товщини плівки в напрямку, перпендикулярному перебігу плівки.

Одержані результати можуть бути зумовлені тим, що вода є незвичайною речовиною, і її властивості займають особливе місце серед явищ, пов'язаних із міжмолекулярними силами. Два типи «спеціальних взаємодій», — водневий зв'язок і гідрофобний ефект, — доречні для молекул води [10]. Зокрема, недавні дослідження сольватації та адсорбції у воді вуглецевих наночастинок продемонстрували, що густина рідини у молекулярно-тонкій плівці поблизу поверхні не є однорідною, а має осцилювальний профіль [11, 12]. Таким чином, на відміну від макроскопічного стану речовини, у таких плівках позиційне й орієнтаційне впорядкування молекул зумовлені не тільки взаємодією молекул рідини однієї з одною, а й значною близькістю до поверхонь [10–15]. Крім того, у рідкому стані зберігаються сильні міжмолекулярні зв'язки, які утворюються в льоді. Вони мають бути залежними від взаємної орієнтації молекул, оскільки вода вибирає тетраедричну координацію (чотири найближчі сусіди на молекулу) замість щільно пакованої (12 найближчих сусідів на молекулу).

Перелічені незвичайні властивості води вказують на те, що деякі сильні та залежні від орієнтації зв'язки включені у взаємодію між її молекулами [10]. Ці зв'язки називаються водневими.

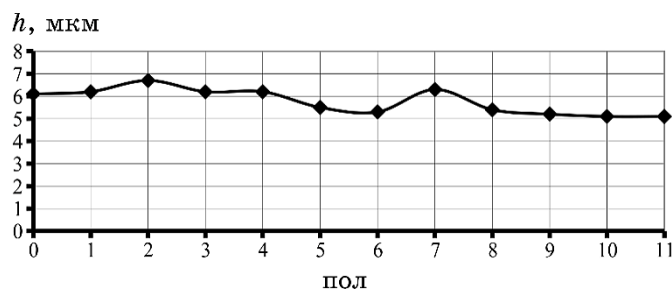


Рис. 5. Приблизно ідеальний розподіл локальної товщини плівки у напрямку, перпендикулярному до плівки.⁶

Вони відіграють особливо важливу роль у воді, оскільки кожний атом Оксигену із двома атомами Гідроґену даної молекули води можуть брати участь у чотирьох таких сполученнях з іншими молекулами — два включають її власні атоми Гідроґену, і два — неспарені електрони з атомами Гідроґену інших молекул води. Треба зазначити, що тетраедрична координація молекул води є причиною її незвичайної поведінки — більше, ніж самі по собі водневі зв'язки [10].

4. ВИСНОВКИ

З проведеного розгляду випливає, що визначення локальних значень товщини плівки необхідне для з'ясування гідродинамічної структури в конкретних умовах течії, вивчення особливостей динаміки руху тонкого рідинного шару та зміни інтенсивності тепло- та масообмінів у ньому. Продемонстровано, що локальні товщини плівки залежать від часу та густини зрошення, фізичних властивостей рідини, стану поверхні тощо. Запропоновано новий метод і пристрій для міряння локальних товщин плівок, стікаючих з кромки плівкоутворювача, що обертається, відцентрового розпорошувача, який уможливорює виміряти розподіл товщини плівки по плівкоутворювачу. Даний метод дасть змогу вивчати вплив різних параметрів на товщину плівки, а відповідно, і на дисперсність розпику, на відміну від відомих способів для міряння локальних товщин плівки. Результати даних досліджень було використано для промислового проектування розпорошувачів рідини, які проходять випробування для подальшого впровадження в різні галузі промисловості, що, в свою чергу, дасть змогу зменшити енергозатрати.

Автори висловлюють подяку МОН України за фінансову підтримку роботи (проекти «Атомістичні та нелінійні моделі формування та тертя наносистем» та «Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких сполук с прогнозованими механічними характеристиками» (реєстр. № 0122U000776)).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. М. Тананайко, Е. Г. Воронцов, *Методы расчета и исследования пленочных процессов* (Київ: Техніка: 1975).
2. Л. М. Черняк, Растекание жидкой струи на вращающейся радиально расположенной пластине (лопасти), *Современные проблемы прикладной физики: Сборник научных трудов* (Київ: Министерство образования Украины: 1992), с. 212.
3. Л. А. Хохлов, *Теоретические основы химической технологии*, 15, № 3: 729 (1981).

4. N. Dombrowsky and T. L. Llogd, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, Iss. 5: 1003 (1972); [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80015-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80015-0)
5. W. R. Marshall and E. Seltzer, *Chem. Eng. Progr.*, **46**: 501 (1950).
6. И. В. Савельев, *Курс физики* (Москва: Наука: 2008).
7. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, *Курс общей физики* (Санкт-Петербург: Лань: 2008).
8. P. Trofimenko and M. Naida, *Int. Appl. Mech.*, **53**, No. 1: 116 (2017); <https://doi.org/10.1007/s1077>
9. P. E. Trofimenko, M. V. Naida, and A. V. Khomenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 3: 565 (2020); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2020/3/nano_vol18_is_s3_p565p576_2020.pdf
10. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (London: Academic Press: 1998).
11. S. R. Varanasi, O. A. Guskova, A. John, and J.-U. Sommer, *J. Chem. Phys.*, **142**: 224308 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4922322>
12. E. Di Biase and L. Sarkisov, *Carbon*, **94**: 27 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.056>
13. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *J. Frict. Wear*, **31**, No. 4: 308 (2010); <https://doi.org/10.3103/S1068366610040100>
14. A. V. Khomenko, D. V. Boyko, and M. V. Zakharov, *J. Frict. Wear*, **39**, No. 2: 152 (2018); <https://doi.org/10.3103/S106836661802006X>
15. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *Condens. Matter Phys.*, **9**: 695 (2006); <https://doi.org/10.5488/CMP.9.4.695>

REFERENCES

1. Yu. M. Tananaiko and E. G. Vorontsov, *Metody Raschyota i Issledovaniya Plyonochnykh Protsessov* [Methods of Calculation and Research of Film Processes] (Kiev: Tekhnika: 1975) (in Russian).
2. L. M. Chernyak, Rastekanie Zhidkoi Strui na Vrashchayushcheisya Radial'no Raspolozhennoi Plastine (Lopasti), *Sovremennyye Problemy Prikladnoi Fiziki: Sbornik Nauchnykh Trydov* (Kiev: Ministerstvo Obrazovaniya Ukrainy: 1992), p. 212 (in Russian).
3. L. A. Khokhlov, *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoy Tekhnologii*, **15**, No. 3: 729 (1981) (in Russian).
4. N. Dombrowsky and T. L. Llogd, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, Iss. 5: 1003 (1972); [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80015-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80015-0)
5. W. R. Marshall and E. Seltzer, *Chem. Eng. Progr.*, **46**: 501 (1950).
6. I. V. Savel'ev, *Kurs Fiziki* [Physics Course] (Moscow: Nauka: 2008) (in Russian).
7. S. Eh. Frish and A. V. Timoreva, *Kurs Obshchei Fiziki* [General Physics Course] (St. Petersburg: Lan': 2008) (in Russian).
8. P. Trofimenko and M. Naida, *Int. Appl. Mech.*, **53**, No. 1: 116 (2017); <https://doi.org/10.1007/s1077>
9. P. E. Trofimenko, M. V. Naida, and A. V. Khomenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 3: 565 (2020); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2020/3/nano_vol18_is

[s3_p565p576_2020.pdf](#)

10. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (London: Academic Press: 1998).
11. S. R. Varanasi, O. A. Guskova, A. John, and J.-U. Sommer, *J. Chem. Phys.*, **142**: 224308 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4922322>
12. E. Di Biase and L. Sarkisov, *Carbon*, **94**: 27 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.056>
13. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *J. Frict. Wear*, **31**, No. 4: 308 (2010); <https://doi.org/10.3103/S1068366610040100>
14. A. V. Khomenko, D. V. Boyko, and M. V. Zakharov, *J. Frict. Wear*, **39**, No. 2: 152 (2018); <https://doi.org/10.3103/S106836661802006X>
15. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *Condens. Matter Phys.*, **9**: 695 (2006); <https://doi.org/10.5488/CMP.9.4.695>

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

¹ Fig. 1. Schematic diagram of the stand for contact studies of the thickness of the liquid film, as well as surface phenomena occurring during the formation and movement of liquid films on a flat film former.

² Fig. 2. Device for measuring local film thicknesses from centrifugal spray film former.

³ TABLE. Values of film thicknesses depending on positions of droplet catcher.

⁴ Fig. 3. Distribution of the local film thickness in the direction perpendicular to the film flow.

⁵ Fig. 4. Smooth change of local film thickness in the direction perpendicular to the movement of the film.

⁶ Fig. 5. Approximately ideal distribution of local film thickness in the direction perpendicular to the film.

PACS numbers: 61.43.Fs, 64.70.ph, 64.75.Lm, 68.37.Hk, 81.05.Je, 81.05.Pj, 81.40.Np

Influence of the Nano- and Submicron Structure of Magnesium–Aluminosilicate Glasses on the Crack Resistance of High-Strength Glass-Ceramics

O. V. Savvova¹, H. K. Voronov¹, O. I. Fesenko¹, V. D. Tymofieiev²,
and O. I. Pylypenko¹

¹*O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv,
17, Marshal Bazhanov Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

²*National Technical University ‘Kharkiv Polytechnic Institute’,
2, Kirpichov Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

The main directions of the development of glass-ceramic materials for technical purposes, which are distinguished by a complex of high physico-chemical, technological and operational properties, reduced cost and can be obtained using energy-saving and resource-saving technologies, are analysed. A detailed analysis of the state of development of cordierite glass-ceramic materials and the principles of their design made it possible to establish the possibility of developing high-strength materials on their base characterized by the formation of a dissipative nanostructure in the process of directed crystallization. The composition of magnesium–aluminosilicate glass is optimized by introducing a combined crystallization catalyst (ZrO_2 , TiO_2 , Sb_2O_5 , ZnO , CeO_2 , P_2O_5) to ensure the nucleation process and the formation of crystalline phases in the low-temperature range as well as the formation of a sitalized structure of a glass-ceramic material by the phase separation mechanism. As found, ensuring phase separation (800–850°C) by the spinodal mechanism for experimental magnesium–aluminosilicate glass in the pre-crystallization period is an important stage in the formation of solid solutions with a high-temperature quartz structure in the low-temperature region (850–900°C), spinel crystallization (900–1000°C), α -cordierite (980–1050°C) and recrystallization of α -cordierite to mullite at 1050–1100°C. The main conditions for the formation of a self-organized sitalized nano- and submicron structure of glass-ceramic materials based on mullite are determined as follow: the content of phase-forming oxides $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$ is of 87.0 wt.%; type and content of crystallization catalysts $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)$ is of 8.0 wt.% and content of modifying additives $\Sigma(\text{SrO}, \text{CaO}, \text{B}_2\text{O}_3)$ is of 5.0

wt.%; low-temperature synthesis and three-stage heat treatment (melting at 1550°C, 6 h; I stage at 800°C, 2 h; II stage at 900°C, 2 h; III stage at 1100°C, 1 h). As established, ensuring a high index of crack resistance ($K_{1C} = 6.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), Young's modulus of elasticity ($E = 350 \text{ GPa}$) and low weight ($\rho = 2800 \text{ kg/m}^3$) simplifies the technology by reducing the temperature and allows it to compete successfully with cost-effective ceramic counterparts.

Проаналізовано основні напрями розробки склокерамічних матеріалів технічного призначення, які відрізняються комплексом високих фізико-хімічних, технологічних та експлуатаційних властивостей, пониженою вартістю та можуть бути одержані із застосуванням енерго- та ресурсоощадних технологій. Проведено детальну аналізу стану розробок кордієритових склокерамічних матеріалів і принципів проектування їх для змозги встановити можливість розробки на їхній основі високоміцних матеріалів, які характеризуються формуванням дисипативної наноструктури в процесі направленої кристалізації. Оптимізовано склад магнійалюмосилікатного скла шляхом введення комбінованого каталізатора кристалізації (ZrO_2 , TiO_2 , Sb_2O_5 , ZnO , CeO_2 , P_2O_5) для забезпечення перебігу нуклеації й утворення кристалічних фаз в області нижчих температур і формування ситалізованої структури склокерамічних матеріалів за механізмом фазового розподілу. Встановлено, що забезпечення фазового розділення (800–850°C) за спинодальним механізмом для дослідного магнійалюмосилікатного скла у передкристалізаційному періоді є важливим етапом формування твердих розчинів зі структурою високотемпературного кварцу у низькотемпературній області (850–900°C) за в'язкості у $10^{8.8} \text{ Па}\cdot\text{с}$, кристалізації шпінелі (900–1000°C), α -кордієриту (980–1050°C) та перекристалізації α -кордієриту до муліту за 1050–1100°C. Визначено основні умови формування самоорганізованої ситалізованої нано- та субмікронної структури склокристалічних матеріалів на основі муліту: вміст фазоутворювальних оксидів — $\Sigma(\text{MgO}$, Al_2O_3 , $\text{SiO}_2)$ — 87,0 мас.%; тип і вміст каталізаторів кристалізації $\Sigma(\text{TiO}_2$, ZrO_2 , CeO_2 , $\text{P}_2\text{O}_5)$ — 8,0 мас.%, а модифікувальних добавок $\Sigma(\text{SrO}$, CaO , $\text{B}_2\text{O}_3)$ — 5,0 мас.%; низькотемпературна синтеза та тристадійне термічне оброблення (вариво — 1550°C, 6 год.; I стадія — 800°C, 2 год.; II стадія — 900°C, 2 год.; III стадія — 1100°C, 1 год.). Встановлено, що забезпечення високого показника тріщиностійкості ($K_{1C} = 6,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), модуля Юнга ($E = 350 \text{ ГПа}$) і низької ваги ($\rho = 2800 \text{ кг/м}^3$), спрощення технології за рахунок пониження температури та тривалості синтезу дають змогу йому успішно конкурувати з дорогими керамічними аналогами.

Key words: glass-ceramic materials, magnesium–aluminosilicate glasses, phase separation, cordierite, mullite.

Ключові слова: склокерамічні матеріали, магнійалюмосилікатні стекла, фазове розділення, кордієрит, муліт.

(Received 17 November, 2021)

1. INTRODUCTION

The transition to high technologies requires the creation of fundamentally new structural materials, the functional parameters of which are determined by the properties of nano-regions formed in a given way, as well as by the processes taking place in nanovolumes. The need to create high-strength materials to protect structures and devices from high-speed dynamic and thermal loading has contributed to the widespread use of glass-ceramic materials, which are distinguished by high performance properties and are worthy competitors to ceramic materials due to the simplification of the production technology and the reduction in the cost of products [1].

Most technical glass-ceramics are synthesized on the basis of glasses of aluminosilicate systems Me_2O (MeO)– Al_2O_3 – SiO_2 , into which other components can be added in order to modify the composition and control phase transformations, to obtain a glass-ceramic with a defined structure and properties. Industrial production in different countries of the world demonstrates the wide possibilities of manufacturing various types of products based on glass-ceramics. So world famous companies: Corning Inc. (U.S.A.) [2], Schott (Germany) [3], Ohara Inc., Hoya, Nippon Electric Glass Co. Ltd. (Japan) [4] produce products from glass-ceramic materials for the industries of mechanical engineering and instrument making, the chemical industry and the military-industrial complex.

Today, special attention is paid to glass-ceramic materials, which are distinguished by a complex of high physicochemical, technological and operational properties, reduced cost and can be obtained using energy- and resource saving technologies. The leading place among these materials is occupied by glass-ceramics based on the MgO – Al_2O_3 – SiO_2 (MAS) system due to its high operational properties: bending strength $\sigma_{\text{bend}} = 120$ – 350 MPa, Young's modulus of elasticity $E = 100$ – 120 GPa, microhardness $H = 6.1$ – 11.0 GPa, coefficient of thermal expansion (CTE) $\alpha = (11$ – $57) \cdot 10^{-7}$ K $^{-1}$, deformation temperature not lower than 1300°C , heat resistance at 800 – 1000°C , dielectric constant $\varepsilon = 6$ – 7 (at a frequency of 10 MHz), the tangent of the dielectric loss angle $\text{tg}\delta = (4$ – $10) \cdot 10^{-4}$ and a relatively low melting point ($T \leq 1600^\circ\text{C}$), which is determined by the peculiarities of their chemical composition and structure [5].

An important stage in the development of glass-crystalline materials of the MAS system is the design of their fine-crystalline structure with the content of crystalline phases: α -cordierite, mullite, spinel, clinoenstatite, forsterite, which will determine their high electrical insulation characteristics and high mechanical strength [6]. Especially valuable in establishing the mechanism of glass crystallization is the determination of the effect of various nucleating

agents on crystallization processes, microstructure and properties of glass-ceramics.

A detailed analysis of the state of development of cordierite glass-ceramics carried out by the authors [7, 8] made it possible to establish that titanium and zirconium oxides are the most common crystallization catalyst for glass-ceramic materials of the MAS system. The catalytic role of titanium oxide is the phase separation of glass and the precipitation of a crystalline phase enriched with a crystallization catalyst, and the precipitation of this phase can precede or occur simultaneously with the precipitation of a quartz-like solid solution, which, with an increase in the heat treatment temperature, transforms into a stable phase of α -cordierite, which has an ordered orthorhombic structure. When titanium oxide is used as a nucleating phase for glasses of the MAS system, the formation of a pseudo-brookite solid solution is observed, the composition of which is in the range of Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5 . In general, the role of TiO_2 as a catalysing agent is determined by the initial composition of the glass. In this case, the main point is the creation of conditions leading to the formation of a glass phase enriched in SiO_2 . This can occur for some glass compositions (with a low MgO content) due to the traditional phase distribution, for others due to the primary precipitation of mullite and aluminium titanate, due to which the residual glass phase becomes similar in composition to quartz-like solid solutions. The mechanism of the catalytic action of ZrO_2 in the MAS system is more complex. At the initial stage, nucleation and growth of ZrO_2 nanocrystals occurs, which appear at a temperature several degrees above the glass transition temperature. In the same system, ZrO_2 promotes the phase distribution of amorphous glass with the formation of regions (with a radius of about 4.5 nm) enriched in zirconium oxide.

The authors of [9] found that the use of a composite nucleating agent ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$) made it possible to increase the content of α -cordierite, change the stability and kinetics of glass crystallization in the direction of the formation of a fine-crystalline structure. Due to the uniform distribution of elements without agglomeration in the crystal phase and the compact structure, the Vickers hardness (HV) and the bending strength (σ_{bend}) can reach 9.70 GPa and 312 MPa, respectively. The authors of [8] investigated the effect of Y_2O_3 on the microstructure, crystallization, and properties of glass ceramics of the MAS system. It was found that the addition of Y_2O_3 to MAS glass-ceramics increases the amount of the crystalline phase and promotes the formation of indialite. Studies of the kinetics of sintering and crystallization have shown that alloying of glass with Y_2O_3 reduces the activation energy of sintering, intensifies crystallization and increases the compaction of the structure during sintering and

the formation of the crystalline phase, which significantly improves the mechanical properties. MAS glass-ceramics with a content of 1 wt.% Y_2O_3 is characterized by high mechanical properties: $E = 89$ GPa, $\sigma_{\text{bend}} = 211$ MPa, $\alpha = 46.8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. The introduction of an Y_2O_3 crystallization catalyst into glass containing ZrO_2 of the chemical composition (mol.%): $\text{SiO}_2 = 51.9$, $\text{MgO} = 21.2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21.2$, $\text{ZrO}_2 = 5.7$, which crystallized at different stages of firing (T : st. I— 950°C , st. II— 1060°C) leads to the formation of glass-ceramics with a solid solution of α -quartz as the main crystalline phase and ZrO_2 and MgAl_2O_4 crystals as secondary crystalline phases [9]. When 2,5 mol.% Y_2O_3 is added to the glass composition during heat treatment, the appearance of dendritic crystals of ZrO_2 as the main crystalline phase and MgAl_2O_4 as the secondary crystalline phase is observed at both stages. For such glasses, the formation of a solid solution of α -quartz does not occur, since Y_2O_3 enters the residual glass matrix and stabilizes it. It was found that the presence of α -quartz is not a prerequisite for changing the mechanical properties of glass-ceramic materials based on the MAS system.

The effect of a combining crystallization catalyst (oxides — $\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2$ and ions — $[\text{SO}_4]^{2-} + \text{Cl}^-$) on obtaining transparent glass ceramics with the composition (wt.%): $\text{SiO}_2 = 35\text{--}60$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 4\text{--}10$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0\text{--}10$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.5\text{--}40$, $\text{TiO}_2 = 1\text{--}10$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 0\text{--}8$, $\text{Y}_2\text{O}_3 = 0\text{--}6$, $\text{ZrO}_2 = 1\text{--}10$, $\text{MgO} = 6\text{--}20$, $\text{CaO} = 0\text{--}10$, $\text{SrO} = 0\text{--}4$, $\text{BaO} = 0\text{--}8$ and $\text{ZnO} = 0\text{--}4$ [10]. It was found that to ensure fine crystallization, the content of crystallization catalysts $\Sigma(\text{P}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SnO}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5)$ should be of 5–12 wt.%. In this case, the TiO_2 content should not exceed 7 wt.%, otherwise there is a risk of separation of the crystalline phase of rutile during the sitization process. On the other hand, the TiO_2 content should not be lower than 1 wt.%; otherwise, the number of nuclei will not be insufficient to achieve a uniform, compact-granular structure with a crystallite size of about 300 nm, which is necessary to ensure transparency. The efficiency of using Ta_2O_5 is explained by the possibility of catalysing the crystallization process and forming a transparent structure even when combined with other elements (for example, Fe and Zn). The use of crystallization catalysts SnO_2 and CeO_2 is effective in the preparation of transparent glass-ceramics by the float method. Likewise, the use of mixed sulphate/chloride to provide illumination of the molten glass. In general, to obtain high-quality transparent substrates characterized by a density of $\rho = 2693 \text{ kg/m}^3$, Young's modulus $E = 98\text{--}120$ GPa, CTE $\alpha_{(30\text{--}300)} = 40 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, in the production of displays and solar cells, the content of crystallization catalysts $\Sigma(\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2 + [\text{SO}_4]^{2-} + \text{Cl}^-)$ should be from 0.01 to 4 wt.%.

Complex action of crystallization catalysts for the composition of magnesium–aluminosilicate glass (wt.%): $\text{SiO}_2 = 43.8\text{--}52.5$,

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 24.6\text{--}30.2$, $\text{MgO} = 9.3\text{--}11.9$, $\text{TiO}_2 = 8.8\text{--}12.9$, $\text{As}_2\text{O}_3 = 0.1\text{--}1.9$, $\text{ZnO} = 0\text{--}1.5$ and $\text{CeO}_2 = 0\text{--}2.5$ [7] can be traced in the formation of the structure of glass ceramics with a content of α -cordierite, obtained by a two-stage heat treatment with a temperature crystallization $1270\text{--}1320^\circ\text{C}$ and is characterized by the following properties: $\alpha = (18\text{--}20) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $\text{tg}\delta = (5\text{--}9) \cdot 10^{-4}$ and $\varepsilon = 6.3\text{--}6.9$ ($f = 1010 \text{ Hz}$, $T = 20^\circ\text{C}$). It has been established that the combination of components in the specified quantitative ratio makes it possible to obtain glass-ceramic materials with thermal stabilization of the dielectric constant up to 1200°C and to reduce the cooking temperature to $1540\text{--}1560^\circ\text{C}$.

Despite significant advances in the development of MAS glass-ceramic materials, an urgent direction in the development of these materials is the implementation of their application as nanomaterials characterized by the formation of a dissipative nanostructure in the process of directional crystallization.

It is the provision of a homogeneous nanodispersed structure of a glass-crystalline material due to a high volume concentration of uniformly distributed crystalline nuclei, namely, $10^{12}\text{--}10^{15}$ pieces/ cm^3 in the pre-crystallization period, which will make it possible to form a structure at the nano- and submicron level to ensure high performance characteristics.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Aim Setting and Research Methodology

The aim of this work is to study the effect of phase separation of magnesium aluminosilicate glasses during nucleation on the formation of the structure and properties of magnesium aluminosilicate glass-ceramics.

The study of phase transformations in glasses and the setting of the temperatures of their heat treatment were carried out using gradient thermal analysis in a gradient furnace with holding for 6 hours and polarizing microscope NU-2E. The nature of the formation of the structure of glasses at the initial stages of nucleation was investigated using a scanning electron microscope SEM Tesla 3 LMU with a resolution of 1 nm. Crack resistance of materials was measured using PMT-3 and TMV-1000 devices.

2.2 Optimization of Magnesium–Aluminosilicate Glass Composition

Preliminary results of studies on the development and characteristics of crystallization of magnesium–aluminosilicate materials in

the MgO–Al₂O₃–SiO₂ system [11] made it possible to establish that the provision of high performance characteristics (Vickers hardness of 10.4 GPa, fire resistance 1350°C) and reduced cost due to two stages of processing at temperatures of 850°C and 1150°C is realized due to a certain content and ratio of modifying, glass-forming and phase-forming components and the introduction of a combined crystallization catalyst $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)$ in order to form a sitalized structure based on solid solutions of mullite. However, taking into account the insufficient fracture toughness of the developed glass-ceramic material CGC-10 $K_{1c} = 3.5 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and the duration (10 hours) of the heat treatment mode, its composition was optimized (CGC-10.1) in terms of the content of components and the heat treatment mode (Table).

Optimization of the composition was realized by ensuring a certain ratio and content of components, which will have a decisive influence on the nature of the formation of the structure at the initial stages of nucleation.

To implement the nucleation process by the phase distribution mechanism, it is necessary to stabilize the glass-forming state, including due to the presence of four-coordinated titanium Ti^{4+} . This is facilitated by the simultaneous introduction of oxides SrO, CaO, MgO, ZnO into the glass composition by increasing its basicity. At the same time, the presence of SrO, CaO, MgO, ZnO in a total amount of 12.5 wt.% is an important factor in increasing the hardness of glass. Partial (0.5 wt.%) replacement of ZrO₂ with an appropriate amount of TiO₂ will reduce the temperature of the onset of crystallization and reduce the temperature interval between the onset of crystallization and the glass transition temperature. This will make it possible to obtain defect-free products with an increase in the amount of the crystalline phase. To ensure the occurrence of nucleation and the formation of crystalline phases in the region of lower temperatures, ZnO was additionally introduced, which, along with CeO₂ and P₂O₅, will contribute to the phase separation of glass and the formation of a nanodispersed structure of glass during its heat treatment. The predisposition to phase separation is determined by the absence of alkaline components, the presence of B₂O₃, a significant content of CaO and MgO, and the presence of refractory compounds Al₂O₃ and ZrO₂.

An important condition for ensuring high strength properties is the presence of an optimal content of CeO₂, P₂O₅, and B₂O₃, which play an exceptional role for the crystallization kinetics of μ -cordierite and α -cordierite. In general, an increase in the content of CeO₂ and B₂O₃ leads to an increase in the content of α -cordierite. To increase the content of μ -cordierite, *i.e.*, α -quartz-like solid solution of MgO·Al₂O₃ in SiO₂, it is necessary to increase the content of P₂O₅.

TABLE. Chemical composition of experimental materials and their synthesis temperature.

Marking samples	Chemical composition of model glasses, wt. %										Synthesis temperature, °C
	Phase-forming components			Crystallization catalysts		Modifying additives		Glass-forming additive			
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	type	quantity	type	quantity	type	quantity		
CGC-10	9	29	51	TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , P ₂ O ₅	6.0	SrO	3.0	B ₂ O ₃	2.0	1550	
CGC-10.1	9	28	50	TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , P ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₅ , ZnO	8.0	CaO, SrO	3.0	B ₂ O ₃	2.0	1500	

It is known [12] that the heterogeneous nucleation of μ -cordierite, which has the character of a spherulite-dendritic structure, occurs in impurities on the surface of the source glass. The B_2O_3 additive forms a dendritic branch and an interdendritic interface between the residual glass and μ -cordierite. The addition of P_2O_5 accelerates the growth of μ -cordierite and the transition from controlled diffusion to controlled phase separation, inhibits the formation of the dendritic nature of μ -cordierite and helps transform it into a hexagonal crystal structure.

There are two types of phase transformations of α -cordierite in the glass structure. In the first case, the nucleation of α -cordierite occurs between the interdendrite residual glass and the boundary of the μ -cordierite branches. In this case, the growth of α -cordierite occurs due to the glass matrix and interdendritic residual glass. The growth rate of α -cordierite increases with an increase in the interface area between the residual glass and μ -cordierite. In the second case, the formation of α -cordierite occurs by transformation of the formed μ -cordierite. The transformation rate increases with decreasing thickness of μ -cordierite crystal branches.

Thus, the introduction of P_2O_5 promotes the formation of μ -cordierite, while B_2O_3 increases or enhances the release of α -cordierite. The temperature effect of P_2O_5 in the composition of glasses is less than that of B_2O_3 , since the growth rate of μ -cordierite is lower than that of α -cordierite with increasing temperature.

Calcium and strontium oxide are used along with B_2O_3 to reduce the viscosity at high temperatures and melting points, and to increase the tensile strength in compression and bending. The introduction of antimony oxide also helps to reduce the viscosity of the melt, improve the lighting conditions of the molten glass, and create additional crystallization centres.

Optimization of the composition of CGC-10.1 made it possible to reduce its cooking temperature to 1500°C, which is an essential aspect of the implementation of energy-saving technology in the development of high-strength materials.

2.3 Investigation of Changes in the Phase Composition of Glass-Ceramic Material as a Result of Heat Treatment

Gradient thermal analysis of CGC-10.1 glass (Fig. 1) made it possible to establish that after melting its structure is heterogeneous: transparent with the presence of mullite crystals about 0.1 mm in size, due to which the residual glass phase becomes close in composition to quartz-like solid solutions. When the temperature rises to 800°C, its opalescence is observed, which may indicate the progress of

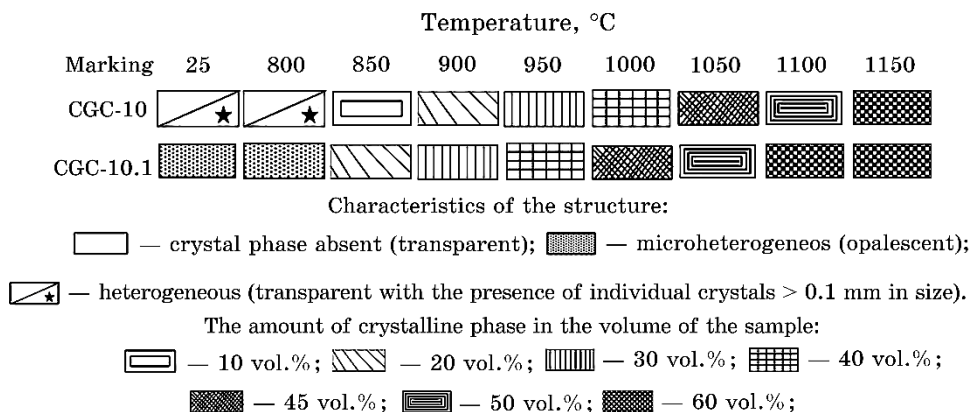


Fig. 1. Scheme of phase transformations and features of crystallization in materials of the CGC series during heat treatment.

the phase separation of glass, and, as a result, a gradual increase in the volume of the crystalline phase from 20 to 60 vol.% in the temperature range 850–1100°C when compared with CGC-10 glass, which is characterized by delayed formation of the crystalline phase at low temperatures. This may indicate the intensification of the crystallization of μ -cordierite due to phase separation. Due to the simultaneous introduction of CeO_2 , P_2O_5 , and ZnO into the composition of CGC-10.1 glass, a shift in the appearance of the first crystalline phase to the region of lower temperatures is observed, which will make it possible to obtain a hardened crystal structure, which is closer to the composition of the original glass.

An increase in temperature to 1150°C affects the growth of crystals in the CGC-10.1 structure, which is a negative factor in the formation of a high-strength fine-dispersed structure. This is due to the fact that the developed glass-ceramic material is a metastable system. The transition to a stable, equilibrium state with prolonged high-temperature holdings leads to a deterioration in the properties of the material due to recrystallization and destruction of contacts between crystals, an increase in surface tension and loss of bond between the glass and the crystal.

2.4. Investigation of Changes in the Structure of Glass-Ceramic Material as a Result of Heat Treatment and Its Effect on Its Crack Resistance

To study the mechanism of phase distribution, nucleation, and structure formation in the CGC-10.1 glass material, the following characteristic temperatures were selected: temperature in the phase

separation region t_1 ; temperature in the area of the embryo t_2 ; temperature of appearance of the first crystalline phase t_3 ; final crystallization temperature t_4 . To identify the structure of the glass material at the initial stages of the nucleus, areas free from crystallization were selected. The holding time of the prototypes at each stage was 2 hours.

According to the results of electron microscopy, the sample at $t_1 = 800^\circ\text{C}$ represents a multiphase system formed of densely packed spherical inhomogeneities with a size of $0.1\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ (Fig. 2, *a*, I), which are formed by smaller spherulites with a size of about $0.01\ \mu\text{m}$ (Fig. 2, *a*, II). All these inhomogeneities during rapid cooling will significantly affect the nature of crystallization: the sequence of separation of crystalline phases, their appearance and size.

Continuous growth of spherical inhomogeneities in the glass structure at $t_2 = 850^\circ\text{C}$ is a characteristic feature of the occurrence of metastable liquation as a phase transition. Along with spherical inhomogeneities, clear inhomogeneities are observed in the form of ellipsoids of revolution (Fig. 2, *b*), which is evidence of the aggregation of identical structural elements of μ -cordierite even in the glass melt. Such self-organization of the structure is characteristic of segregation by the spinodal mechanism and manifests itself in the form of spheres of nanoinhomogeneities of the order of $100\ \text{nm}$ in separate interpenetrating phases $0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ in size (Fig. 2, *b*, II), which merge and become larger (Fig. 2, *b*, III).

Spinodal segregation is realized without the formation of nuclei in the unstable region, when the energy of their formation approaches zero and the appearance of even insignificant fluctuations of the composition leads to phase separation with a decrease in the free energy of the system [13].

An increase in temperature to 900°C leads to intensification of the process of formation of solid solutions with the structure of high-temperature quartz; along with crystals in the form of ellipsoids (Fig. 2, *c*, I), prismatic crystals of μ -cordierite are observed (Fig. 2, *c*, II), decomposing at a temperature of 980°C into spinel crystals of an octahedral shape with an elongated crystal habit (Fig. 2, *d*, I).

The appearance of clusters of nano- and submicron nuclei of α -cordierite crystals coated with a glass phase (Fig. 2, *e*, I) is observed already at a temperature of 1050°C , and with an increase in temperature to 1110°C , crystals of a short-columnar structure are observed against the general background of nanoinhomogeneities (Fig. 2, *f*, I).

Due to the difficulty in identifying nano- and submicron crystals coated with a glass phase, the holding time of the samples at temperatures of 850°C , 1050°C , and 1110°C was doubled. This made it

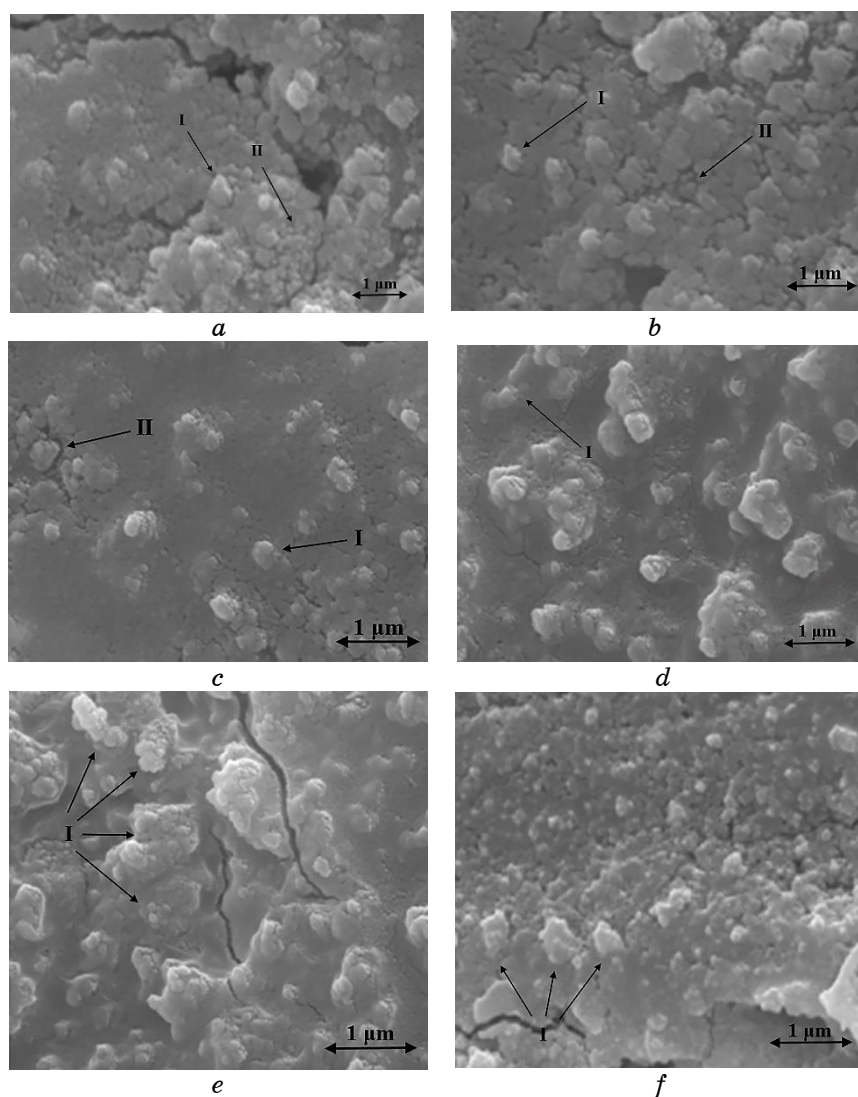


Fig. 2. The structure of the glass-ceramic material CGC-10.1 after exposure to temperature: *a*—800°C; *b*—850°C; *c*—980°C; *d*—1050°C; *e*—1100°C.

possible to enlarge and isolate crystals of ellipsoidal μ -cordierite (Fig. 3, *a*, I), hexagonal α -cordierite (Fig. 3, *b*, I) and mullite (Fig. 3, *c*, I).

The formation of the nano- and submicron structure of glass-ceramic materials is extremely important to ensure a high speed of wave propagation in the material. The finer the grains in the struc-

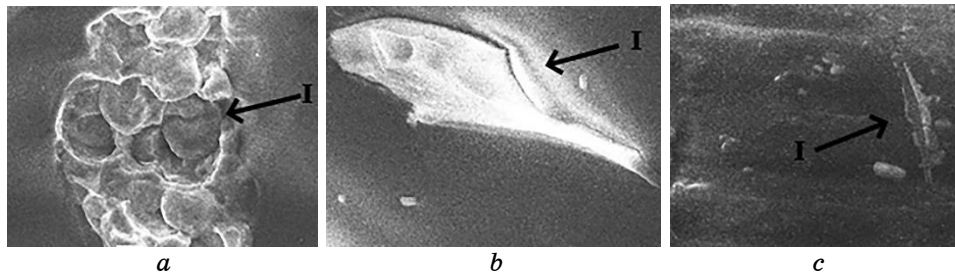


Fig. 3. The structure of glass-ceramic material CGC-10.1 after exposure for 4 hours at temperatures: *a*—850°C; *b*—1050°C; *c*—1100°C.

ture of the material, the more often barriers are encountered at the grain boundary on the path of gliding dislocations, and therefore higher stresses are required for plastic deformation of the material already at its initial stages [14]. Nanocrystalline materials have high damping properties, since, due to the differences in the elastic moduli of the grains themselves and the boundary layers, elastic vibrations propagate inhomogeneously and significantly dissipate. The greater the difference in the speed of propagation of a sound wave in the projectile material and in the armour material, the more the projectile will be destroyed. This explains the efficiency of using nanostructured glass materials under conditions of high-speed damaging factors.

According to the research results, the heat treatment mode for CGC-10.1 glass was selected: stage I— $T = 800^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ hours; stage II— $T = 980^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ hours; stage III— $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ hour.

The study of the fracture toughness of the developed material CGC-10.1 made it possible to establish that an increase in the fracture toughness index K_{1C} to $6.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and Young's modulus $E = 350 \text{ GPa}$ at a relatively low cost (due to a decrease in temperature and duration of heat treatment stages) and weight ($\rho = 2800 \text{ kg/m}^3$) is a determining factor in their successful application as high-strength materials for the protection of machinery and equipment. The competitiveness of the developed material is determined by its technological advantages over ceramic materials (Al_2O_3 , SiC , B_4C), which have high synthesis temperatures (2000°C), are characterized by the complexity of production, high cost of raw materials and have an insufficiently high fracture toughness index $K_{1C} = 4\text{--}5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

3. CONCLUSIONS

For the developed magnesium–aluminosilicate glass, ensuring the

phase distribution according to the spinodal mechanism and nucleation of μ -cordierite at low temperatures (750–850°C) is realized due to:

— providing the content of phase-forming oxides $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) = 87.0$ wt.%, crystallization catalysts $\Sigma(\text{ZnO}, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5) = 8.0$ wt.% and modifying components $\Sigma(\text{CaO}, \text{SrO}) = 3$ wt.%;

— their ratio 1.0 MgO:1.31 Al₂O₃:5.5 SiO₂.

It has been established that the intensive formation of spherical inhomogeneities with a size of 0.01–0.1 μm in the pre-crystallization period for the developed magnesium aluminosilicate glass is an important stage in the sequential crystallization of solid solutions based on: ellipsoids of μ -cordierite (850°C), prismatic crystals of μ -cordierite (900°C), octahedral spinel crystals (980°C), hexagonal crystals of α -cordierite (1050°C) and prismatic crystals of mullite (1100°C).

Formation of the nano- and submicron structure of the developed glass-ceramic material with a content of 80 vol.% mullite according to the low-temperature regime (stage I— $T = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ hours; stage II— $T = 980^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ hours; stage III— $T = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ hour) allows to ensure high mechanical properties $K_{1C} = 6.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and $E = 350 \text{ GPa}$.

Providing high crack resistance and elasticity at a relatively low weight ($\rho = 2800 \text{ kg/m}^3$) and processability of the developed glass-ceramic material is a determining factor in its successful use as a high-strength material for protecting equipment and technology.

REFERENCES

1. O. Savvova, L. Bragina, G. Voronov, O. Shalygina, and M. Kuriakin, *Chem. Chem. Technol.*, **11**, No. 2: 214 (2017); <https://doi.org/10.23939/chcht11.02.214>
2. G. A. Khater, Engie M. Safwat, Junfeng Kang, and Yun long Yue, *IJRSET*, **7**, No. 3: 1 (2020).
3. https://www.us.schott.com/d/tubing/ffed51fb-ea4f-47d3-972e-5a2c20f123f5/1.2/schott-brochure-technical-glasses_us.pdf
4. https://www.neg.co.jp/uploads/ex_160926p.pdf
5. A. S. Chainikova, M. V. Voropaeva, L. A. Alekseeva, L. A. Orlova, and V. I. Samsonov, *Aviatsionnyye Materialy i Tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], **6**: 45 (2014); <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s6-45-51>
6. Jianfeng Wu, Chunjiang Ding, Xiaohong Xu, and Xiaoyang Xu, *International journal of American Ceramic Society (JACerS)*, **18**, No. 5: 1764 (2021); <https://doi.org/10.1111/ijac.13732>
7. Dongfeng He, Hui Ma, and Hao Zhong, *Journal of the European Ceramic Society*, **41**, No. 16: 342 (2021);

- <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.034>
8. Chenxiong Gao, Xiangxun Zhao, and Bo Li, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **560**: 120528 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120728>
 9. S. P. Soumya, *Synthesis and Characterization of Cordierite Based Glass-Ceramic* (Thesis of Disser. for Bach. of Techn.) (Rourkela: National Institute of Technology: 2015).
 10. A. Gawronski, C. Patzig, T. Höche, and C. Rüssel, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, No. 31: 6127 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3CE40837J>
 11. Thilo Zachau, Rainer Liebold, Dirk Sprenger, and Meike Lohmann, *Glass Ceramic and Method of Producing the Same* (Patent US 7,300,896 B2. Int. Cl., CO3C 10/02 CO3C 10/08 (2007)).
 12. O. V. Savvova, S. M. Logvinkov, O. V. Babich, and A. R. Zdorik, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, **3**: 96 (2018) (in Russian).
 13. O. V. Savvova, O. V. Babich, and G. N. Shadrina, *Funct. Mater.*, **21**, No. 4: 421 (2014); <http://dx.doi.org/10.15407/fm21.04.421>
 14. O. V. Savvova, V. L. Topchy, O. V. Babich, and R. O. Belyakov, *Strength of Materials*, **50**, No. 6: 874 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11223-019-00034-3>

PACS numbers: 61.72.Ff, 62.23.Pq, 81.05.Ni, 81.10.Bk, 81.15.Gh, 81.40.Cd, 81.70.Bt

Massive Dispersion-Strengthened Composition Materials with Metal Matrix Condensed from the Vapour Phase

M. I. Grechanyuk¹, V. G. Grechanyuk², A. M. Manulyk³,
I. M. Grechanyuk², A. V. Kozyrev², and V. I. Gots²

¹*Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhizhanovsky Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

²*Kyiv National University of Construction and Architecture,
31, Povitroflotsky Ave.,
UA-03037 Kyiv, Ukraine*

³*Synergy ANTECH Services Corp.,
32, Bill Hutchinson Crescent,
ON L1C 7E1 Bowmanville, Ontario, Canada*

This article presents the results of a study of the condensed dispersion-reinforced materials (CDRM) obtained from the vapour phase. The mechanical properties of materials depending on their reinforcement are studied in systems based on metals and alloys, with reinforcing additives of oxide, carbide or boride. Mechanical properties are evaluated as a complex of tensile strength, deformation limit, and relative elongation. As a result, it is shown that the mechanical properties of materials obtained from the vapour phase depend on the following factors: type of matrix, type of dispersed particles, temperature and roughness of the substrate, purity of the initial materials, and the rate of their evaporation. As found, the achievement of high mechanical properties due to the formation of a specific structure can be realized by regulating the temperature of the substrate. A decrease in the temperature of the substrate during the fabrication of the dispersion-reinforced material leads to a coarsening in the structural grains. Outstanding properties are obtained in the Cu–1 wt.% Mo CDRM with coarseness of matrix grains of 1.45–3.25 μm and characteristic diameter of reinforcing particles of 12–25 nm. As shown by evaluating the interaction of the matrix and dispersed particles at the interface and using high-speed evaporation, it is easy to develop the new CDRM with predefined properties.

У статті наведено результати дослідження конденсованих дисперсно-армованих матеріалів (КДАМ), одержаних з парової фази. Досліджено

механічні властивості матеріалів в залежності від армування їх у системах металів і стопів з добавками оксидів, карбідів і боридів. Механічні властивості оцінювали комплексно, враховуючи міцність на розрив, межу деформації та відносне видовження. В результаті було показано, що механічні властивості матеріалів, одержаних з парової фази, залежать від наступних чинників: типу матриці, типу дисперсних частинок, температури та шерсткості підкладки, чистоти вихідних матеріалів, швидкості їхнього випаровування. Встановлено, що досягнення високих механічних властивостей через формування специфічної структури уможлиблюється шляхом зміни температури підкладки. Пониження температури підкладки під час виготовлення дисперсно-армованого матеріалу приводить до збільшення розміру зерен. Високі значення властивостей було одержано для КДАМ системи Cu–Mo (1 мас.% Mo) з розміром зерен матричної фази у 1,45–3,25 мкм і діаметром армувальних частинок у 12–25 нм. Було показано, що, враховуючи взаємодію матриці та диспергованих частинок на межі поділу фаз, використовуючи високошвидкісне випаровування, можна доволі легко створити нові дисперсно-армовані матеріали із заздалегідь визначеними властивостями.

Key words: condensed dispersion-reinforced materials (CDRM), condensation, vapour phase, composition materials, metal matrix.

Ключові слова: конденсовані дисперсно-армовані матеріали (КДАМ), конденсація, парова фаза, композиційні матеріали, металева матриця.

(Received 30 November, 2021; in revised form, 6 September 2022)

1. INTRODUCTION

The emergence of new technologies in the middle of the 20th century, such as plasma arc, electron-beam radiation and laser, posed new challenges for developers in the field of new technologies for material processing and welding. First, why does a freely burning electric arc melt metals mainly on the surface, and the depth of the melting zone is less than its width? The search for an answer led to a new understanding of the energy torrents concentration (ETC). It became clear that if the energy of the power source (electron beam, plasma arc, and laser) reaches the value $E \geq 10^5\text{--}10^6 \text{ W/cm}^2$, the material heating process turns into a self-propagating one (synergistic). Moreover, when the power threshold-value changes, the heat transfer conditions in the object have directed for heating.

Overcoming this threshold opens up new opportunities for technologists. Extensive scientific and technical experience with ETC has shown that the most efficient source of energy for material processing is an electron beam [1].

The E. O. Paton Electric Welding Institute and Scientific-

Production Enterprise 'Eltehmash' developed new multifunctional electron-beam installations with two, three, and five crucibles to create dense molecular beams. The intensity of those beams reaches 10^{23} particles cm^3/s [2]. Beams are quasi-molecular rays, which are characterized as molecular beams with spatial orientation according to cosine law. On the other hand, such beams arise because of internal collisions of vapour torrents in a laminar flow.

The productivity of the installations reaches 10–15 kg of vapours per hour. It is possible to manufacture 100 kg of condensate for eight hours of uninterrupted work, and sometimes even more.

Academician B. Movchan and his group investigated the basic physical and mechanical foundations of thick (0.01–2 mm) condensates at the E. O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine [2, 3]. They revealed the main physical-mechanical properties of condensers as a function of condensate parameters and their composition.

The possibility of obtaining the dispersion-reinforced, microporous and microlayer materials by condensation from the vapour phase is an effective way to create new materials with advanced desired properties.

Composite materials condensed from the vapour phase have a thickness of 0.1 to 5 mm. The grain size of the matrix phase in depending on the condensation temperature and the content of the reinforcing particles and ranges from 0.5 μm to 10 μm , whereas the size of reinforcing nanophase particles varies from 1 to 4 nm. The same method was used to obtain bulk nanocrystalline microlayer materials based on copper and molybdenum with a grain size of 80–90 nm for copper and of 20–40 nm for molybdenum. Thus, condensate dispersion-reinforced materials should be considered as nanostructured composites. The study of the structure and properties of such materials is the purpose of this work.

Condensed dispersion-reinforced materials (CDRM) are materials consisting of a polycrystalline matrix and an even volume of dispersed particles of another phase (Fig. 1). It is possible to change the average sizes of matrix crystals from hundreds of microns to several thousands of angstroms and reinforced particle sizes from tens of angstroms to several microns.

The structure and physical-mechanical properties of dispersion-reinforced condensed materials are studied at the E. O. Paton Electric Welding Institute. These materials include iron-carbide systems, iron-boride, iron-iron oxide, nickel-oxide, copper-copper oxide, tungsten-oxide systems [4]. All our previous works embedded the study of dispersion-reinforced materials based on nickel, chromium, copper and titanium [5]. In our days, studies of other systems continue [6].



Fig. 1. Typical structure of disperse-reinforced material obtained from the vapour phase.

Analysis of the obtained results allows concluding that the mechanical properties of condensed dispersion-reinforced materials depend on the following factors:

1. type of metallic matrix (pure metal or alloy);
2. technological parameters for obtaining condensers (temperature of deposition, vacuum level, deposition rate of the initial components, chemical purity of initial components, substrate surface roughness).

The main factor affecting the structure and the following mechanical properties is the contact between the reinforced particles and the metal matrix. The criterion for the value of this contact is the contact angle between the molten metal and the particles of the refractory material [7]. This angle depends on the environment in which the molten state interacts with high-temperature particles, the purity of the molten metal and the particle itself, the temperature of the melt, and exposure time. There are well-known research data in the literature that determine the contact interconnection in the systems: $Me(\text{alloy})-MeO$, $Me-C$, $Me-B$ in the vacuum or gaseous environments [8].

Two-phase simple condensed $Me-MeO$ systems, where Me are pure metals such as iron, nickel, copper, and ceramic particles such as yttrium oxide, aluminium oxide, and zirconium dioxide are currently the most studied. Dispersion-reinforced materials with good mechanical properties can be obtained at a concentration of the reinforced part of 0.6 wt.%.

2. EXPERIMENT

The mechanical properties of the CDRM depending on their reinforcement have been studied in systems based on metals (Ni, Cu)

and alloys ($MeCr$, $MeCrAl$, $MeCrY$, where Me was Fe, Ni or Cu) with reinforcing additives of oxide, carbide or boride (Al_2O_3 , TiC, NbC, ZrC, TiB_2 , ZrB_2 and other). Mechanical properties were evaluated as a complex of tensile strength, deformation limit and relative elongation.

The condensed composite materials from the vapour phase were deposited on a carbon steel substrate with dimensions of $220 \times 250 \times 10$ mm and heated to the required temperature. The roughness of the substrate after polishing was $R_a = 0.63$. For further separation of the finished condensate from the substrate, a CaF_2 separating layer with a thickness of 10–15 μm was applied in advance. The evaporation of metallic and ceramic components was performed from two separate crucibles with a diameter of 70 mm and a liner distance between crucibles of 150 mm. As already mentioned, this technological approach makes it possible to gradient condense of materials along the substrate with a wide concentration range of the high-temperature phase with a high-temperature melting point. The material with thickness of 1–1.5 mm was separated from the substrate and cut into strips of $20 \times 220 \times 1-1.5$ mm in size. These strips were used as samples for the research. The estimation of porosity for each concentration was carried out on 7–10 samples. The porosity was estimated from the results obtained as an average value.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The ultimate tensile strength (σ_B), the deformation limit ($\sigma_{0.2}$), and relative elongation (δ) as the function of Al_2O_3 weight fraction in the condensed Ni- Al_2O_3 obtained at the substrate temperature of 700°C and $1000 \pm 20^\circ C$ are shown in Fig. 2, *a*, *b*. Analysis of these data shows that a slight increase in the concentration of dispersed Al_2O_3 particles leads to a dramatic decrease in plasticity.

Maximum plasticity is observed in a very narrow range of Al_2O_3 concentrations of 0.25–0.4 wt.%. Structural circumstances, such as the average grain size of the metal matrix equal to the space of free movement between two reinforced particles, explain the increase in ductility [2].

It should be noted that the maximum of the curves with an increase in temperature shifts towards a higher concentration of aluminium oxide (Fig. 2, *b*). The values of absolute plasticity in two materials of the $Me-MeO$ phase-type with an optimal concentration of dispersed particles increase with an increase in the condensation temperature. For example, at a substrate temperature of 1000°C, Ni- Al_2O_3 with 0.35–0.4 wt.% Al_2O_3 has a higher relative elongation than pure nickel.

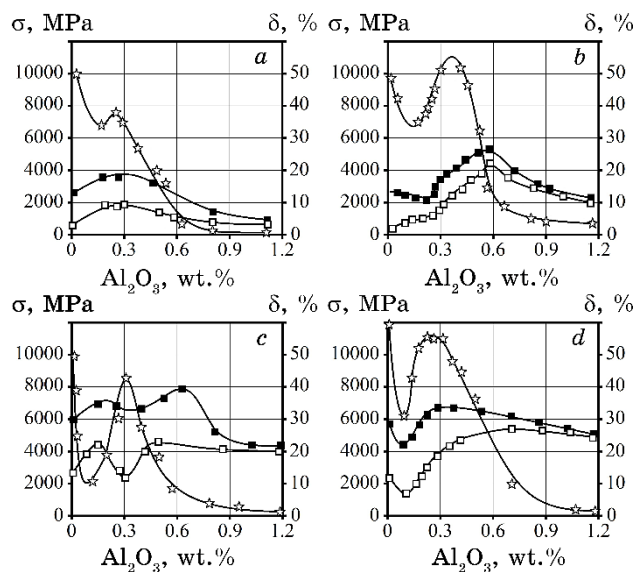


Fig. 2. Tensile strength, deformation limit, and relative elongation as the function of Al_2O_3 weight fraction in the $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (a, b) and $\text{Cr}(\text{Ni})-\text{Al}_2\text{O}_3$ with 20 wt.% Ni (c, d) CDRM obtained at the substrate temperature of 700°C (a, b) and 1000°C (c, d); $\star$ — δ , %; $\blacksquare$ — σ_B , MPa; $\square$ — $\sigma_{0.2}$, MPa.

Similar changes in mechanical properties are observed in more complex two-phase condensed systems based on compositions MeCr , MeCrAl , MeCrY , where Me is Fe, Ni, or Cu.

The increase in strength is noticeable in a wider range of Al_2O_3 concentrations (up to 1 wt.%). However, at such concentrations of high-temperature particles in condensed materials, they have low plasticity. This change in mechanical properties is explained by the complete absence of interphase interactions at the particle-matrix interface. The contact angle Al_2O_3 with nickel within the range 150–115° depends on the experimental conditions. As a result, porosity appears in the condensate without interaction, which leads to a weakening of strength and flexibility.

An increase in the phase interaction in the $\text{Ni}(\text{Cr})-\text{Al}_2\text{O}_3$ system (contact angle of 85°) leads to an increase in strength and deformation values in a wider range of Al_2O_3 concentration as compared to $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ compositions.

For the two-phase systems $\text{Me}-\text{MeC}$ and $\text{Me}-\text{MeB}$, the curve changes direction towards a more significant concentration of reinforced carbide or boride particles in comparison with oxide phases. Such a shift in the curve occurs, when the fraction of reinforced particles is of 3–7 wt.%. This trend extends to condensed materials

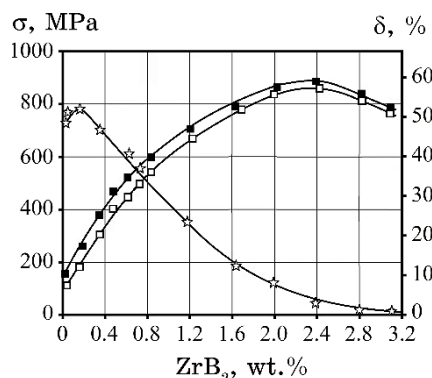


Fig. 3. Tensile strength, deformation limit, and relative elongation as the function of ZrB_2 weight fraction in the Cu- ZrB_2 CDRM obtained at the substrate temperature of 700°C ; ☆— δ , %; ■— σ_B , MPa; □— $\sigma_{0.2}$, MPa.

based on nickel, iron and copper in the case of using reinforcing particles TiC, NbC, ZrC, TiB_2 , and ZrB_2 .

Figure 3 shows the change in mechanical properties in the Cu- ZrB_2 system.

An increase in the ZrB_2 up to 0.8 wt.% allows increasing the strength and deformation up to 560–600 MPa. With an increase of up to 2.4 wt.%, the strength reaches 950 MPa.

The plasticity of Cu- ZrB_2 condensates sharply decreases in the region of low ZrB_2 concentrations, but remains satisfactory in the content of reinforcing phase up to 1 wt.%. The Cu- ZrB_2 composition keeps pick of plasticity at a ZrB_2 content of 0.1 wt.%, same as the CDRM with oxides. Receive results is very well correlated with wetting of zirconium diboride by molten copper. The contact angle is in the range $123\text{--}36^\circ$ at the temperature of $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ [8].

The copper CDRM reinforced with molybdenum have similar mechanical properties (Fig. 4). At the increasing percentage of molybdenum up to 2 wt.%, the plasticity of the copper matrix drops for 45–15%, and the limits of strength and deformation increase twice, accordingly, to 270 MPa and 350 MPa. With an increase in the content of molybdenum to 6 wt.%, the strength increases to 500 MPa that is more than four times higher than that of pure copper. The deformation limit reaches 410 MPa that is more than eight times higher than pure copper. The relative elongation of the materials is kept at a fairly high level of 10–12% and does not depend on the concentration of molybdenum within the range 2–6 wt.%. A gradual decrease in the mechanical properties of the Cu-Mo CDRM is observed when the concentration of dispersed molybdenum particles exceeds 12 wt.%.

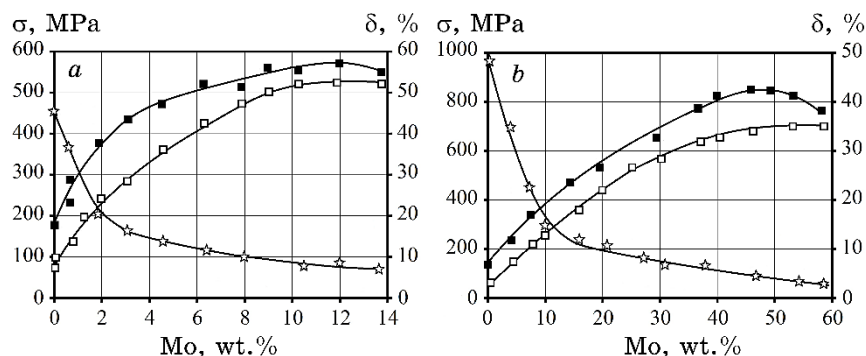


Fig. 4. Tensile strength, deformation limit, and relative elongation as a function of molybdenum concentration in the copper CDRM obtained at substrate temperature of 700°C (a) and 900°C (b); ☆— δ , %; ■— σ_B , MPa; □— $\sigma_{0.2}$, MPa.

The higher level of reinforcement by molybdenum concentration in the condensates makes the material outstanding in its mechanical properties. Such mechanical properties of the aforementioned materials are a consequence of the structure with the actual grain sizes and the specific sizes of the reinforcing particles.

These dimensions are determined by the temperature of the substrate. A decrease in the temperature of the substrate during the manufacture of the dispersion-reinforced material leads to a coarsening in the structural grains. For example, in the case of Cu–Mo (1 wt.%) at a substrate temperature of 700°C, the coarseness of matrix grains is $D_g = 1.45\text{--}3.25\text{ }\mu\text{m}$ with a characteristic diameter of reinforcing particles $d_p = 12\text{--}25\text{ nm}$. Tensile strength increases to 270–428 MPa, deformation limit up to 140–400 MPa, and elongation up to 7%.

Additional cold forging with 30% deformation improves the mechanical properties of dispersion-reinforced materials even more.

The standard deviation of the results obtained was about $\pm 5\%$.

At a substrate temperature of 500°C, the tensile strength increases to 498 MPa, the deformation limit up to 420 MPa, and the relative elongation up to 9%. Further deformation leads to coarsening of the grain of the copper matrix to 1 μm .

The higher deposition temperature of the CDRM in all cases reduces the strength and increases the plasticity of the materials. For example, in Fig. 4, b shows the mechanical properties of Cu–Mo obtained at substrate temperature of 900°C. The strength increases with the concentration of molybdenum up to 25 wt.%, then remains almost unchanged up to 50 wt.%. The beginning of the degradation of mechanical properties is observed when the concentration of mo-

lybdenum is more than 15 wt.%. The plasticity of this material initially decreases at a molybdenum concentration of 1 wt.% and tends to decrease further with an increase in the concentration of reinforcing particles.

The depth of vacuum, the purity of the initial materials, and the roughness of the substrate surface have a strong influence on the mechanical properties of the CDRM.

The possibility to supply oxygen or nitrogen at the deposition process allows creating the oxides and nitrides, which strengthens the matrix and improves mechanical properties, but reduces ductility, electrical conductivity and thermal conductivity.

Many CDRM defects (microdroplets, non-metallic inclusions) depend on the purity of the evaporated components. The best options are metals and alloys obtained after electron-beam smelting and refining. All the electron-beam treated compositions contain much less fusible additives, oxygen, nitrogen and hydrogen compared to standard commercially pure metals and alloys.

As the evaporation rate increases, the possibility of removing additives from the evaporation bath is high. After electron-beam purified of metals and alloys, the deposition rate of pure metal and alloys is in the range 3–60 $\mu\text{m}/\text{min}$, and, for the dispersion-reinforced materials, it is of 0.5–10 μm .

The better surface roughness of the substrate improves the mechanical properties of the CDRM. It is experimentally proved that the surface roughness of the substrate should be $R_a = 0.63\text{--}1.2$.

3. CONCLUSION

It has been experimentally confirmed that the dispersion-reinforced condensed materials obtained from the vapour phase have excellent mechanical properties. These properties depend on the type of metal matrix, types of dispersed inclusions, substrate temperature, interphase interaction at the interface between the matrix and reinforced particles, substrate roughness, and evaporation rate.

By evaluating the interaction of the matrix and dispersed particles at the interface and using high-speed evaporation, it is easy to develop the new CDRM materials with predefined properties.

REFERENCES

1. I. V. Zuev, *Obrabotka Materialov Kontsentrirrovannymi Potokami Ehnergii* [Materials Processing by Dense Energy Torrents] (Moscow: MEI: 1998) (in Russian).
2. B. A. Movchan and I. S. Malashchenko, *Zharostoikie Pokrytiya, Osazhdenyye v Vakuume* [Heat-Resistant Coatings Deposited in Vacuum] (Kiev:

- Naukova Dumka: 1983) (in Russian).
3. B. A. Movchan, *Suchasne Materialoznavstvo XXI st.* [Modern Materials Science in the 21st Century] (Ed. I. K. Pokhodnya) (Kyiv: Naukova Dumka: 1998), p. 318 (in Ukrainian).
 4. A. V. Demchishin, *Struktura i Svoistva Metallicheskih i Nemetallicheskikh Plotnykh Vakuurnykh Kondensatov i Nauchnyy Podkhod k Ikh Polucheniyu* [Structure and Properties of Metallic and Nonmetallic Thick Vacuum Condensates and Scientific Approach towards Obtaining Them] (Thesis of Diss. for Dr. Tech. Sci.) (Kiev: E. O. Paton Electric Welding Institute: 1981) (in Russian).
 5. N. I. Grechanyuk, *Novyye Konstruktsionnyye Materialy, Poluchennyye v Vakuume iz Parovoi Fazy dlya Novykh Tekhnicheskikh Detaley* [New Construction Materials Obtained in a Vacuum from the Vapour Phase for New Technical Parts] (Thesis of Diss. for Dr. Tech. Sci.) (Kiev: E. O. Paton Electric Welding Institute: 1988) (in Russian).
 6. N. I. Grechanyuk, V. A. Osokin, P. P. Grechanyuk, R. V. Kucherenko, M. E. Golovkova, and G. E. Kopylova, *Modern Electrometallurgy*, 2: 9 (2006) (in Russian).
 7. Yu. V. Naidich, *Kontaktnyye Yavleniya v Metallicheskih Rasplavakh* [Contact Phenomena in Metal Melts] (Kiev: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).
 8. G. V. Samsonov and A. P. Ehpik, *Tugoplavkie Pokrytiya* [Refractory Coatings] (Moscow: Metallurgiya: 1973) (in Russian).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Ff, 62.20.Qp, 81.15.-z, 81.40.Ef, 81.65.Kn, 81.65.Lp

Зміцнення трубопресового інструмента для виробництва корозійностійких труб шляхом нанесення зносостійких нанопокриттів

Л. С. Кривчик^{1,3}, Т. С. Хохлова¹, В. Л. Пінчук³, Л. М. Дейнеко¹,
В. О. Столбовий²

¹Український державний університет науки і технологій,
просп. Гагаріна, 4,
49600 Дніпро, Україна

²Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій,
ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України,
вул. Академічна, 1,
61108 Харків, Україна

³ВСП «Нікопольський фаховий коледж
Українського державного університету науки і технологій»,
просп. Трубників, 18,
53210 Нікополь, Україна

Під час виробництва труб із корозійностійких криць на трубопркатних установках актуальною проблемою є низька стійкість трубного інструмента. Тому створення високопродуктивних і стійких в експлуатації інструментів пов'язане, у першу чергу, з одержанням й обробленням таких матеріалів, які могли б протистояти жорстким умовам роботи. В роботі запропоновано технологію термозміцнення трубного інструмента (матричних кілець складних матриць) для пресування корозійностійких труб на горизонтальних трубопрофільних пресах з криць 4Х5МФ1С і 5Х3ВЗМФС, яка передбачає проведення після загартування з відпуском комбінованого оброблення шляхом проведення йонного азотування в газовій плазмі двоступеневого вакуумно-дугового розряду (ДВДР) з подальшим нанесенням в єдиному технологічному циклі зносостійких одно- та багат шарових нанопокриттів на модернізованій установці типу «Булат-6» в ННЦ «ХФТІ». Завдяки запропонованій технології підвищуються міцність, зносостійкість, а також твердість (значення мікротвердості на поверхні нанопокриття — 23000–25000 МПа). Проведено широкий комплекс досліджень структури основного металу і покриття та промислові випробування інструмента. Показано, що проведення комбінованого оброблення матричних кілець після термозміцнення інструмента (йонного азотування в плазмі ДВДР з одноча-

сним нанесенням зносостійких нанопокриттів) значно (на 30–40%) збільшує експлуатаційні властивості інструмента та термін його експлуатації, а також якість його поверхні, що значно поліпшує внутрішню поверхню корозійностійких труб.

In the production of pipes made of corrosion-resistant steels on pipe rolling plants, the current problem is the low stability of the pipe tool. Therefore, the creation of high-performance and durable tools is associated primarily with the production and processing of materials that could withstand harsh working conditions. The technology of heat hardening of a pipe tool (matrix rings of complex matrices) for pressing of corrosion-resistant pipes on horizontal pipe-profile presses made of steels X40CrMoV5-1-1 and 30WCrV17-2 is offered, which provides carrying out, after hardening with tempering of combined processing, wear-resistant single- and multilayer nanocoatings at the 'Bulat-6' installation of the plasma technology laboratory of NSC 'KhIPT'. As a result of the proposed technology, strength, wear resistance, and hardness increase (the value of microhardness on the surface of the nanocoating is of 23000–25000 MPa). A wide range of studies of the structure of the base metal and coating and industrial testing of the tool are carried out. As shown, the combined treatment of matrix rings after heat hardening of the tool (ion nitriding in the plasma of two-stage vacuum-arc discharge with simultaneous application of wear-resistant coatings) increases significantly the performance of the tool and its service life, as well as its surface quality, which significantly increases the quality of the inner surface of corrosion-resistant pipes.

Ключові слова: пресування, інструмент, твердість, легування, покриття, матричне кільце, азотування, вакуумно-дугові покриття, наноструктура, мікротвердість.

Key words: pressing, tool, hardness, alloying, coating, matrix ring, nitriding, vacuum-arc coatings, nanostructure, microhardness.

(Отримано 6 грудня 2021 р.; після доопрацювання — 13 травня 2022 р.)

1. ВСТУП

Виробництво труб є найбільшою галуззю промисловості України.

Корозійностійкі труби мають попит у різних областях і сферах: машинобудуванні, атомній енергетиці, ракетобудуванні та нафтохімічному комплексі, в компаніях енергетичної промисловості та металургійного виробництва, в хімічній промисловості, інших галузях промисловості. Також труби цієї категорії активно використовуються і в харчовій промисловості не тільки у вигляді трубопроводів, але і як баки, ємності. Корозійностійкі труби мають попит і у фармацевтичній промисловості, і все частіше їх використовують в архітектурі та дизайні (труби можна застосовувати як будівельний і обробний матеріал для зведення різного

роду споруд і об'єктів). Широко використовуються труби цієї категорії в системах комунального господарства (холодного та гарячого водопостачання, оскільки корозійностійка криця не спричиняє негативну дію на якість води, в системах опалення) [1]. Труби з корозійностійкої криці є основними елементами для виробництва всілякого технічного устаткування. Їх використовують для зовнішніх трубопровідних конструкцій, для прокладки усередині приміщень [2].

Таке зонайширше застосування достатньо легко пояснити, оскільки корозійностійкі труби мають безліч найбільш цінних і основних експлуатаційних характеристик.

Для виробництва корозійностійких труб пресуванням і вальцюванням потрібна велика кількість трубного інструмента, вартість якого становить до 25% від вартості переробки всього трубопрокатного цеху.

Правильний вибір матеріалів, параметрів зміцнювальних технологій трубного інструмента визначає якість процесів вальцювання та пресування труб з високолегованих марок криць для відповідальних галузей промисловості України [3].

Широке поширення одержав процес виробництва крицевих труб методом пресування на гідравлічних пресах. Спосіб гарячого пресування дає змогу виготовляти труби із усіх криць і стопів, які важко деформуються.

Особливістю виробництва труб пресуванням з корозійностійких і високолегованих криць є низька стійкість пресового інструмента (табл. 1).

Процес пресування труб полягає у вичавлюванні металу через кільцевий зазор, утворений матрицею й оправкою (рис. 1) [3].

Закладена в контейнер заготовка під дією преса-штемпеля переміщається, і метал вичавлюється в замкнений кільцевий зазор, утворений матрицею та голкою (оправкою).

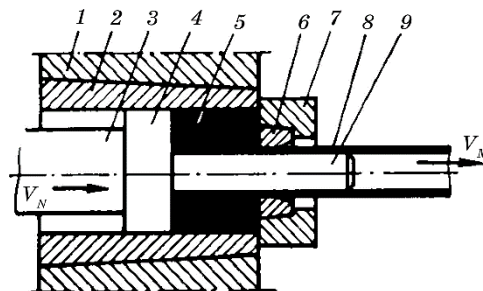
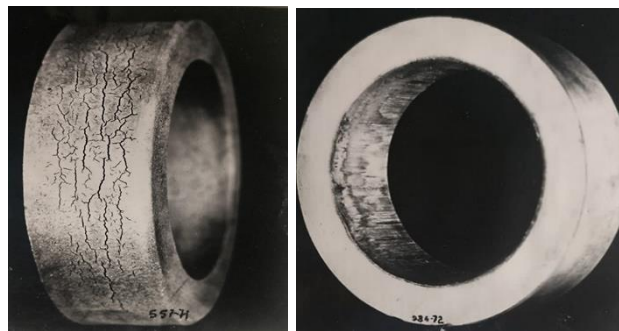
Пресування найбільш доцільне під час виробництва труб з високолегованих, низькопластичних криць і стопів, виробів біметалевих і зі складною конфігурацією перетину.

Матриця є найбільш важливим інструментом, в якому змінюється форма заготовки; тому вона — найбільш зношена частина пресового інструмента. Основні причини руйнування матриць: втрата форми та розмірів каналу, крихке руйнування та тріщини розпаду [1].

Динамічне навантаження матриць забезпечує появу тріщин у місці концентрації напружень і температурних градієнтів, а також наступні крихкі руйнування. В результаті дії температурних і структурних напружень на робочих поверхнях матриць з'являються сітки тріщин розпаду, які поступово розширюються та заповнюються пресованим металом, що в подальшому призво-

ТАБЛИЦЯ 1. Стійкість пресового інструмента [3].¹

Інструмент	Стійкість для труб із		
	вуглецевих криць	неіржавійних криць	стопів і високолегованих криць
Матричні кільця і вставки	300–500	до 5–7	до 5
Трубні оправки (голки)	300–500	50–80	20–50
Внутрішні втулки-контейнери	2000–3000	400–600	до 300
Штемпельні головки	5000– 10000	2500–5000	1000–2000

Рис. 1. Схема пресування труби.²Рис. 2. Дефекти матричних кілець.³

дить до руйнування матриць (рис. 2).

Якість труб, одержаних пресуванням, визначається значною мірою стійкістю інструмента.

Робочий інструмент працює в умовах високих температур, інтенсивних швидкостей ковзання та значного питомого тиску, що

зумовлює необхідність використання високолегованих теплостійких інструментальних криць, які мають підвищену в'язкість і міцність [4].

Умови роботи пресового інструмента характеризуються значними тепловими та силовими навантаженнями на інструмент. При гарячому пресуванні температура нагріву заготовок з різних матеріалів становить від 400 до 1600°C, а робочі шари інструмента можуть нагріватися до 800°C і вище. Тиск на ґравюру матриць сягає 1000 МПа [5].

З урахуванням умов експлуатації до матеріалу ставляться такі вимоги: висока теплостійкість, в'язкість, висока розпалостійкість, зносостійкість, жаротривкість, висока теплопровідність [6].

Комплекс властивостей, якими має володіти пресовий інструмент, досягається використанням під час його виготовлення жароміцних криць аустенітного та мартенситного класів, легованих Хромом, Вольфрамом, Ніклем, Молібденом. Для виготовлення матричних кілець збірних матриць горизонтальних трубопрофільних пресів використовують удруге твердні криці 5ХЗВЗМФС і 4Х5МФ1С, які піддають термічному обробленню [7]. Таким чином, певний інтерес представляє розробка та коректування методів термічного оброблення та нанесення спеціальних нанопокриттів для підвищення зносостійкості інструмента.

2. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ І ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Під час експлуатації інструмента одним з основних видів руйнування є знос (зношування). Встановлено, що 85–90% інструмента, що використовується в процесах деформування, виходить з ладу в результаті зносу та тільки 10–15% з інших причин [8].

Знос — процес руйнування та відділення матеріалу з поверхні інструмента та (або) накопичення його залишкової деформації під час тертя, який проявляється у поступовій зміні розмірів і (або) форми інструмента (ГОСТ 23002-78).

Знос пов'язаний з ковзанням заготовки, яка деформується, по поверхні інструмента за наявності тертя між ними. Як показує практика, стиранню сприяють нормальні та дотичні напруження, що діють спільно або роздільно. За зносу поверхня інструмента набуває нерегулярного поглиблення, що переходить у наступній стадії в сітку тріщин. Дотичні напруження є причиною утворення канавок, що тягнуться вздовж напрямку течії деформованого металу [3].

Основним видом зміцнення трубного інструмента є використання термічного та хеміко-термічного оброблень. За допомогою хеміко-термічного оброблення (ХТО) можна підвищити поверхневу твердість, зносостійкість, втомну міцність, корозійну стійкість, жужелицетривкість деформувального інструмента. Найчас-

тіше використовуються такі процеси ХТО: цементация, нітроцементация, азотування, борування, ціянування, оксидування та дифузійне хромування [9].

Азотування застосовується для підвищення зносостійкості пресового інструмента, штамів об'ємного штампування холодно-го та гарячого деформувань після повного виготовлення. Азотування підвищує твердість, а також сприяє утворенню на поверхні залишкових стискальних напружень. Азотована поверхня зберігає свою твердість після нагрівання до $500\text{--}550^\circ\text{C}$. Достатньо ефективним є йонне азотування, за якого нагрів деталі відбувається за рахунок бомбардування його поверхні йонами, пришвидшеними в області катодного падіння потенціалу потужного струмового жеврійного розряду або дугового розряду [10]. Йонне азотування (в порівнянні з пічним) має наступні переваги: пришвидшує дифузійні процеси на порядок, уможлиблює одержати дифузійний шар регульованого складу та будови, характеризується незначними деформаціями виробів і високим класом чистоти поверхні, дає змогу азотувати корозійностійкі жароміцні та мартенситостаріючі криці без додаткового депасивувального оброблення, значно скорочує загальний час процесу за рахунок зменшення часу нагрівання й охолодження садки, має велику економічність, підвищує коефіцієнт використання електроенергії, скорочує витрату насичувальних газів, нетоксичне та відповідає вимогам щодо захисту навколишнього середовища [11].

Одним з перспективних напрямів підвищення стійкості інструмента є його зміцнення зносостійкими нанопокриттями. Нанесення наноструктурних покриттів проводиться вакуумно-дуговим методом осадження нітридів металів на установках «Булат», а також методом осадження з газової фази на установці «Пуск». Методом конденсації з йонним бомбардуванням наносяться різні за складом покриття. Найбільшого поширення набули покриття з нітриду та карбіду Титану; рідше застосовуються покриття з нітриду та карбіду Молібдену, Цирконію, Ванадію, Ніобію та ін. Методом конденсації з йонним бомбардуванням не можна зміцнювати внутрішні, приховані поверхні. Слід зазначити також високу початкову вартість устаткування та складність його експлуатації [12].

Методом осадження з газової фази наносяться покриття з карбідів Хрому, Титану, Ніобію, Ванадію, Цирконію. Після покриття крицевий інструмент піддається зміцнювальному термообробленню. Метод відрізняється простотою та невисокою вартістю пристроїв, які застосовуються [13].

У поліпшенні експлуатаційних властивостей високонавантажених деталей і вузлів тертя прокатного та трубопрокатного обладнання не знайшли широкого застосування зносостійкі пок-

риття. Тому проблема використання зносостійких покриттів для зміцнення трубного інструмента є недостатньо вивченою, хоча і має широкі перспективи використання та значні переваги [14].

Пошук раціональних шляхів зміцнення та підвищення трибо-технічних характеристик трубного інструмента являє собою актуальну задачу у виробництві труб з високолегованих криць [3].

Для вирішення цієї задачі в даній роботі проведено реальні дослідження та випробування на чинних підприємствах, розроблено параметри сучасних зміцнювальних технологій і запропоновано методи оптимізації режимів термічного та хеміко-термічного оброблень, нанесення зносостійких нанопокриттів.

Традиційна технологія термозміцнення інструмента з штампових криць являє собою загартування з наступним відпуском. Загартування проводиться для розчинення значної частини карбідів і одержання високолегованого мартенситу. Тому температури загартування є підвищеними й обмежуються лише необхідністю зберегти дрібне зерно та достатню в'язкість [6].

Наступний відпуск викликає додаткове зміцнення внаслідок дисперсійного твердіння. Для підвищення в'язкості його виконують найчастіше за більш високих температур на більш низьку твердість у 45–52 HRC і трооститну структуру (рис. 3).

Нагрівання до 1080–1100°C створює достатньо повне насичення аустеніту (мартенситу) та високі міцнісні властивості. Більше нагрівання не потрібне; воно вже мало поліпшує теплостійкість, але викликає значний ріст зерна в крицях і сильно погіршує в'язкість, пластичність і розпалостійкість. У загартуванні важливим завданням є захист від знеуглецювання; оскільки темпе-

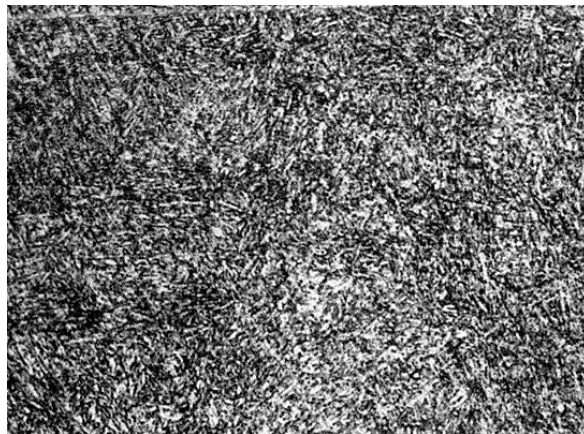


Рис. 3. Мікроструктура криці 4X5МФ1С після загартування від 1070°C, відпущеної за 550–570°C (1 відпуск), 530–550°C (2 відпуск) (троостит відпуску), $\times 500$.⁴

ратури загартування є високими, обов'язковим є застосування заходів захисту (найдоцільніше нагрівання — в соляних ваннах).

Після загартування дані криці рекомендується поостуджувати на повітрі до $950\text{--}900^\circ\text{C}$, а потім охолоджувати в маслі або полімерних загартувальних середовищах задля можливості регулювання процесу загартування.

Операцію відпуску виконують негайно після загартування з метою запобігання тріщин. Як правило, відпуск роблять на твердість у $45\text{--}52\text{ HRC}$. Оскільки під час нагрівання для відпуску в структурі зберігається багато аустеніту, доцільне проведення дворазового відпуску. Температура другого відпуску може бути на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ нижче, а його тривалість на $20\text{--}25\%$ менше, ніж для першого відпуску. Охолодження після відпуску проводиться на повітрі [5].

Графік термічного оброблення пресового інструмента з використанням йонного азотування показано на рис. 4.

Дослідження показали, що відмінною рисою мікроструктури азотованого шару після йонно-плазмового азотування є наявність

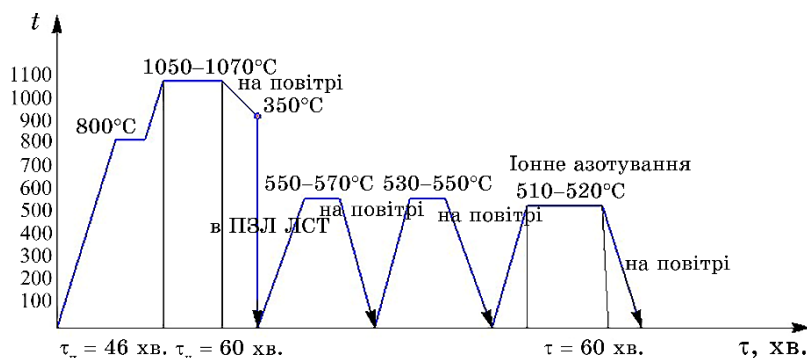


Рис. 4. Графік термічного оброблення матричного кільця з криці 4X5MФ1С з використанням йонного азотування.⁵

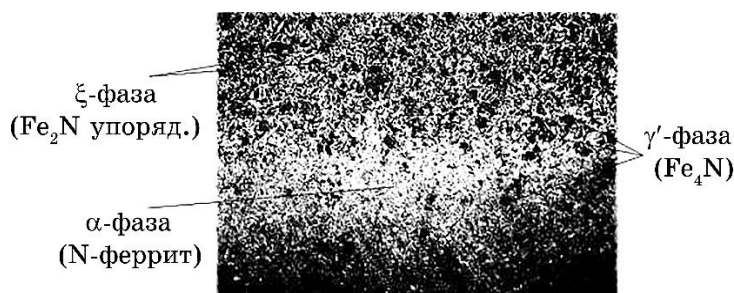


Рис. 5. Мікроструктура азотованого шару криці 4X5MФ1С після азотування, $\times 400$.⁶

дуже міцної дрібнодисперсної ε -фази. Завдяки наявності в шарі цієї фази поверхнева твердість деталей, що азотуються, вище майже на 160–180 *HV*, ніж за газового азотування.

Після проведення азотування азотований шар на поверхні складається з нітридної зони Fe_{2-3}N (ε -фаза) та Fe_4N (γ' -фаза) і підшару азотистого фериту (α -фаза), в якому під час охолодження виділяються нітриди Хрому, Молібдену, Алюмінію (рис. 5).

Нанесення керамічних нанопокриттів на попередньо азотовані криці є типовим прикладом комбінованого оброблення виробів.

Вакуумно-дуговий розряд використовується в промислових технологіях модифікування поверхні для одержання унікальних характеристик осаджених покриттів. Розряд у парах матеріалу катоди (метал, стоп, кремній, графіт та ін.) створює потоки плазми з початковою енергією йонів у десятки та сотні (для тяжко-топких металів) електрон-вольтів. В потоках плазми також містяться краплі розтопленого матеріалу катоди [15].

З катодних плям, в яких густина струму складає близько 10^6 А/см² і температура — до 5000°C, випускаються потоки плазми з частинок матеріалу катоди зі ступенем йонізації їх, яка сягає 100%, а за допомогою магнетних полів можна керувати напрямком і густиною цих потоків [16].

Кількість йонів, кратність їхнього заряду й енергія мають тенденцію до збільшення з ростом температури топлення матеріалу катоди. При осадженні у високому вакуумі на підкладинці утворюється шар матеріалу, товщина якого пропорційна часу та густині плазмового потоку.

Під час напуску у вакуумну камеру газів (азоту, кисню, сірководню, вуглецевмісних газів тощо) на підкладинці синтезуються плівки, що складаються із сполук цих газів із матеріалами, які випаровуються. Регулюванням енергії йонів зміною нег'ативного потенціалу на підкладинці можна управляти властивостями покриттів, забезпечуючи необхідні фізико-механічні, антикорозійні й інші характеристики [10].

Високий ступінь йонізації плазми дає можливість проводити очищення поверхні підкладинки у високому вакуумі її розпорошенням йонами випарного матеріалу і, тим самим, забезпечувати дифузійний зв'язок із покриттям і, отже, високу адгезію.

Особливістю наноструктурних покриттів є значне збільшення поверхневої твердості та зносостійкості інструмента. Найбільш універсальною характеристикою механічних властивостей покриттів є їхня твердість. На рисунку 6 показано дані стосовно твердості (*H*) і модуля пружності (*E*) багат шарових покриттів TiN/ZrN в залежності від кількості шарів (нанесених за один і той же проміжок часу) [10].

Збільшення кількості шарів у покритті приводить до збіль-

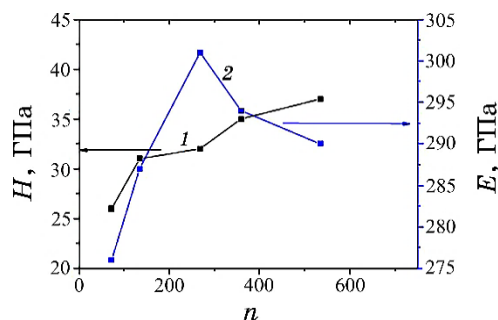


Рис. 6. Графік залежності твердості (1) та модуля пружності (2) від числа шарів у покриттях ZrN/TiN, осаджених за -200 В .⁷

шення міцності та твердості інструмента, оскільки міжшарові межі перешкоджають зсуву дислокацій і понижують пластичну деформацію.

3. МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою дослідження є удосконалення методів зміцнення основного трубопресового інструмента — матричних кілець складних матриць горизонтальних трубопрофільних пресів для пресування важкодеформівних корозійностійких труб з метою підвищення їхньої стійкості за експлуатації в порівнянні з традиційними засобами зміцнення — термічним та хеміко-термічним обробленнями.

4. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для виготовлення основного трубопресового інструмента (матричних кілець збірних матриць горизонтальних трубопрофільних пресів) найчастіше використовують удруге твердні напівтеплостійкі криці мартенситного класу 4X5MΦ1C і 5X3B3MΦC, які піддають термічному обробленню (загартуванню з відпуском). З метою зміцнення інструмента в роботі запропоновано після загартування з відпуском виконати йонне азотування у плазмі двоступеневого вакуумно-дугового розряду (ДВДР) із нанесенням зносостійких одно- та двошарових нанопокриттів.

Хемічний склад криць наведено в табл. 2 і 3.

Характерною рисою криць 4X5MΦ1C і 5X3B3MΦC є комплексне легування та схильність до дисперсійного твердіння. Високий рівень легування сприятливо впливає на міцність, прогартуваність, теплостійкість криць та дає можливість використовувати її для інструментів, що розігріваються в процесі роботи до 600°C .

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад криці 4Х5МФ1С, мас.% (ГОСТ 5950-73) [4].⁸

C	Si	Mn	Cr	V	Mo	Ni	Cu	S	P
0,32	0,90	0,20	4,50	0,30	1,20	не більше			
0,40	1,20	0,50	5,50	0,50	1,50	0,35	0,30	0,30	0,03

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічний склад криці 5Х3В3МФС, мас.% (ГОСТ 5950-73) [4].⁹

C	Si	W	Mn	Cr	V	Mo	Ni	Cu	S	P
0,45–0,55	0,8–1,1	2,8–3,3	0,15–0,45	2,5–3,5	0,3–0,5	1,2–1,5	не більше			
							0,35	0,30	0,03	0,03

Дисперсійне твердіння забезпечує гарні деформаційні властивості інструмента [6].

Комбіноване оброблення матричних кілець, що включає азотування з наступним осадженням керамічних покриттів в єдиному технологічному процесі, було проведено з використанням ДВДР у вакуумно-дугових установках типу «Булат» (ННЦ «ХФТІ») (рис. 7).

В роботі 3 (три) кільця з криці 5Х3В3МФС діаметром у 73,5 мм і 71,5 мм і 2 (два) кільця з криці 4Х5МФ1С діаметром у 73,5 мм було піддано йонному азотуванню в плазмі двоступеневого дугового розряду в модифікованій установці «Булат-6» в ННЦ «ХФТІ» (м. Харків).

Кільця було виготовлено на ТОВ «Метінсервіс Груп» (м. Нікополь) і піддано зміцнювальному термічному обробленню (ступеневому загартуванню з 1080–1100°C та дворазовому відпуску за 550–570°C (1 відпуск) та 530–550°C (2 відпуск)).

Внаслідок низької стійкості матричних кілець (до 5–6 пресувань) запропоновано удосконалити технологію термозміцнення кілець — після загартування з відпуском виконано комбіноване оброблення, яке включає азотування з наступним осадженням керамічних нанопокриттів в єдиному технологічному процесі.

Схему модернізованої установки «Булат» показано на рис. 8. Камеру відкачували до $1 \cdot 10^{-3}$ Па, напускали в неї азот до тиску у 0,1–0,5 Па, включали випарник 2 та подавали на катоду випарника 4 позитивну напругу від джерела 7 (положення II перемикача 9); між

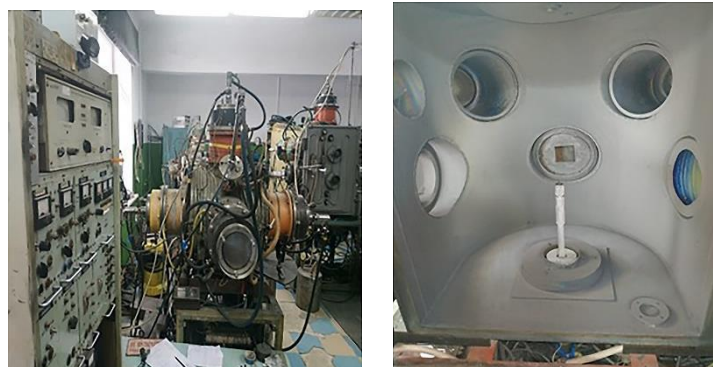


Рис. 7. Лабораторія плазмових технологій ННЦ «ХФТІ». ¹⁰

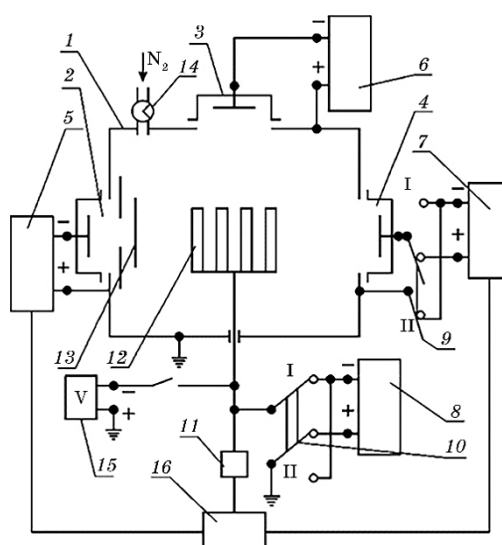


Рис. 8. Схема вакуумно-дугової установки для йонного азотування. ¹¹

корпусом вакуумної камери та катодою випарника 4, в даному випадку анодою, запалюється дуговий газовий розряд, який підтримується джерелом 7 (струм газового розряду — 200 А).

Матричні кільця (3 штуки) й експериментальні зразки з розмірами 20×20×3 мм попередньо промивали лужним розчином в ультразвуковій ванні, а потім нефрасом С2-80/120. Зразки завантажували в модернізовану установку типу «БУЛАТ-6». На інструменти подавали позитивну напругу перемикачем 10, регулюючи величину струму в джерелі 8 у межах декількох десятків амперів з метою підтримки температури інструментів на рівні

450–500°C. Електронне бомбардування забезпечувало нагрів і азотування інструментів. Азотування за позитивного потенціалу уможливило істотно зменшити ймовірність виникнення на інструментах мікродуг і уникнути йонного «розщавлення» їхньої поверхні. Після досягнення необхідної товщини азотованого шару ($\cong 30$ мкм) на інструмент подавали негативну напругу.

За триваючого азотування одночасно відбувалося очищення поверхні йонами Нітрогену [16].

Йонне очищення з активацією поверхні підкладинок проводилося пришвидшеними йонами Нітрогену в газовій плазмі дугового розряду за тиску азоту у 0,66 Па. Для створення газового розряду в робочому об'ємі камери необхідно включити випарник 2; тоді створюється газо-металева плазма, яка через екран 3 буде емітером електронів для газового розряду в об'ємі робочої камери 1 (рис. 8). З подачею на корпус вакуумно-дугового випарника 6 позитивного потенціалу перемикачем 8 від джерела живлення дуги в присутності азоту під тиском у 0,05–0,5 Па в робочому об'ємі камери виникає газовий дуговий розряд. З подачею на підкладинку 4, а отже, і на деталі високого негативного потенціалу –1000––1300 В відбувається її розігрів за рахунок бомбардування йонами Нітрогену до температури у 480–540°C, що забезпечує процеси азотування на поверхні зразків. Температура підкладинок надалі підтримується зміною величини негативного постійного потенціалу 9. Тривалість процесу азотування залежить від потрібної товщини шару та температури підкладинки; в даному випадку час азотування — 1 година [10].

Після процесу азотування (відразу на гарячий деталь) проводиться осадження наноструктурного покриття TiN в єдиному технологічному циклі. Струм дугового розряду на катоді Ti — 100 А. Віддаль від катода до деталей — 500 мм. Осадження покриттів здійснювалося за негативного потенціалу у –200 В (9) і безперервного обертання поворотного механізму. Час напорошення покриття — 90 хв. [16].

Нітриди Титану мають золотистий колір, відтінки якого змінюються в залежності від вмісту в них Нітрогену. Покриття, одержані за малих тисків азоту, мають ясно-жовтий колір. З підвищенням тиску їхній колір стає темно-жовтим з червонуватим відливом [11].

Матричні кільця (2 штуки) й експериментальні зразки з розмірами 20×20×3 мм попередньо промивали лужним розчином в ультразвуковій ванні, а потім нефрасом С2-80/120. Зразки завантажували в модернізовану установку типу «БУЛАТ-6». Вакуумну камеру 1 відкачували до тиску $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Йонне очищення з активацією поверхні підкладинок проводилося пришвидшеними йонами Нітрогену в газовій плазмі дугово-

го розряду за тиску $p_N = 0,66$ Па. Для створення газового розряду в робочому об'ємі камери необхідно включити випарник 2; тоді створюється газо-металева плазма, яка через екран 3 буде емітером електронів для газового розряду в об'ємі робочої камери 1. За подачі на корпус вакуумно-дугового випарника 7 позитивного потенціалу перемикачем 9 від джерела живлення дуги в присутності азоту під тиском у $0,05\text{--}0,5$ Па в робочому об'ємі камери виникає газовий дуговий розряд. З подачею на підкладинку 4, а отже, і на зразки 6 високого негативного потенціалу $-1000\text{--}-1300$ В відбувається її розігрів за рахунок бомбардування йонами Нітрогену до температури у $480\text{--}540^\circ\text{C}$, що забезпечує процеси азотування на поверхні зразків. Температура підкладинок надалі підтримується зміною величини негативного потенціалу 10. Тривалість процесу азотування була в 1 годину.

Після процесу азотування проводиться осадження багат шарових покриттів TiZrN/NbN. Струм дугового розряду на катоді TiZr = 100 А (8), струм дуги катоди Nb = 125 А (13). Віддаль від катод до зразків — 500 мм. Командоконтролером (11) регулюється тривалість нанесення кожного шару; зокрема, в даній роботі обертання здійснювалося безперервно. Осадження покриттів здійснювалося за негативного потенціалу у -270 В (10) під тиском азоту $p_N = 0,66$ Па.

Час осадження був в 1 годину, тобто в попередній проміжок часу відбувалось азотування на глибину у $50\text{--}60$ мкм за одну годину, а зверху наносилося наноструктурне вакуумно-дугове покриття TiZrN/NbN товщиною у $\approx 5\text{--}7$ мкм (1 година) (рис. 9). Мікроструктури зразків криці наведено на рис. 10.

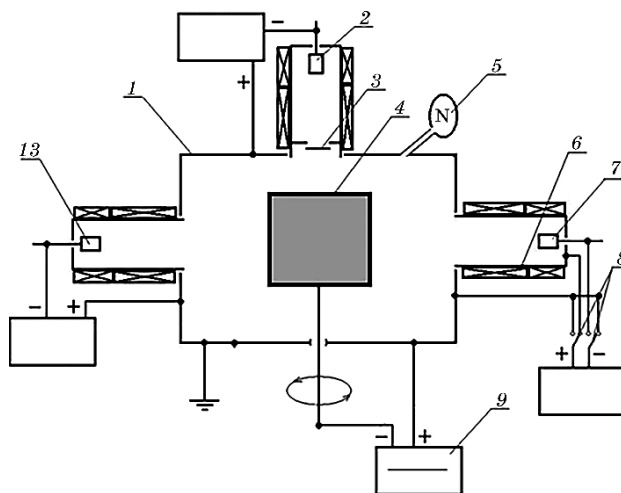


Рис. 9. Схема вакуумно-дугової установки для йонного азотування.¹²

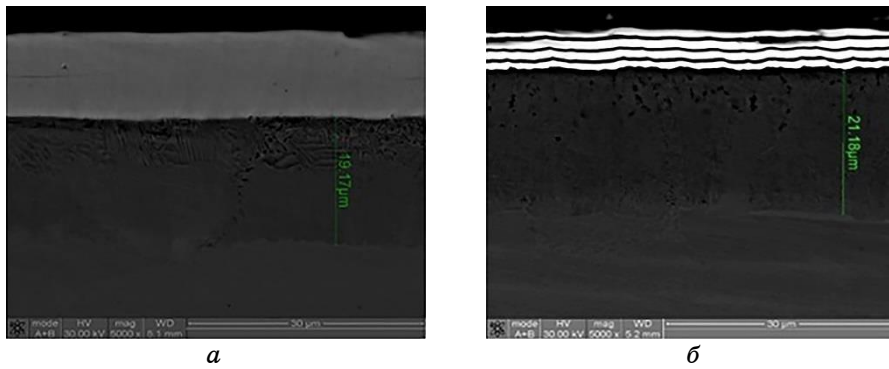


Рис. 10. Структури експериментальних зразків штампових криць після йонного азотування та нанесення одно- (а) і багатошарового (б) покриття за електронно-мікроскопічного дослідження.¹³



Рис. 11. Випробування трубопресового інструмента на ТОВ «ВО ОСКАР» (м. Дніпро).¹⁴

5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Випробування матричних кілець після зміцнювального оброблення та нанесення покриттів виконано на трубопрофільному пресі ТОВ «ВО ОСКАР» (м. Дніпро) (рис. 11).

Найбільш надійну оцінку результатів термічного та хеміко-термічного оброблень дають металографічні дослідження, які дають відомості про товщину та будову шару сполук і дифузійного шару. Зазвичай для металографічного дослідження шліфи щавили ніталом — 2–4% -спиртовим розчином азотної кислоти. Для судження про фазовий склад шару використовували методи кольорового й електролітичного щавлення в розчині їдкого натру. Також були проведені електронно-мікроскопічні дослідження ме-

талографічних шліфів (вихідні шліфи були порізані на тонкі зразки по 5 мм), приготовлені та вивчені на растровому електронному мікроскопі (РЕМ), висока роздільна здатність (до 60 Å) і виняткова глибина різкості якого роблять його майже незамінним для металографічних досліджень. Замір твердості поверхні зразків після ХТО був виконаний за допомогою мікротвердоміра типу ПМТ-3 під навантаженням у 100 гс $HV_{0,1}$ [14].

Результати заміру мікротвердості на приборі ПМТ-3 зразків криці 4Х5МФ1С після йонного азотування та нанесення покриття TiN наведено в табл. 4, а зміну твердості інструментальної криці після йонного азотування та нанесення покриття TiN в залежності від глибини визначення твердості — на рис. 12.

Як видно з графіка, проведення йонного азотування з одночасним нанесенням наноструктурних покриттів різко збільшує твердість і зносостійкість поверхневих шарів інструмента.

В роботі було проведено рентгеноструктурну аналізу досліджуваних зразків криці 4Х5МФ1С. Дифрактометричні дослідження проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 в кобальтовому CoK_{α} -випроміненні із застосуванням Fe-селективно поглинального фільтра.

Дифраговане випромінення реєструвалося сцинтиляційним детектором [17].

Для дослідження були взяті зразки криці 4Х5МФ1С зазначених розмірів після різних видів оброблення:

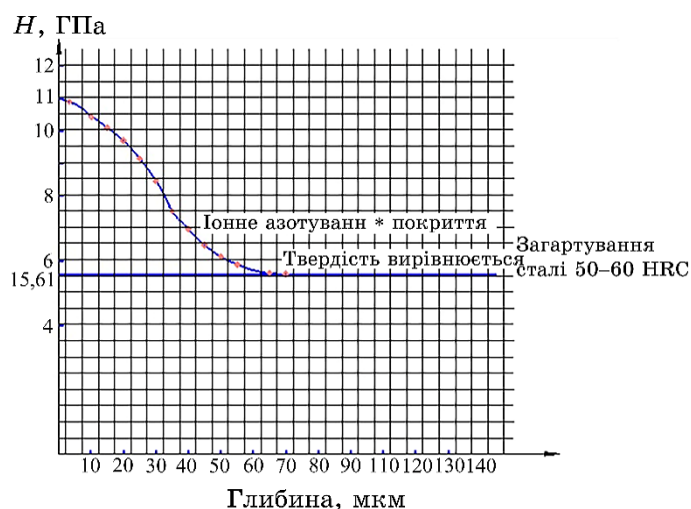


Рис. 12. Зміна твердості інструментальної криці після йонного азотування та нанесення зносостійкого покриття в залежності від глибини визначення твердості.¹⁵

ТАБЛИЦЯ 4. Результати заміру мікротвердості на приборі ПМТ-3 зразків сталі 4Х5МФ1С після йонного азотування та нанесення покриття TiN (значення мікротвердості на поверхні покриття — 23000–25000 МПа).²²

№ зразка	Зона	Діаметер відбитка	Середній діаметер відбитка, мкм	Навантаження, Г	Значення мікротвердості, МПа	Середнє значення мікротвердості, МПа	Середнє значення мікротвердості, Кг/мм ²
1	30	12	12,87	100	11200		
2	30	13	13,45	100	11400		
3	30	12	12,78	100	11600		
4	30	12	12,184	100	11340	11350	1135
5	50	13	13,024	100	10560		
6	50	14	14,872	100	10500		
7	50	14	14,332	100	10340		
8	50	14	14,64	100	10350	10350	1035
9	150	15	15,096	100	8790		
10	150	15	15,764	100	8700		
11	150	15	15,764	100	8600		
12	150	15	15,182	100	8400	8500	850
13	250	16	16,96	100	7344		
14	250	16	16,96	100	7344		
15	250	16	16,86	100	7348		
16	250	16	16,717	100	7365	7300	730
17	центр	18	18,196	100	5983		
18	центр	18	18,712	100	5664		
19	центр	19	19,176	100	5519		
20	центр	20	20,196	100	4994	5040	504

1. 4Х5МФ1С; йонне азотування; центр; 20,5×11,5×7,3 мм;
2. 4Х5МФ1С; йонне азотування; поверхня; 22×13×8 мм;
3. криця 4Х5МФ1С в початковому стані до азотування;
4. криця 4Х5МФ1С йонне азотування + покриття TiN; поверхня; 22×13×8 мм;
5. криця 4Х5МФ1С йонне азотування + покриття ZrN/TiN; поверхня; 22×13×8 мм.

Дифрактограми зразків наведено на рис. 13–16; результати розрахунків зведено в табл. 5.

№ 1. Після йонного азотування криці 4Х5МФ1С у зразку (центр, рис. 12) виявлено 2 фази: ферит α -Fe і аустеніт γ -Fe. У порівнянні з вихідним станом (зразок № 3) після азотування в зразку з'явився аустеніт. Відомо, що Нітроген є стабілізатором аустеніту. Крім того, гранична розчинність Нітрогену в фериті α -Fe становить всього 0,4 ат.%; гранична розчинність Нітрогену в аустеніті γ -Fe значно більше — 10,5 ат.%. Тобто виявлений аустеніт відноситься до азотованого шару (Нітроген розчинився в аустеніті).

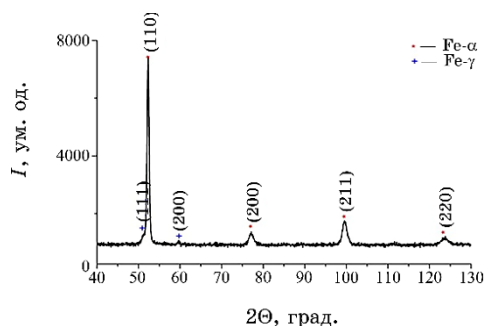


Рис. 13. Дифрактограма зразка № 1.¹⁶

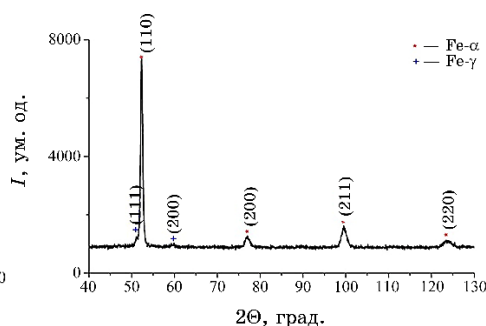


Рис. 14. Дифрактограма зразка № 2.¹⁷

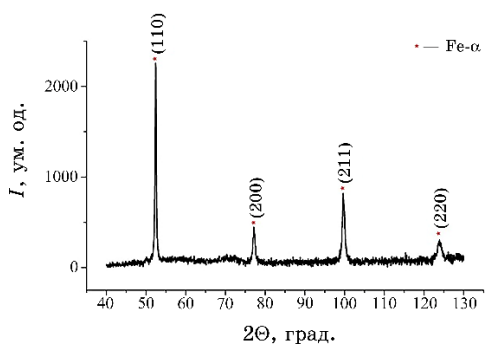


Рис. 15. Дифрактограма зразка № 3.¹⁸

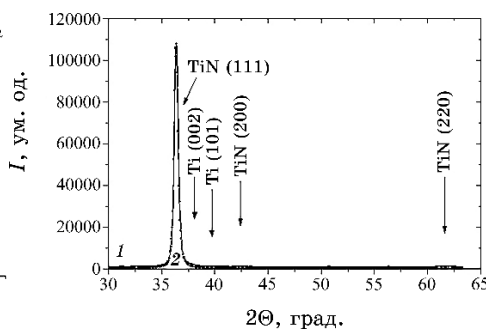


Рис. 16. Дифрактограма зразка № 4.¹⁹

ТАБЛИЦЯ 5. Фазовий склад досліджених зразків.²⁰

№ зразка	Фаза	Вміст, ваг. %	Параметер ґратниці a , Å
1	α -Fe	96,4	2,868
	γ -Fe	3,6	3,595
2	α -Fe	97,6	2,868
	γ -Fe	2,4	3,595
3	α -Fe	100	2,869

тній ґратниці без утворення нітридів). Параметер ґратниці аустеніту становить $a = 3,595$ Å. Параметер ґратниці фериту відповідає вихідному стану (в межах похибки мірювання).

№ 2. Після йонного азотування криці 4Х5МФ1С в зразку (поверхня, рис. 13) також виявлено 2 фази: ферит α -Fe і аустеніт γ -Fe. Параметер ґратниці аустеніту становить $a = 3,595$ Å. Параметер ґратниці фериту дорівнює $a = 2,868$ Å. У порівнянні з центральною частиною (зразок № 1) в досліджуваному об'ємі цього зразка міститься трохи менше аустеніту (2,4 ваг. %).

№ 3. Зразок криці 4Х5МФ1С в початковому стані є однофазним (рис. 14), складається з фериту α -Fe з параметром ґратниці $a = 2,869$ Å.

Дифрактограму зразка після нанесення покриття TiN показано на рис. 16. У випадку збільшення потенціалу підкладинки (U_s) до -230 В тенденція щодо утворення двофазного покриття (фази TiN і α -Ti) зберігається (рис. 15). Зі збільшенням U_s розмір кристалітів зменшується, складаючи за $U_s = -230$ В величину 24–25 нм і 15 нм для TiN- і α -Ti-фаз відповідно. Рентгеноструктурні спектри багатошарових ZrN/TiN покриттів показано на рис. 17.

6. ВИСНОВКИ

1. У зв'язку з низькою стійкістю трубного інструмента (інструмента для гарячого пресування корозійностійких труб) виникла потреба в удосконаленні зміцнювальних технологій трубного інструмента, оптимізації режимів таких технологій, розробці нових методів зміцнення з використанням нових матеріалів, покриттів і нанотехнологій.

2. Проведення комбінованого оброблення матричних кілець, яка включає азотування з наступним осадженням керамічних покриттів в єдиному технологічному процесі з використанням ДВДР у вакуумно-дугових установках типу «Булат» (ННЦ «ХФТІ») значно підвищує стійкість інструмента внаслідок високих показників поверхневої твердості. Якщо стійкість матричних кілець з криці 5ХЗВЗМФС (ДИ-23) після звичайного термозміцнення

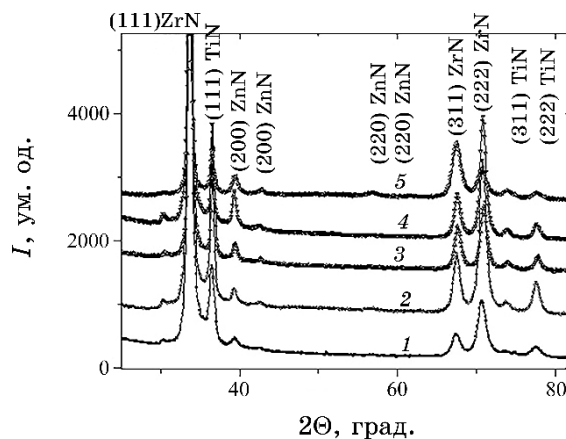


Рис. 17. Рентгеноструктурні спектри багатошарових покриттів ZrN/TiN.²¹

складає 4–6 пресувань, то кільця з більш економнолегованої безвольфрамової криці 4Х5МФ1С, додатково піддані хеміко-термічному обробленню (йонному азотуванню в плазмі ДВДР) і подальшим нанесенням нанопокриттів показали стійкість у 12–13 пресувань внаслідок більш високої твердості, теплостійкості, утворення особливої структури на поверхні.

3. Проведення хеміко-термічного оброблення після загартування з відпуском інструментальної криці 4Х5МФ1С (йонного азотування в плазмі ДВДР), а також нанесення зносостійких нанопокриттів TiN, TiZrN, NbN, TiZrN/NbN, TiN/CrN на робочі поверхні інструмента значно (на 30–40%) підвищує експлуатаційні властивості інструмента та термін його експлуатації, а також якість його поверхні, що значно підвищує якість внутрішньої поверхні корозійностійких труб.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Р. Каргин, Б. В. Каргин, *Теория и технология прессования, прокатки и волочения* (Самара: СГАУ: 2014).
2. В. З. Куцова, *Леговані сталі та сплави з особливими властивостями* (Дніпропетровськ: НМетАУ: 2008).
3. В. Н. Шерба, Л. Х. Райтбарг, *Технология прессования металлов* (Москва: Металлургия: 1995).
4. Ф. В. Мохорт, *Термічна обробка металів* (Київ: Либідь: 2002).
5. Е. Я. Лезинская, К. М. Бильдин и др., *Сборник лекций по технологии производства нержавеющей труб* (Никополь: Сентравис: 2019).
6. В. И. Большаков, И. Е. Долженков, А. В. Зайцев, *Оборудование термических цехов, технологии термической и комбинированной обработки металлопродукции* (Днепропетровск: РИА Днепр-VAL: 2010).

7. Ю. М. Таран, Є. П. Калінушкін, В. З. Куцова та ін. *Металознавство і термічна обробка металів і сплавів із застосуванням комп'ютерних технологій навчання: Підручник* (Дніпропетровськ: Дніпрокнига: 2002), ч. 2.
8. В. А. Александров, К. В. Богданов, *Упрочняющие технологии и покрытия*, 5: 14 (2005).
9. А. А. Андреев, С. Н. Григорьев, *Станки и инструмент*, 2: 19 (2006).
10. А. А. Андреев, Л. П. Саблев, В. М. Шулаев, С. Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые устройства и покрытия* (Харьков: ННЦ «ХФТИ»: 2005).
11. И. И. Аксёнов, А. А. Андреев, В. Г. Брень и др., *Украинский физический журнал*, 24, № 4: 515 (1979).
12. С. А. Герасимов, А. В. Жихарев, Е. В. Березина и др., *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1: 13 (2004).
13. Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов, *Химико-термическая обработка металлов* (Москва: Металлургия: 1985).
14. Ю. М. Лахтин, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 7: 14 (1995).
15. Н. С. Ломино, В. Д. Овчаренко, Г. Н. Полякова, А. А. Андреев, В. М. Шулаев, *Сб. докл. 3-й Межд. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов»* (Харьков: ННЦ «ХФТИ»: 2002).
16. В. А. Александров, *Упрочняющие технологии и покрытия*, 5: 14 (2005).
17. В. А. Лиопо, В. В. Война, *Рентгеновская дифрактометрия: Учебное пособие* (Гродно: ГрГУ им. Я. Купалы: 2003).

REFERENCES

1. V. R. Kargin and B. V. Kargin, *Theory and Technology of Pressing, Rolling and Drawing* (Samara: SSAU: 2014) (in Russian).
2. V. Z. Kutsova, *Legovani Stali ta Splavy z Osoblyvymy Vlastyvostyamy* (Dnipropetrovsk: NMetAU: 2008) (in Ukrainian).
3. V. N. Sherba and L. Kh. Reitbarg, *Metal Pressing Technology* (Moscow: Metallurgiya: 1995) (in Russian).
4. A. V. Mokhort, *Thermal Processing of Metals* (Kyiv: Lybid': 2002) (in Ukrainian).
5. E. Ya. Lezinskaya, K. M. Bil'din et al., *Collection of Lectures on the Technology of Production of Stainless Pipes* (Nikopol: Sentravis: 2019) (in Russian).
6. V. I. Bolshakov, I. E. Dolzhenkov, and A. V. Zaitsev, *Equipment for Thermal Shops, Technologies for Thermal and Combined Processing of Metal Products* (Dnepropetrovsk: RIA Dnepr-VAL: 2010) (in Russian).
7. Yu. M. Taran, E. P. Kalinushkin, V. Z. Kutsova et al., *Metals Science and Thermal Processing of Metals and Alloys from the Study of Computer Technologies: Handbook* (Dnipropetrovsk: Dniproknyga: 2002), Pt. 2 (in Ukrainian).
8. V. A. Aleksandrov and K. V. Bogdanov, *Hardening Technologies and Coatings*, 5: 14 (2005) (in Russian).
9. A. A. Andreev and S. N. Grigoriev, *Machine Tools and Tools*, 2: 19 (2006) (in Russian).
10. A. A. Andreev, L. P. Sablev, V. M. Shulaev, and S. N. Grigoriev, *Vacuum-Arc Devices and Coatings* (Kharkiv: NSC 'KhIPT': 2005) (in Russian).
11. I. I. Aksyonov, A. A. Andreev, V. G. Bren et al., *Ukrainian Journal of*

- Physics*, **24**, No. 4: 515 (1979) (in Russian).
12. S. A. Gerasimov, A. V. Zhikharev, E. V. Berezina et al., *Metals Science and Heat Treatment of Metals*, **1**: 13 (2004) (in Russian).
 13. Yu. M. Lakhtin and B. N. Arzamasov, *Chemical–Thermal Treatment of Metals* (Moscow: Metallurgy: 1985) (in Russian).
 14. Yu. M. Lakhtin, *Metals Science and Heat Treatment of Metals*, **7**: 14 (1995) (in Russian).
 15. N. S. Lomino, V. D. Ovcharenko, G. N. Polyakova, A. A. Andreev, and V. M. Shulaev, *Collected Reports 3rd Int. Conf. ‘Equipment and Technologies for Heat Treatment of Metals and Alloys’* (Kharkov: NSC ‘KhIPT’: 2002) (in Russian).
 16. V. A. Aleksandrov, *Hardening Technologies and Coatings*, **5**: 14 (2005) (in Russian).
 17. V. A. Liopo and V. V. War, *X-Ray Diffractometry: Textbook* (Grodno: GrGU named after Ya. Kupala: 2003) (in Russian).

¹Ukrainian State University of Science and Technology,
4, Gagarin Ave.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine

²Institute of Solid State Physics, Materials Science and Technologies,
National Science Centre ‘Kharkiv Institute of Physics and Technology’, N.A.S. of Ukraine,
1, Akademichna Str.,
UA-61108 Kharkiv, Ukraine

³Separate Structural Unit ‘Nikopol Professional College
of the Ukrainian State University of Science and Technology’,
Trubnykiv Ave., 18,
UA-53210 Nikopol, Ukraine

¹ **TABLE 1.** Stability of the press tool.

² **Fig. 1.** Scheme of pipe pressing.

³ **Fig. 2.** Defects of matrix rings.

⁴ **Fig. 3.** Microstructure of steel X40CrMoV5-1-1 after hardening from 1070°C and tempered at 550–570°C (1 tempering), 530–550°C (2 tempering) (troostite of tempering), $\times 500$.

⁵ **Fig. 4.** Graph of heat treatment of matrix ring made of steel 4H5MF1S using the ion nitriding.

⁶ **Fig. 5.** Microstructure of nitrided steel layer X40CrMoV5-1-1 after nitriding, $\times 400$.

⁷ **Fig. 6.** Graph of the dependence of hardness (1) and modulus of elasticity (2) on the number of layers in the coatings ZrN/TiN deposited at –200 V.

⁸ **TABLE 2.** Chemical composition of steel X40CrMoV5-1-1, wt.% (GOST 5950-73).

⁹ **TABLE 3.** Chemical composition of steel 30WCrV17-2, wt.% (GOST 5950-73).

¹⁰ **Fig. 7.** Plasma Technology Laboratory of NSC ‘KhIPT’.

¹¹ **Fig. 8.** Scheme of vacuum-arc installation for the ion nitriding.

¹² **Fig. 9.** Scheme of vacuum-arc installation for the ion nitriding.

¹³ **Fig. 10.** Structures of experimental samples of stamped steels after ion nitriding and application of single- (a) and multilayer (б) coating in electron-microscopy study.

¹⁴ **Fig. 11.** Testing of pipe press tool at the ‘OSKAR LLC’ (Dnipro).

¹⁵ **Fig. 12.** Change in the hardness of tool steel after ion nitriding and wear-resistant coating depending on the depth of hardness determination.

¹⁶ **Fig. 13.** Diffractogram of sample No. 1.

¹⁷ **Fig. 14.** Diffractogram of sample No. 2.

¹⁸ **Fig. 15.** Diffractogram of sample No. 3.

¹⁹ **Fig. 16.** Diffractogram of sample No. 4.

²⁰ **TABLE 5.** Phase composition of the studied samples.

²¹ **Fig. 17.** X-ray diffraction spectra of multilayer ZrN/TiN coatings.

²² **TABLE 4.** The results of measurement (on the device PMT-3) of the microhardness of steel samples X40CrMoV5-1-1 after ionic nitriding and coating TiN (microhardness values on the coating surface are of 23000–25000 MPa).

PACS numbers: 61.48. De, 68.37. Hk, 78.30. Na, 81.05. U-, 81.07. De, 81.15. Gh, 81.16. Hc

Особливості утворення вуглецевих нанотрубок з продуктів повітряної конверсії метану методом хемічного осадження

О. І. Ховавко¹, А. А. Небесний¹, Д. С. Філоненко¹, М. Ю. Барабаш^{1,2,3},
Д. С. Леонов², О. М. Святенко¹

¹Інститут газу НАН України,
вул. Дегтярівська, 39,
03113 Київ, Україна

²Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

³Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

Метою роботи було з'ясування закономірностей формування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з продуктів повітряної конверсії метану. Методом хемічного осадження синтезовано вуглецеві наноматеріали різної морфології на металевих каталізаторах групи заліза. Термодинамічні розрахунки й емпіричні дослідження уможливили підібрати оптимальну температуру процесу, за якої цільовий продукт майже не містить шкідливу домішку — сажу. Відпрацьовувалась ідея послідовного оброблення металевого каталізатора в окиснювальній і відновній атмосферах. Одержані спектри комбінаційного розсіяння (КР) засвідчили дефектну природу одержаних матеріалів — ВНТ.

The goal of the work is to elucidate some regularities of carbon nanotube (CNT) formation from methane air-conversion products. Carbon nanomaterials of different morphology are synthesized by the method of chemical vapour deposition on metal catalysts of the iron group. Thermodynamic calculations and empirical studies allow choosing the optimal process temperature, at which the mould product contains almost no harmful impurities, namely, soot. The idea of sequential treatment of a metal catalyst in oxidizing and reducing atmospheres is practiced. Raman spectra show the defective nature of the obtained materials, i.e., CNT.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, оптична спектроскопія, електронна мікроскопія, хемічне осадження, каталізатор.

Key words: carbon nanotubes, optics spectroscopy, electron microscopy, chemical vapour deposition, catalyst.

(Отримано 20 травня 2022 р.)

1. ВСТУП

На даний час нановуглецеві матеріали різної природи завдяки унікальній комбінації електричних, механічних, термічних, оптичних та інших властивостей привертають пильну увагу дослідників і розробників нових пристроїв у різних областях науки та техніки. Зокрема, вони розглядаються як вихідні «будівельних блоків» для створення нових наноструктурованих матеріалів для функціональних елементів пристроїв електроніки та фотоніки. Матеріали додають поліпшені механічні, термічні та міжфазні властивості в області багатофазних полімерних композитів графен/вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [1].

Одержання оптимальних функціональних характеристик нановуглецевих матеріалів безпосередньо пов'язане з їхньою внутрішньою структурою, яка може значно змінюватися в залежності від умов створення їх і додаткового оброблення. Тому інформація про їхню структуру та вплив на неї різних методів діяння є важливою для цілеспрямованого створення матеріалів із заданими фізичними та механічними властивостями. Дані про вплив структури нановуглецевих матеріалів на їхні оптичні характеристики є ключовою для визначення умов одержання зразків з поліпшеними функціональними параметрами для створення елементів фотоніки.

Найчастіше для синтезу ВНТ з вуглеводнів використовують ацетилен, метан, етилен, пропілен, бензол та ін. Джерелом Карбону нами обрано продукти повітряної конверсії природнього газу із достатнім вмістом монооксиду Карбону (CO). Один атом Карбону на одну молекулу речовини забезпечує значний і важливий контроль за технологічними параметрами одержання вуглецевих матеріалів, а саме, за концентрацією прекурсору, швидкістю потоку, парціальним тиском, вибором температури, природою каталізатора тощо.

В даній роботі представлено результати одержання нановуглецевих матеріалів, що відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки, технологій і техніки в Україні.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Процес синтезу вуглецевих нанотрубок здійснювався з викорис-

танням в якості сировини одного з найдоступніших і найдешевших видів вуглеводневих газів — природного газу. Основним компонентом природного газу є метан, вміст якого може сягати 90% і більше. Зв'язок у молекулі CH_4 між атомами Карбону та Гідрогену відносно міцний; тому для розкладання метану навіть з використанням каталізатора потрібні підвищені температури, що створює передумови для утворення разом з нанотрубками сажистого вуглецю. З метою переведення Карбону в молекулі CH_4 у менш міцне сполучення природний газ попередньо конвертують, перетворюючи метан у нестійкий за понижених температур монооксид Карбону (CO). Використання продуктів конверсії природного газу дало змогу понизити як температуру синтезу вуглецевих нанотрубок до 873–923 К, так і вміст у них аморфного вуглецю.

Для конверсії природного газу використовувався конвертор, створений колективом співробітників Інституту газу НАН України (рис. 1).

Конвертор обігрівався електропідігрівом; температура в шарі каталізатора становила близько 1223 К. Конверсію природного газу здійснювали повітрям, підігрітим до температури у 823 К в підігрівачі повітря 2; коефіцієнт витрати повітря становив 0,27–0,3. Одержаний конвертований газ (КГ) спочатку охолоджували в холодильнику 3, а потім висушували в поглиначі вологи 5, що був заповнений силікагелем. У результаті одержували конвертований

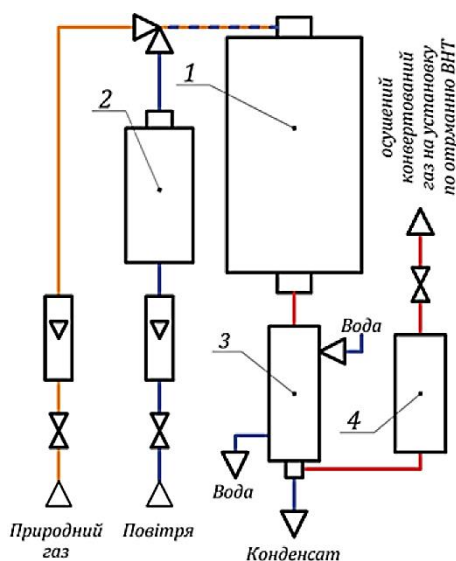


Рис. 1. Схема каталітичного конвертера природного газу: 1 — конвертер; 2 — підігрівач повітря; 3 — охолоджувач; 4 — блок осушки.¹

газ, що містив до 19% CO та 35% H_2 , 1,5–2% окиснювачів, 0,5–1,5% CH_4 ; решта — N_2 . Склад газу вимірювали за допомогою газоаналізатора «Газохром».

Осушений конвертований газ подавали в установку одержання ВНТ (рис. 2), у кварцовому реакторі якої на крицевих пластинах відбувався процес росту вуглецевого матеріалу. У роботі [2] було визначено, що найбільша швидкість виділення вуглецю відбувається за температури близько 923 К; тому в експерименті реактор попередньо розігрівали до цієї температури. Витрати конвертованого газу становили близько 6 л/год.

Процес росту вуглецевих нанотрубок здійснювався у горизонтально розташованому кварцовому реакторі із зовнішнім електрообігрівом (рис. 2).

Процес осадження ВНТ тривав впродовж двох годин. Після закінчення процесу відновна атмосфера КГ заміщувалась інертною атмосферою — азотом, в якому відбувалось охолодження зразків до кімнатної температури. Охолоджені зразки очищалися від ВНТ. Морфологію та діагностику синтезованих вуглецевих наноматеріалів вивчали за допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням приладу JSM-6490LV.

Спектри комбінаційного розсіяння (СКР) зразків досліджувалися за допомогою раманівського спектрометра mini-Raman Pro виробництва фірми Lightnovo (Данія). Під час знімання викорис-

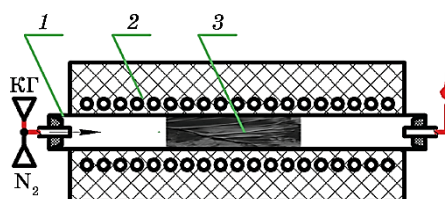


Рис. 2. Схема дослідної установки для одержання вуглецевих наноматеріалів: 1 — газопідвідний кварцовий реактор з допаленням відпрацьованого газу; 2 — електрична роз'ємна піч з автоматизованим керуванням; 3 — крицева пластина-катализатор для осадження ВНТ.²



Рис. 3. Зовнішній вигляд крицевої пластини, яка використовувалася в якості каталітичної підкладки. а — початковий стан; б — окиснений стан; в — стан з осадженим вуглецевим наноматеріалом.³

товувався лазер з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм для області спектра $600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Точність визначення хвильового числа належить діапазону $0,5\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Параметри реєстрації: експозиція — 100 мс; 50 спектрів усереднювали. Потужність лазерів — у межах $5,88\text{--}47,38$ мВт.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В якості каталізатора використовували попередньо оброблені крицеві пластини. Зображення металевої пластини на різних стадіях технологічного процесу наведено на рис. 3. Окиснення пластин здійснювалося киснем повітря, а відновлення відбувалось у середовищі водню або конвертованого газу. Такий процес проводився з метою вивчення впливу попереднього активування поверхні пластин на процес осадження ВНТ та їхню морфологію. Загалом було підготовлено п'ять зразків крицевих пластин. На рисунку 4 наведено зображення морфології одержаних вуглецевих наноматеріалів. Пластини (а) та (г) (рис. 4) окиснювалися за $T = 823\text{ К}$ і 923 К

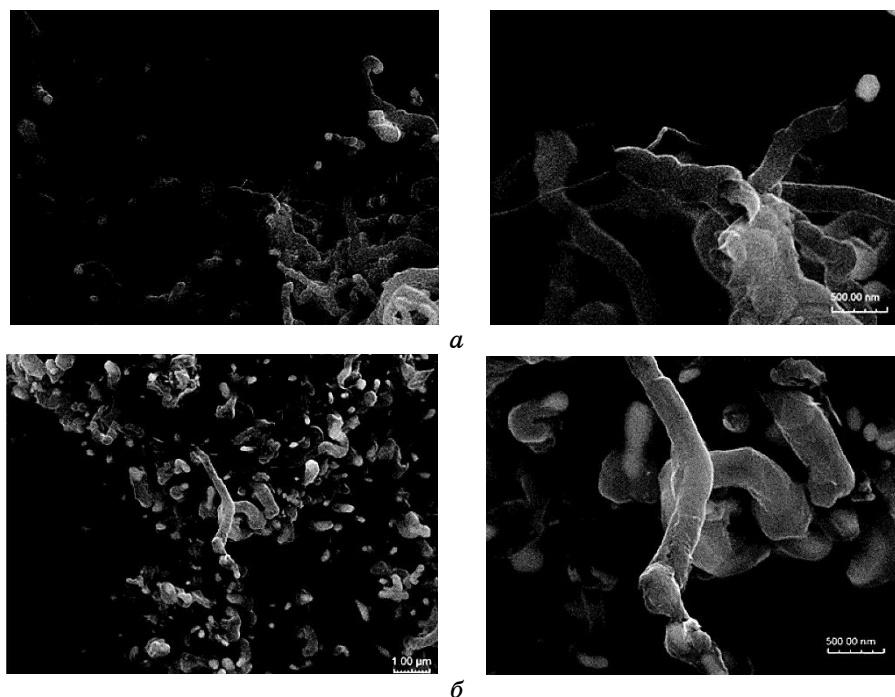
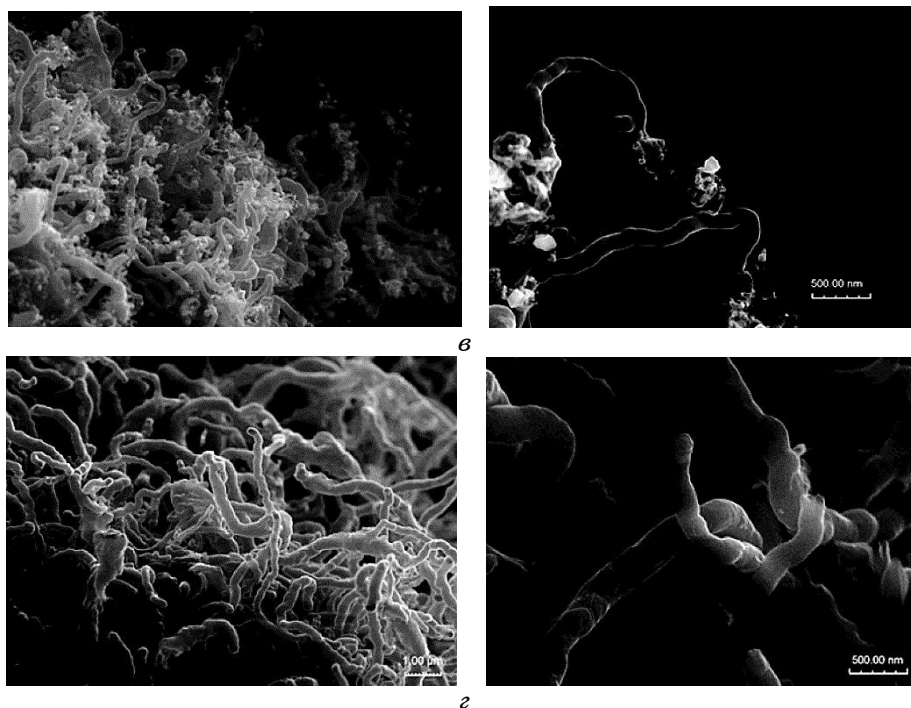


Рис. 4. Зображення морфології вуглецевих наноматеріалів, синтезованих на крицевих пластинах в залежності від попереднього режиму оброблення їх. а, г — двостадійне окиснення; б, в — одностадійне окиснення.⁴



Продовження Рис. 4.

відповідно впродовж тридцятих хвилин в атмосфері повітря та відновлювалися конвертованим газом; після очищення поверхні від вуглецевого матеріалу пластини знову піддавалися окисненню повітрям за тих самих температур. Після повторного окиснення зразки відновлювалися в атмосфері водню за $T = 673 \text{ K}$ упродовж 20 хвилин. Пластини (б) та (в) були окиснені в одну стадію упродовж тридцятих хвилин за температури у 923 K і 973 K відповідно. Окиснені пластини та такі, що не були попередньо оброблені, розміщувались у кварцовому реакторі 1 дослідної установки (рис. 1). В реактор подавався конвертований газ, в атмосфері якого упродовж двох годин за температури у 923 K відбувалася синтеза ВНТ.

Відомо [3], що за термодинамікою реакція термічного розкладання CO (диспропорціонування на CO_2 і вуглець) різко відрізняється від процесів піролізу вуглеводнів: рівноважний вихід вуглецю за атмосферного тиску наближається до кількісного в області низьких температур ($300\text{--}750 \text{ K}$), а з ростом температури і пониженням тиску — падає. Вихід вуглецю під час піролізу C_2H_2 та CH_4 , навпаки, зростає з підвищенням температури та пониженням тиску, наближаючись до кількісного за $1250\text{--}1500 \text{ K}$.

Здавалося б в цьому відношенні монооксид Карбону є менш зручним вихідним реагентом для синтезу ВНТ. Однак нагріти вуглеводні до температур вище 1073–1173 К перед контактом з катализатором через кінетичні причини важче, ніж СО, і в цьому відношенні останній має переваги.

Вуглець, який утворюється на металах підгрупи заліза та їхніх стопах з іншими металами, формується у вигляді відкладень, які мають різні морфологічні та кристалографічні характеристики, що залежать від особливостей катализаторів та умов проведення експерименту (рис. 4, *a–г*). Використовуючи такі залежності, можна цілеспрямовано керувати технологією одержання вуглецевих структур з різною морфологією. Вуглець може відкладатись у вигляді волокнин з різною конфігурацією, нанотрубок, пластинок, «нанорогів» і таке інше [4].

Механізми каталітичного утворення ВНТ поділяють на «кореневий» і «вершинний» [5]. Відповідно до першого, ВНТ ростуть з поверхні металевої частинки, що залишається у контакті з підкладкою. За другим металева частинка відривається від підкладки й утримується на нанотрубці, що росте. Причому для синтезу ВНТ з дугового розряду та методом лазерного диспергування найбільш характерним є «кореневий» механізм [6].

Спектроскопія комбінаційного розсіяння (КР) — техніка швидкого та неруйнівного контролю електронних і фононних параметрів вуглецевих матеріалів, які корелюють з їхніми хемічним складом і структурою на рівні хемічних взаємодій. У спектрах КР (рис. 5) одержаних матеріалів характерними є позиція, напівширина та відносна інтенсивність спектральних смуг, які визначаються структурою вуглецю. Зазвичай, спектри КР багатопарових

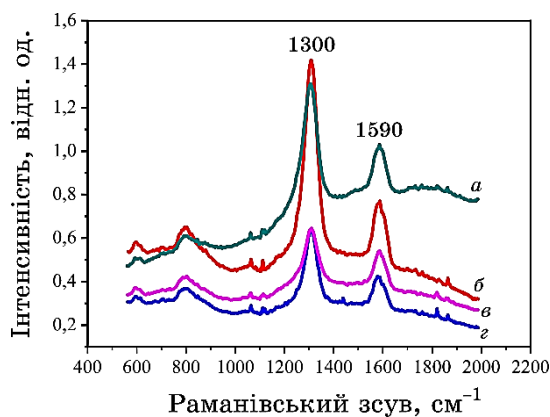


Рис. 5. Спектри комбінаційного розсіяння (КР) вуглецевих наноматеріалів.⁵

ТАБЛИЦЯ. Розрахунок співвідношення площ під смугами G і D в одержаних вуглецевих матеріалах.⁶

Зразок (відповідно до рис. 4)	$X = I_D/I_G$, відн. од.	Співвідношення площ, відн. од.	
<i>a</i>	1,906	$S(D)$	238,56
		$S(G)$	125,14
<i>б</i>	1,938	$S(D)$	119,16
		$S(G)$	61,5
<i>в</i>	1,957	$S(D)$	89,34
		$S(G)$	45,65
<i>г</i>	2,647	$S(D)$	210,41
		$S(G)$	79,49

вуглецевих нанотрубок, синтезованих хемічним методом, мають дві смуги — в області 1590 см^{-1} (G -смуга, тангенційна мода E_{2g} симетричних валентних коливань sp^2 -гібридизованих зв'язків Карбону) і близько 1340 см^{-1} (D -смуга, зумовлена повносиметричним коливанням A_{1g} ароматичних sp^2 -гібридизованих кілець Карбону). Класичний спектр вуглецевих нанотрубок — з двома характерними піками на 1298 і 1586 см^{-1} , що відповідають D - та G -модам відповідно (рис. 5). Перша D -мода характеризує дефектність графенових шарів нанотрубок. Друга G -мода відповідає валентним тангенційним Карбон–Карбон-коливанням і характеризує упорядкованість вуглецевої фази. За співвідношенням двох мод можна визначити кількість дефектів, присутніх у нанотрубках. Відомі спектральні лінії КР для недостатньо впорядкованого графіту в межах $1585\text{--}1570\text{ см}^{-1}$ і $1350\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ [7].

Спектри КР на рис. 5 практично ідентичні. Виявлено характеристичні D - і G -моди на частотах у 1300 та 1590 см^{-1} , які можуть належати одношлітним нанотрубкам. Виявлено, що D -мода має більшу інтенсивність порівняно з іншими зразками, що може свідчити про незначні вигини нанотрубок і наявність більшої кількості дефектів. Розраховано співвідношення площ під смугами G і D (табл.). Одержані співвідношення є кількісною характеристикою дефектності в одношлітних нанотрубках. Згідно з нею, найменш дефектним є зразок (*a*) (табл.).

4. ВИСНОВКИ

Методом хемічного газового осадження у проточному реакторі синтезовано ВНТ з продуктів повітряної конверсії метану. Визначено, що синтез ВНТ за температури у 923 К викликає збіль-

шення рухливості частинок каталізатора, що приводить до їх агломерації і, як наслідок, впливає на зростання ВНТ. Розроблено основи технології синтезу вуглецевих матеріалів, яка дає змогу одержувати ВНТ з різною морфологією та товщиною. За допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії вивчено й ідентифіковано їхню структуру в залежності від різних режимів синтезу.

Спектри КР підтвердили наявність вуглецевих нанотрубок з двома характерними піками на 1300 і 1590 см^{-1} , що відповідають *D*- і *G*-модам відповідно. За співвідношенням двох мод розраховано співвідношення площ під смугами *G* і *D* та визначено значну кількість дефектів у вуглецевих нанотрубок.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Amit Kumar, Kamal Sharma, and Amit Rai Dixit, *J. Mater. Sci.*, **55**: 2682 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04196-y>
2. B. I. Bondarenko, O. M. Sviatenko, A. I. Khovavko, V. G. Kotov, A. A. Nebesnyi, and D. S. Filonenko, *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018) (September 9–14, 2018, Zatoka, Odesa Region, Ukraine)*, p. 50–53; [doi:10.1109/NAP.2018.8914865](https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8914865)
3. К. Люпис, *Химическая термодинамика материалов* (Ред. Н. А. Ватолин, А. Я. Стомахин) (Москва: Металлургия: 1989) (пер. с англ.); C. H. P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials* (Moscow: Metallurgiya: 1989) (Russian translation).
4. V. V. Chesnokov and R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.*, **69**, No. 7: 623 (2000); <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n07ABEH000540>
5. С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев, *Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение* (Москва: Машиностроение: 2008); S. V. Mishchenko and A. G. Tkachev, *Carbon Nanomaterials: Production, Properties, Applications* (Moscow: Mashinostroenie: 2008) (in Russian).
6. P. J. F. Harris, *Carbon*, **45**: 229 (2007); [doi:10.1016/j.carbon.2006.09.023](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.023)
7. I. B. Yanchuk, E. O. Kovalska, A. V. Brichka, and S. Ya. Brichka, *Ukr. J. Phys.*, **54**, No. 4: 407 (2009); <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/54/4/540412p.pdf>

¹Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,
39, Dehtiarivska Str.,
UA-03113 Kyiv, Ukraine

²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
35, Politekhnichna Str., Bldg. 9,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Diagram of a catalytic natural gas converter: 1—converter; 2—air heater; 3—cooler; 4—drying unit.

² Fig. 2. Scheme of the experimental installation for obtaining carbon nanomaterials: 1—gas-tight quartz reactor with afterburning of waste gas; 2—electric split oven with automated

control; 3—steel plate-catalyst for CNT deposition.

³ Fig. 3. Appearance of the steel plate used as a catalytic substrate. *a*—initial state; *б*—oxidized state; *в*—state with deposited carbon nanomaterial.

⁴ Fig. 4. Image of the morphology of carbon nanomaterials synthesized on steel plates depending on their previous processing mode. *a, з*—two-stage oxidation; *б, в*—one-stage oxidation.

⁵ Fig. 5. Spectra of Raman scattering for the carbon nanomaterials.

⁶ TABLE. Calculation of the ratio of the areas under the bands *G* and *D* for the obtained carbon materials.

PACS numbers: 61.48.-c, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.67.Sc, 81.05.U-, 82.45.Yz

Порівняльна аналіза продуктів синтези фуллеренів і вуглецевих наноструктур за використання графіту марок ЕГСП та МПГ-7

Ол. Д. Золотаренко¹, О. П. Рудакова², Н. Е. Аханова^{4,5},
Ан. Д. Золотаренко², Д. В. Щур², З. А. Матисіна², М. Т. Габдуллин⁴,
М. Уалханова⁵, Н. А. Гаврилюк¹, О. Д. Золотаренко², М. В. Чимбай²,
І. В. Загорулько³

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

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна

³Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

⁴Казахсько-британський технічний університет (КБТУ),
Толі бі, 59,
050000 Алмати, Казахстан

⁵Національна нанотехнологічна лабораторія (NNLOT),
Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі,
просп. Аль-Фарабі, 71,
050040 Алмати, Казахстан

Методом електродугового випаровування графіту марок ЕГСП (електроди графітові спеціальні просочені) та МПГ-7 (дрібнозернистий щільний графіт) у середовищі інертного газу (He) одержано вуглецеві наноструктури (ВНС) різних типів і виконано порівняльну аналізу їхніх характеристик. Визначено оптимальні технологічні умови синтезу ВНС з графітових анодних електрод порівнюваних марок. Методами сканувальної та просвітлювальної електронних мікроскопій досліджено будову синтезованих вуглецевих матеріалів і показано, що за випаровування графіту марки ЕГСП формуються одностінні та багатостінні вуглецеві нанотрубки навіть без застосування каталізатора. Проведено диференційно-термічну, термогравіметричну та диференційну термогравіметричну аналізи, за результатами яких встановлено температури початку взаємодії утворених ВНС з киснем повітря. За даними фотос-

пектральної аналізи продуктів синтези проведено розрахунки та показано, що фуллеренова складова, одержана за випаровування графіту марки ЕГСП, містить 10–12% фуллеренів C_{60} і C_{70} , що не гірше показників графіту марки МПГ-7. А враховуючи дешевизну графіту марки ЕГСП у порівнянні з МПГ-7, можна стверджувати, що вуглецеві наноструктури (вуглецеві нанотрубки, фуллерени та фуллереноподібні структури), синтезовані з графіту марки ЕГСП, мають більш низьку собівартість. Такий факт є важливим результатом для синтезу вуглецевих фуллеренових молекул, оскільки нині на основі них створюються нові нанотехнології.

Carbon nanostructures (CNS) of different types (carbon nanotubes, fullerenes and fullerene-like structures) are obtained by the method of electric-arc evaporation of graphite grades, namely, SIGE (special impregnated graphite electrodes) and FGDG-7 (fine grained dense graphite with a density of 7), within the inert gas (He). A comparative analysis of synthesized-CNS characteristics is performed. The optimal technological conditions for the synthesis of CNS from graphite anode electrodes of comparable grades (SIGE and FGDG-7) are determined. Deposits of plasma chemical synthesis are studied. The structure of the synthesized carbon materials is studied by scanning and transmission electron microscopies, and as shown, carbon nanotubes are formed during the evaporation of SIGE brand graphite even without the use of a catalyst. Differential-thermal, thermogravimetric and differential thermogravimetric analyses are performed, according to the results of which the temperatures of the beginning of interaction of the formed CNS with air oxygen are established. According to the data of the photospectral analysis of the synthesis products, calculations are performed, and it is shown that the fullerene component obtained by evaporation of SIGE brand graphite contains 10–12% of the C_{60} and C_{70} fullerenes that is not inferior to similar indicators of FGDG-7 brand graphite. Taking into account the cheapness of SIGE brand graphite compared to FGDG-7 graphite brand, it can be argued that carbon nanostructures synthesized from SIGE brand graphite have a lower cost. This fact is important for the synthesis of carbon nanostructures as filler for state-of-the-art composites. In addition, the synthesis of much cheaper fullerene and fullerene-like molecules is a great advantage for their study and using in state-of-the-art materials, because today, new state-of-the-art nanotechnologies on the base of fullerenes are beginning to be created.

Ключові слова: нанотехнологія, вуглецеві наноструктури, фуллерени, нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки, графен, плазмове осаджування, електродугова плазмохімічна синтеза, графіт марки МПГ-7, графіт марки ЕГСП.

Key words: nanotechnology, carbon nanostructures, fullerenes, nanocomposites, carbon nanotubes, graphene, plasma-enhanced deposition, electric-arc plasma-chemical synthesis, graphite grade FGDG-7, graphite grade SIGE.

(Отримано 28 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Метод електродугового випаровування графіту в середовищі інертного газу є відносно поширеним, продуктивним і достатньо ефективним, оскільки уможлиблює одержувати як розчинні [1–11], так і нерозчинні вуглецеві наноструктури (ВНС) [12–15]. У 1996 році автори роботи [16] отримали Нобелівську премію за відкриття фуллеренів, а у 2016 році робота з вивчення розчинних вуглецевих наноструктур (фуллеренів) [17] номінувалася на Нобелівську премію.

Існують і інші, не менш перспективні методи синтезу вуглецевих наноструктур [18–21], з яких також можливо створювати нові сучасні матеріали [22–27]. Але гарантувати синтезу фуллеренових молекул у великих кількостях може лише електродугове випаровування аноди. Цей метод дає змогу легко міняти режими синтезу, використовувати газове середовище різного хемічного складу, а головне, — досягати великого відсотка виходу вуглецевих наноматеріалів (ВНМ) з різним хемічним складом, структурою та морфологією.

Такі матеріали здатні використовуватися для зберігання водню [17, 28] і конкурувати з наявними матеріалами [29–39] для накопичувачів водню [40–42]. Результати таких досліджень уможлиблюють створювати сучасні технологічні шедеври [42–45].

Для синтезу нових вуглецевих наноматеріалів, як правило, використовують графіт марки МПГ-7, що розшифровується як «дрібнозернистий щільний графіт», а цифра 7 у кінці аббревіатури вказує на густину графіту, яка дорівнює 1700 кг/м³.

Масове виробництво графіту марки ЕГСП, що розшифровується як «електроди графітові спеціальні просочені», дає змогу використовувати його не тільки в промисловості, але і для створення нового виробництва на його основі. Наприклад, такий графіт може бути основою для синтезу нових вуглецевих наноматеріалів. До того ж ціна графіту марки ЕГСП є значно нижчою у порівнянні з маркою графіту МПГ-7.

Однак на сьогодні вуглецеві нанопродукти (ВНП) електродугової синтезу в газовому середовищі з графіту марки ЕГСП залишаються невивченими. Тому для використання графіту цієї марки в нанотехнології потрібно вивчити та проаналізувати можливість синтезу вуглецевих наноматеріалів з нього.

Основною метою роботи є проведення порівняльних досліджень продуктів і технологічних умов синтезу вуглецевих наноматеріалів з графіту марок ЕГСП та МПГ-7.

Подібна аналіза може виявити ряд переваг графіту марки ЕГСП в одержанні різних ВНП та відкрити додаткові можливості використання його в установках електродугової синтезу.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ Й ОБЛАДНАННЯ

В процесі електродугової синтези в газовому середовищі можливо випаровувати або розпорошувати анодну електроду, що уможливорює змінювати спектр синтезованих продуктів.

Для синтезу ВНС електродуговим методом застосовували режим випаровування для витратної анодної електроди. Експериментальна електродугова плазмохімічна установка синтези складається з вертикального циліндричного реактора (рис. 1), по центру якого знизу розташовано цангу (рис. 1, б (3)), яка тримає витратну анодну електроду (рис. 1, б (9)). Зверху розміщується цанга (рис. 1, б (2)), яка тримає невитратну катодну електроду (рис. 1, б (7)). В процесі електродугової синтези між електродами генерується плазма (рис. 1, б, (1)), в якій випаровується витратна анодна електрода. Середовище робочої камери реактора синтези

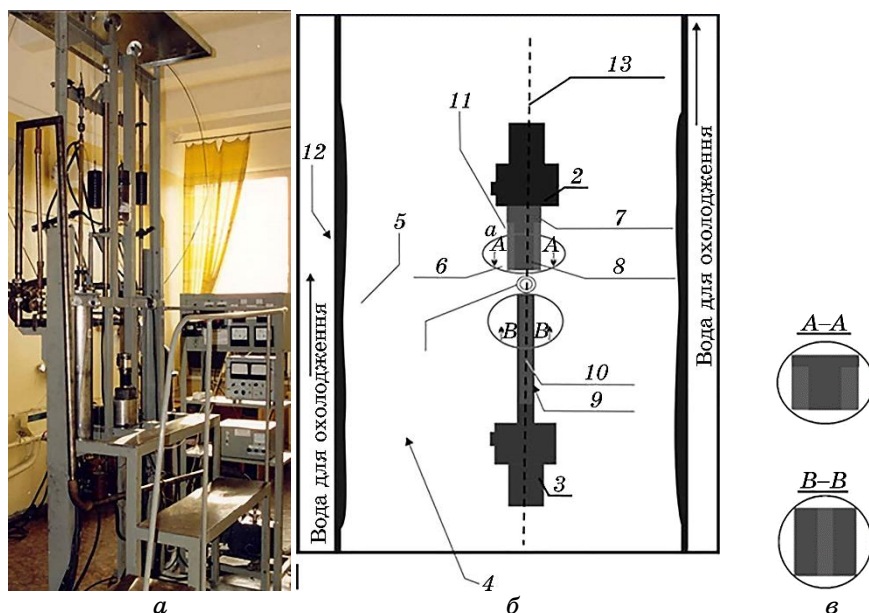


Рис. 1. Загальний вигляд електродугової плазмохімічної установки (а) та схема циліндричного реактора для синтезу ВНС у газовому середовищі (б): 1 — плазма, 2 — цанга, яка тримає невитратну катодну електроду, 3 — цанга для фіксування витратної анодної електроди, 4 — гелійвмісне середовище, 5 — пристінна сажа, 6 — осад, 7 — невитратна електрода (катода), 8 — серцевина осаду, 9 — анода, яка витрачається, 10 — каталізатор в електроді, 11 — кора осаду, 12 — стінка реактора, 13 — вісь реактора синтези ВНС; (в) схематичне відображення кори та серцевини утвореного осаду.¹

ВНС заповнене гелієм (рис. 1, б (4)).

Для електродугової синтези ВНС використовуються два типи електрод: витратна анодна електрода (рис. 1, б, (9)) і невитратна катодна електрода (рис. 1, б (7)). У вертикальному реакторі невитратна катодна електрода (рис. 1, б (7)) переміщується уздовж осі реактора (рис. 1, б (13)) за випаровування нерухомої витратної анодної електроди у плазмі (рис. 1, б (1)) під тиском у 0,02–0,09 МПа у середовищі гелію (рис. 1, б (4)). Таким чином забезпечується рівномірний розподіл сажі (рис. 1, б (5)) вздовж всієї стінки реактора та досягаються однакові термодинамічні умови для синтези всіх ВНМ та їх конденсації.

Для введення каталізатора в зону електродугової синтези використовували порожню графітову аноду, розташовану уздовж осі реактора (рис. 1, б (13)), в який поміщали каталізатор у вигляді дроту або порошку, фіксуючи його у порожнині аноди запресованим графітовим пилом (рис. 1, б (10)).

Для проведення досліджень використовували невитратні катоди з високоякісного графіту марки МПГ-7, а також витратні анодні електроди, виготовлені з графіту марок ЕГСП (ГОСТ ISO 9001-2015) і МПГ-7 (ГОСТ 26132-84). Аноди використовували різного геометричного розміру (0,9×0,9×48 см, 1,5×1,5×48 см, 2×2×48 см, 2,5×2,5×48 см).

У даній роботі було проведено дослідження морфології та структури на мікро- і нанорівні матеріалів, що формуються за електродугового випаровування у газовому середовищі графіту марок ЕГСП та МПГ-7, а також вивчено вплив парів хемічних домішок у графіті (Si, Fe, Al, Mg, Cu, B, Mn) на формування вуглецевих наноструктур.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ОБГОВОРЕННЯ

Графітові електроди марки ЕГСП з розміром не більше 0,9×0,9×48 см в процесі випаровування набували високої крихкості. Тому було зроблено висновок, що для синтези ВНС необхідно випаровувати електроди з більшими, ніж 0,9×0,9×48 см, габаритними розмірами. Окрім того, збільшення площі перерізу витратних електрод уможливило підвищити кількісний вихід фуллеренвмісної сажі за один цикл синтези.

Тривалість електродугової синтези ВНС з графіту марки ЕГСП складала не більше 3 годин за малого габаритного розміру електроди (0,9×0,9×48 см), у той час як випаровування електроди з графіту марки МПГ-7 такого ж розміру тривало в два рази довше (6 годин) (див. табл. 3 далі). Також випаровування графітової електроди марки ЕГСП супроводжувалося коливанням сили струму від 120 до 180 А за напруги у 14–42 В.

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати електродугової синтези за випаровування електрод ЕГСП (0,9×0,9×48 см).¹³

Експерименти з графітом марки ЕГСП		Умови						Результати									
		Довжина катоди, см	Довжина аноди, см	Маса аноди до відпалу, г	Маса аноди після відпалу, г	Сила струму, А	Напруга, В	Вакуумметр, атм	Температура стінки реактора, °С	Середовище синтези	Сажка, г	Маса депозиту, г.	Довжина аноди після синтези, см	Маса залишку аноди, г.	Відколи, г.	Час синтези	Потужність, кВт
№1	7,5	40,5	53	48	120–140	24–36	0,73	25	Fe ^{III}	6	15,95	7,8	21	25,9	2	1:15	2,9–5
№2	7,5	40,5	52	47	160	14–18	0,71	27		10	13,95	5,8	19	23,9	3	3:15	2,2–2,9
№3	7,5	40,5	53	48	180	20	0,71	25		20,8	7	2,5	11	15,5	5,5	3:10	3,6
№4	7,5	40,5	50	45	180	23	0,72	26		21,8	7	2,5	13	17,5	4,5	3:10	4,14
№5	7,5	40,5	53	48	170	42	0,75	25		25	8	2,5	11	19,5	6,5	3:05	7,14

Випаровування графітової електроди марки МПГ-7 супроводжується струмом силою у 185–200 А за напруги у 30–33 В (див. табл. 3 далі).

В процесі випаровування графітових електрод марки ЕГСП розмірами у 0,9×0,9×48 см було розраховано необхідну потужність електричної дуги, середнє значення якої становить 3,98 кВт, що в два рази менше, ніж за випаровування графітової електроди марки МПГ-7 (6,65 кВт) (табл. 3). Така різниця показників випаровування графітових електрод різних марок може пояснюватися низькою густиною графіту марки ЕГСП у 1,55 г/см³ проти МПГ-7 — у 1,72 г/см³.

В процесі електродугової синтези в газовому середовищі на стінках реактора (рис. 1, б, (12)) утворюється *пристінна сажка* (рис. 1, б (5)), а на катодній електроді синтезується *осад* (рис. 1, б (6)), який є побічним продуктом синтези.

Із закінченням випаровування графітової електроди марки ЕГСП (0,9×0,9×48 см) маса осаду (14–16 г) перевищує масу фуллеренвмісної пристінної сажі (6–10 г). Тому було розроблено режим випаровування графітової електроди марки ЕГСП, за якого необхідно витрачати більше потужності для електричної дуги (6,64 кВт), а вихід пристінної сажі складає більше 25 г з одної електроди (табл. 1). Такий високий вихід пристінної сажі за електродугового випаровування графітових електрод марки ЕГСП значно перевищує аналогічний параметр випаровування графітових електрод марки МПГ-7 такого ж розміру. Це означає, що графіт марки ЕГСП є більш продуктивним для синтезу ВНС електродуговим методом.

Отже, можна стверджувати, що в процесі синтези ВНС за випаровування графітової аноди марки ЕГСП менша частина хемічної складової формує осад, а основна частина електроди витрачається на утворення пристінної сажі. Пристінна сажка формується переміщенням активної складової газового середовища в зону більш низьких тиску та температури на периферію аж до її охолодження на стінці реактора.

Під час синтези за випаровування аноди з графіту марки ЕГСП на катодній електроді, яка не витрачається, постійно утворювався осад (рис. 2, 3, а). Він міг утворюватися співвісно (рис. 2, а) або неспіввісно (рис. 2, б) відносно катодної електроди, але обов'язково формувався співвісно витратній анодній електроді.

Осад з графіту марки ЕГСП також складався з двох частин: серцевини та кори, утворених шаруватими графітоподібними структурами, що містять деяку кількість багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ).

Схематичне зображення осадового наросту в розрізі уздовж своєї осі наведено на рис. 1, в у виносці розрізу А–А, де відобра-

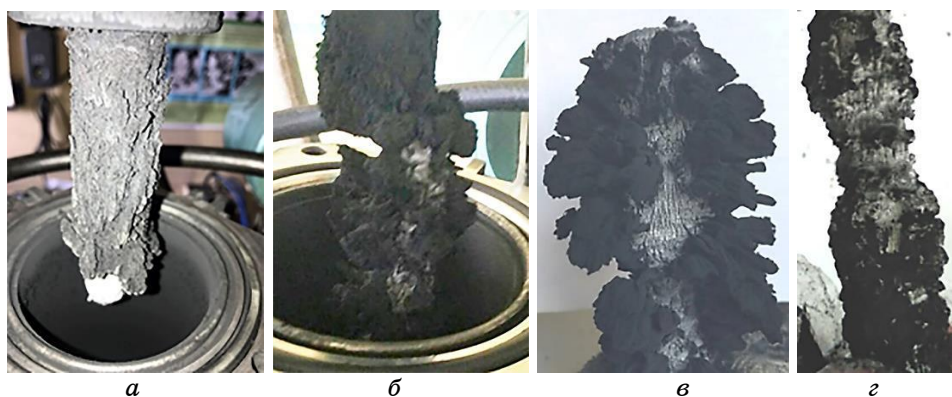


Рис. 2. Зовнішній вигляд осаду з графіту марки ЕГСП (наріст на катоді): *а* — осад, співвісний катоді, *б* — осад, неспіввісний катоді, *в* — осад з вуглецевими наноструктурами на поверхні, *г* — поверхня осаду без вуглецевих наноструктур на поверхні.²

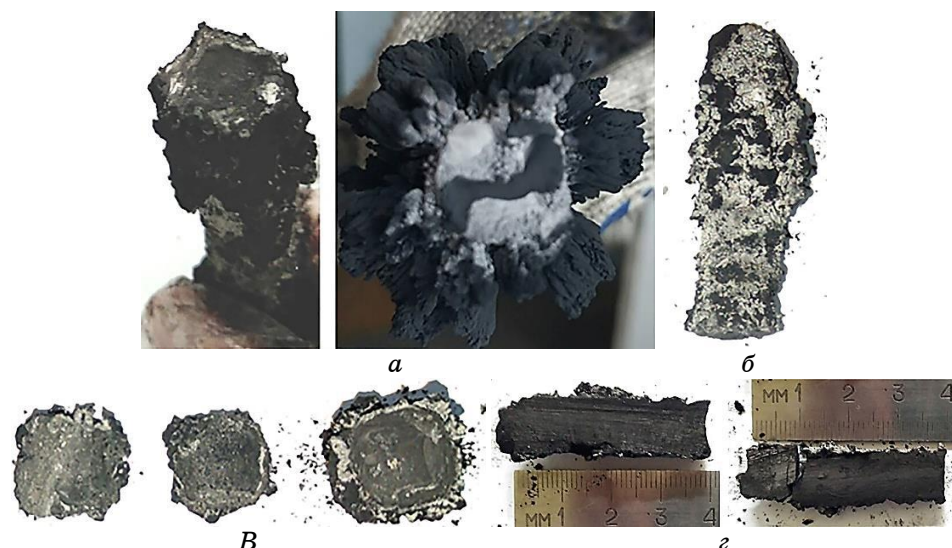


Рис. 3. Загальний вигляд осаду, сформованого за використання графіту марки ЕГСП: *а* — вид зверху, *б* — вид збоку, *в* — поперечний розріз осаду; *г* — поздовжній розріз депозиту (розріз вздовж своєї осі).³

жено кору та серцевину утвореного осаду.

Із дотриманням спеціально розробленого режиму випаровування графіту марки ЕГСП, за якого синтезується максимальна кількість фуллереновмісної сажі за потужності електричної дуги у 6,64 кВт, утворюється депозит довжиною у 2,5 см і масою у 8 г.

Такі показники не перевищують параметри осаду, одержаного за випаровування графітової електроди марки МПГ-7, яка мала в середньому довжину у 5 см і масу у 14,5 г (табл. 3). За випаровування витратної анодної електроди марки ЕГСП із середньою потужністю електричної дуги у 3,98 кВт (і за стандартних умов) утворюється осад довжиною у 7,8 см і масою у 15,95 г. Такі показники перевищують значення аналогічних параметрів продуктів синтези з графіту марки МПГ-7 (табл. 2).

Загальний вигляд осаду, сформованого за використання графіту марки ЕГСП, представлено на рис. 3. На рисунку показано вид осаду зверху (а), збоку (б), в поперечному (в) та поздовжньо-

ТАБЛИЦЯ 2. Порівняння умов і результатів синтези фуллереномісної сажі з графітових електрод марок МПГ-7 і ЕГСП.⁴

Умови	Матеріал аноди	графіт МПГ-7	графіт ЕГСП
	Довжина катоди, см	8,4	7,5
	Довжина аноди, см	40,5	40,5
	Сила струму, А	185–200	120–180
	Напруга, В	30–33	14–42
	Тиск, атм	0,190–0,174	0,70
	Температура охолоджувальної сорочки реактора, °С	31	25,6
	Середовище синтези	гелій	гелій
Результати	Маса сажі, г	20,4	25
	Маса осаду, г	14,5	8
	Маса сколів, г	9,400	6,5
	Довжина аноди після синтези, см	4,5	11
	Довжина осаду, см	5	2,5
	Середня потужність розряду, кВт	6,65	6,64
	Час синтези, годин	6	3

ТАБЛИЦЯ 3. Термостійкість частин осаду після випаровування електродуговою синтезою в газовому середовищі графітової електроди марки ЕГСП.⁵

№ п/п	Матеріал	Інтервал взаємодії, °С	DTG	DTA	
			$T_{1\max}, ^\circ\text{C}$	$T_{1\max}, ^\circ\text{C}$	$T_{2\max}, ^\circ\text{C}$
1	Оболонка осаду	575–980	840	840	—
2	Серцевина осаду	575–990	870	850	960
3	Пристінна сажа	575–990	800	800	910
4	ВНТ	575–650	650	550	650

му (з) розрізах, де чітко вираженою є міжфазна межа між серцевиною та корою (оболонкою). Основну частину осаду, одержаного з графіту марки ЕГСП, займає серцевина (рис. 3, в, з), як і в осаді з графіту марки МПГ-7. Тонка короподібна оболонка осаду, одержаного з графіту марки ЕГСП, є цупко скріпленою з серцевиною (рис. 3, в, з).

За детального вивчення осаду можна побачити, що в результаті синтезу він набуває форму аноди. Тобто якщо дивитися на осад зверху, то серцевина являє собою квадратну вставку в осад (рис. 3, в). Отже, якщо анода, що випаровується, має прямокутний вигляд, то і серцевина осаду в синтезі набуде прямокутної форми. Це важливо для створення композиту з контрольованою формою (вуглецеві нанотрубки та графенові пакети) у вигляді осадного наросту, який може мати стійкість до високих електричних навантажень (10 кВт) і плазмових температур (> 4000 К).

Аналіза механічної міцності синтезованих осадів виявила, що осад складається з напівсферичних блоків (рис. 4), укладених в єдину конструкцію, скріплену оболонкою (рис. 3, з). Як показали дослідження, довжина одного блоку сформованого осаду дорівнює кроку подачі електроди під час електродугової синтези.

Внутрішня (верхня) частина блоку осаду візуально нагадує півсферу (рис. 4, а). Вона прилягає до нижньої частини напівсферичного блоку осаду, що утворився раніше в процесі електродугової синтези з графіту марки ЕГСП. Розділення блоків осаду можливе нескладним механічним шляхом.

Нижня частина напівсферичного блоку осаду є увігнутою з бо-

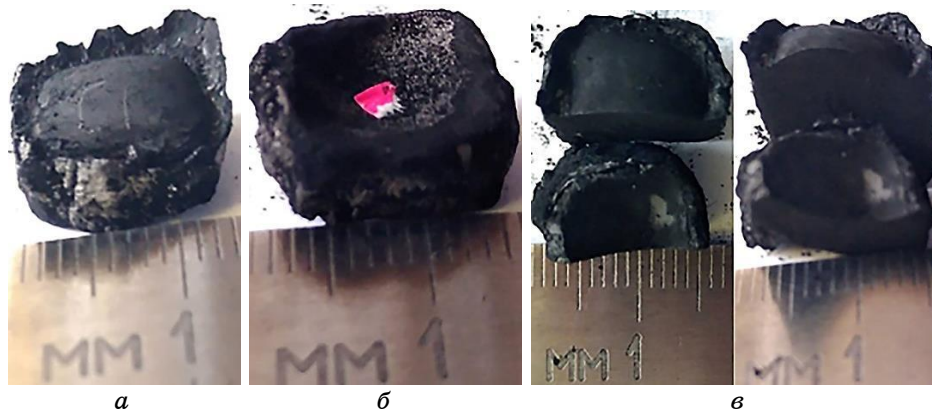


Рис. 4. Зовнішній вигляд одного з блоків осаду з графіту марки ЕГСП: а — внутрішня (верхня) частина напівсферичного блоку, б — нижня частина напівсферичного блоку, в — блок осаду, розрізаний вздовж своєї осі.⁶

ку анодної електроди в сторону катодної електроди (рис. 4, б). Для візуальної ідентифікації напівсферичного стану блоку осаду на дні його нижньої частини було розташовано червоний паперовий індикатор. На нижній частині утвореного напівсферичного блоку осаду видно формування нового блоку осаду в процесі електродугової синтези з графіту марки ЕГСП (рис. 4, б, в).

Феномен будови осаду з блоків не спостерігається в осадах, синтезованих з графіту марки МПГ-7. Інформація про природний поділ осаду на блоки є важливою для його використання в блоках високого напруження. Завдяки цьому можна готувати осади необхідної довжини без механічного впливу та порушення цілості.

За результатами аналізу сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) було встановлено, що оболонка (кора) осадів, утворених за випаровування графітових електрод марок ЕГСП та МПГ-7, складається з шаруватих структур, розташованих перпендикулярно осі осаду та щільно укладених в єдину цупку конструкцію (рис. 5).

Серцевина осаду є цупкою та монолітною. Вона складається з графенових листів, згорнутих у нанотрубки (рис. 3, в, г). За випаровування графітової електроди марки ЕГСП утворюється серцевина, яка має будову такої ж щільності, як і у осаду, одержаного з графіту марки МПГ-7.

Однак дослідження осаду з графіту марки ЕГСП показали, що його серцевина дуже погано відділяється від оболонки механічним шляхом і не може бути у вигляді окремо взятого продукту синтези (стрижня) без механічного втручання.

Таким чином, за електродугової синтези у газовому середовищі з графіту марки ЕГСП можна створювати сантиметрові стрижні, стійкі до надвисоких температур (> 4000 К [46].)

Завдяки своїй шаруватій структурі оболонка осаду може засто-

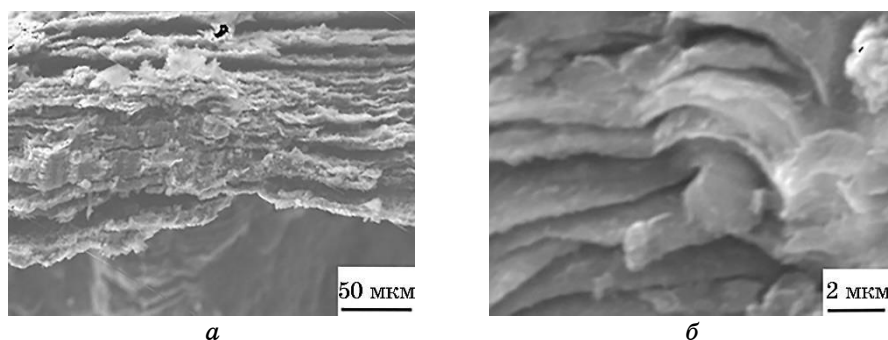


Рис. 5. Кора осаду, утворена шаруватими графітоподібними структурами (СЕМ).⁷

совуватися для одержання графенових шарів.

Диференційно-термічна (DTA), термогравіметрична (TG) та диференціальна термогравіметрична (DTG) аналізи показали, що температурна взаємодія оболонки осаду з киснем повітря починається від 575°C (табл. 3, п. 1) і не перевищує температуру взаємодії серцевини осаду (табл. 3, п. 2).

Крива DTA (рис. 6, б) відзначає двофазність серцевини осаду, одержаного за випаровуванням електроди марки ЕГСП. Це свідчить про те, що, крім графітоподібної складової, серцевина містила багатостінні вуглецеві нанотрубки, зростання яких було ініційовано малою потужністю електричної дуги (3,98 кВт).

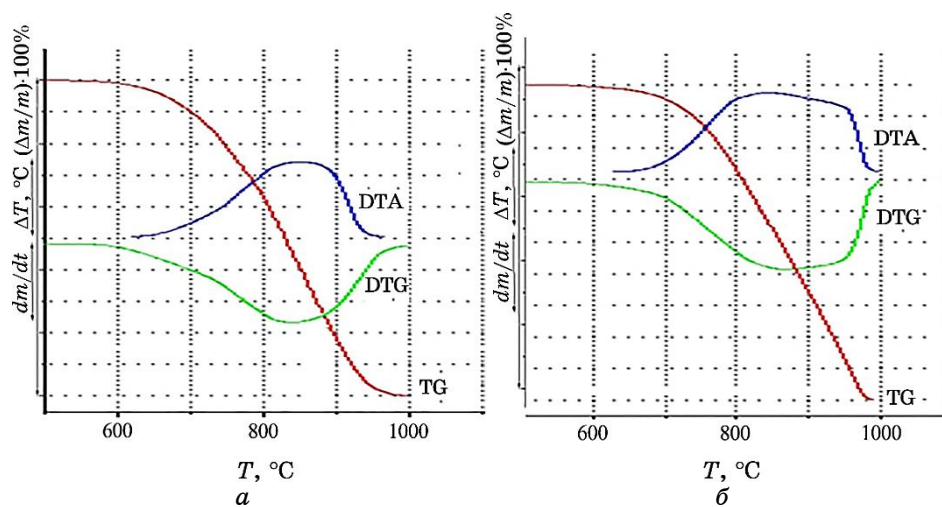


Рис. 6. Термостійкість осаду, одержаного випаровуванням електроди марки ЕГСП: а — оболонка осаду, б — серцевина осаду.⁸

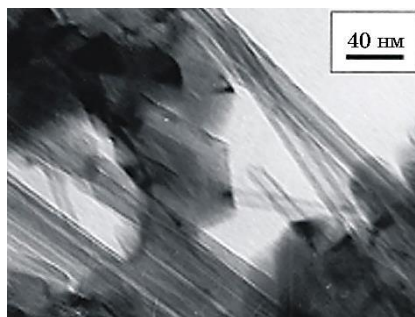


Рис. 7. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, що є складовими серцевини осаду, одержаного випаровуванням графітової анодної електроди марки ЕГСП (ПЕМ).⁹

В процесі електродугової синтези на поверхні осаду з графіту марки ЕГСП формуються ВНС (рис. 2, 3, *a*). За результатами диференційно-термічної (DTA), термогравіметричної (TG) та диференційної термогравіметричної (DTG) аналіз було встановлено, що температура початку взаємодії утворених ВНС з киснем повітря складає 910°C (табл. 3, п. 4). Це вказує на те, що поверхня осаду містить одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ).

Тобто в процесі електродугової синтези вуглецевих наноструктур формуються вуглецеві нанотрубки, які мають позитивний заряд і під дією електромагнетного поля осаджуються на поверхню невитратної катодної електроди у вигляді осаду (рис. 2, 3, *a*).

Методом просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) було встановлено, що серцевина осаду, одержаного випаровуванням графітової анодної електроди марки ЕГСП без застосування катализатора, складається з багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) (рис. 7). Безкаталітичне одержання ВНТ уможливорює понизити їхню собівартість.

Пристінна сажка. Суміш конденсату пари графітової електроди марки ЕГСП формується в газовій фазі, утворюючи пристінну сажку. Вона містить як розчинну, так і нерозчинну складові фракції. Розчинна фракція містить фуллереноподібні продукти та вуглеводневі кластери, мазут й інші складові. У нерозчинну фракцію пристінної сажі входять ВНТ і подібні до них структури.

За допомогою сканувальної електронної мікроскопії було визначено будову пласта пристінної сажі на мікрорівні (рис. 8). Пласти пристінної сажі попередньо піддавали обробленню ультразвуком у спирті. Вуглецеві наноструктури, що входять до складу пристінної сажі, мають різні геометричні форми та структури (рис. 9).

Термічна аналіза пристінної сажі, синтезованої з графіту марки ЕГСП, показала, що є дві фази, які реагують з киснем повітря за температур у 800°C і 910°C (табл. 2, п. 3), як і в пристінній сажі, одержаній випаровуванням графітової електроди марки МПГ-7.

Використовуючи експрес-аналізу, ми встановили, що пристінна сажка, одержана з витратної графітової анодної електроди марки ЕГСП (0,9×0,9×48 см), містить також розчинну складову фракцію C₆₀ і C₇₀ у двох останніх зразках із п'ятих (табл. 1, п. 4, 5). Отже, в перших трьох зразках пристінної сажі (табл. 1, п. 1, 2, 3) не формувалися фуллерени та фуллереноподібні продукти через малу потужність електричної дуги (3,98 кВт). Таким чином, необхідно витримувати потужність електричного струму у 6,64 кВт для формування фуллеренів і фуллереноподібних нанопродуктів з графіту марки ЕГСП, що не перевищує показники синтези за випаровування графіту марки МПГ-7.

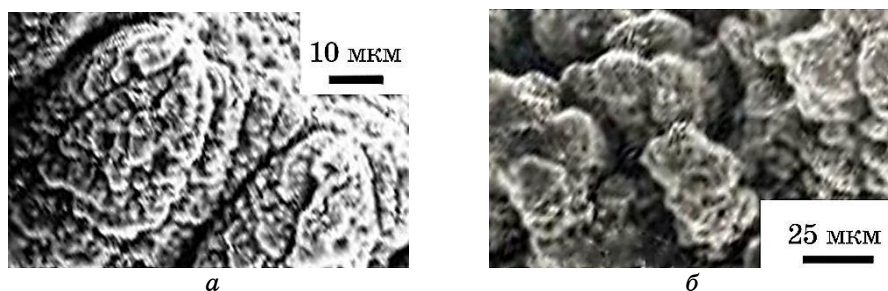


Рис. 8. Поверхня пристінної сажі графітової електроди марки ЕГСП після оброблення ультразвуком в етиловому спирті (СЕМ).¹⁰

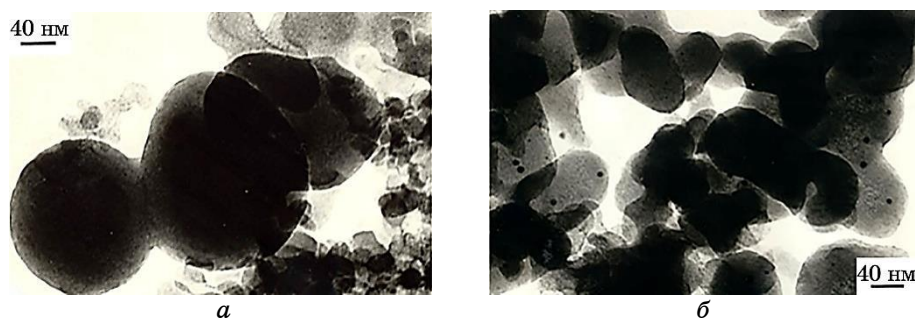


Рис. 9. Пристінна сажа, яка містить нанорозмірні вуглецеві частинки (ПЕМ).¹¹

Спектрофотометрична аналіза. Розчинну фракцію пристінної сажі можна визначити спектрофотометрично. Цей метод дає змогу не лише ідентифікувати фуллерени C_{60} і C_{70} , а й виявляти присутність вищих і нижчих фуллеренів у сажі. Даний метод аналізу підтвердив наявність фуллеренів C_{60} і C_{70} у фуллеренвмісній сажі (табл. 1, п. 4, 5), одержаній за різних режимів електродугової синтези в процесі випаровування графітової електроди марки ЕГСП (рис. 10).

Розрахунки за даними фотоспектральної аналізи показали, що фуллеренова складова в одержаних двох зразках сажі (табл. 1, п. 4, 5) з графіту марки ЕГСП містить від 10% до 12% фуллеренів. Подібний вміст перевищує концентрації фуллеренової складової в сажі, одержаній за електродугового випаровування графітової електроди марки МПГ-7.

Окрім того, розрахунки за даними фотоспектральної аналізи підтвердили наявність фуллеренів C_{60} і C_{70} у пропорції 74%:25% у 2 зразках екстракту пристінної сажі (табл. 1, п. 4, 5), одержаних з графіту марки ЕГСП.

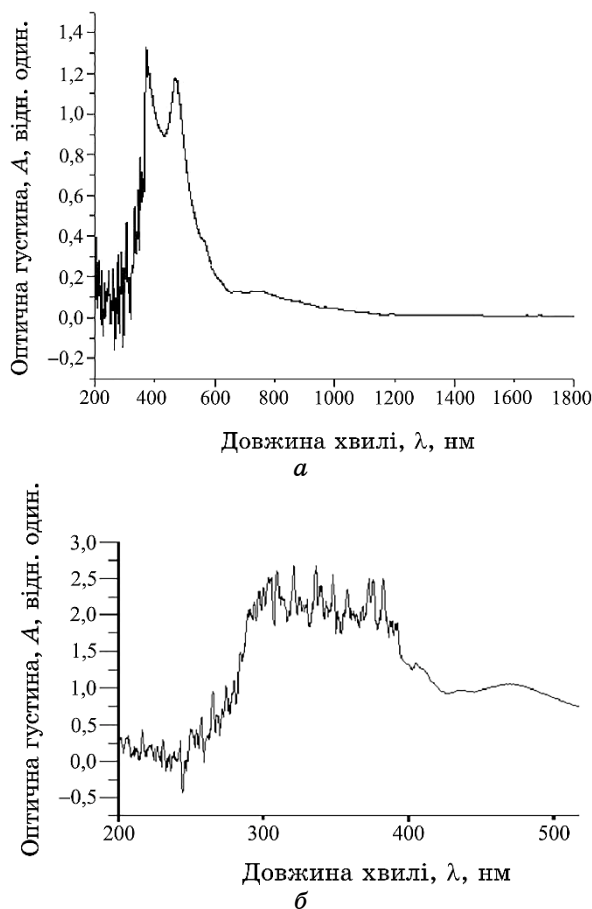


Рис. 10. Оптична густина за даними UV–Vis-спектроскопії, де фіксується наявність C_{60} і C_{70} у розчинах пристінної сажі двох зразків (табл. 3, п. 4, 5): *a* — спектр з розчину фуллеренвмісної сажі 4-го зразка (табл. 3, п. 4), *б* — спектр з розчину фуллеренвмісної сажі 5-го зразка (табл. 3, п. 4).¹²

4. ВИСНОВКИ

Дослідження за допомогою СЕМ показали, що синтезований осад з графіту марки ЕГСП може розділятися на блоки, що важливо для його використання в станціях високого напруження, тому що можна готувати осад необхідної довжини без механічного впливу, не порушуючи цілісність його конструкції.

Дослідження за допомогою ПЕМ показали, що в процесі електродугового випаровування електроди марки ЕГСП формуються безкаталітичні вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Одержання ВНТ без

застосування каталізатора уможливорює понизити їхню собівартість.

Експерименти підтвердили, що вихід по масі пристінної фуллереновмісної сажі за випаровування графіту марки ЕГСП значно перевищує результати, одержані випаровуванням графітових електрод марки МПГ-7. Такі результати роблять графіт марки ЕГСП більш продуктивним для синтези дорогих вуглецевих нанопродуктів (фуллеренів і фуллереноподібних структур) електродувим методом.

Нині одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) є найдорожчим видом вуглецевих нанотрубок, і безкаталітична синтеза ОВНТ значно зменшує їхню собівартість.

Розрахунково-експериментальні результати показали, що фуллеренова складова у двох одержаних зразках фуллереновмісної сажі з графіту марки ЕГСП становить від 10 до 12 мас.%, що не гірше, а іноді краще показників сажі з графіту марки МПГ-7.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. S. Anikina, O. Ya. Krivushchenko, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, and S. S. Chuprov, *Trudy IX Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov' (Sevastopol', Crimea, Ukraine, 2005)*, p. 848 (in Russian).
2. N. S. Anikina, S. Yu. Zaginaichenko, M. I. Maistrenko, A. D. Zolotarenko, G. A. Sivak, and D. V. Schur, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Vol. 172 (2005), p. 207.
3. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Rastvorimost' Primesey v Metallakh, Splavakh, Intermetallidakh, Fulleritakh* [Solubility of Impurities in Metals, Alloys, Intermetallics, Fullerites] (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
4. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007)*, p. 680.
5. N. S. Anikina, D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and A. D. Zolotarenko, *Proc. of 10th International Conference 'Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials' (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007)*, p. 676.
6. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 85.
7. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008), p. 95; https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_7
8. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series* (2008).

9. A. D. Zolotareno, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, N. S. Anikina, Z. A. Matysina, O. Ya. Krivushchenko, V. V. Skorohod, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Kniga Tezisov XI Mezhd. Konf. 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya Uglerodnykh Nanomaterialov' (Yalta, Crimea, Ukraine, 2009)*, p. 606.
10. N. A. Gavriyuk, N. E. Akhanova, D. V. Shhur, A. P. Pomytkin, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotareno, and An. D. Zolotareno, *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, **01–03**: 47 (2021) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.01.004>
11. N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavriyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**: 2435 (2021); <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18970>
12. I. V. Korotash, Eh. M. Rudenko, M. M. Nyshchenko, G. P. Prikhod'ko, O. I. Rzheshhevska, and N. A. Gavriyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 7: 849 (2007).
13. S. P. Lykhtorovich, M. M. Nyshchenko, I. E. Galstyan, Eh. M. Rudenko, I. V. Korotash, O. I. Rzheshhevska, G. P. Prikhodko, and N. A. Gavriyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 4: 475 (2010).
14. Y. M. Shulga, V. M. Martynenko, A. V. Krestinin, A. P. Kharitonov, G. I. Davidova, E. I. Knerelman, V. I. Krastev, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1349 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.084>
15. D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, O. P. Zolotareno, and M. V. Chimbai, *Physical Sciences and Technology*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019).
16. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**: 162 (1985); <http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>
17. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 6: 2742 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.092>
18. A. G. Dubovoi, A. E. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, and T. V. Efimova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 12: 131 (2013) (in Russian).
19. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**: 504 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z>
20. S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, and N. F. Dzhavadov, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya (ISJAE)*, **19–21**: 72 (2018) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.19-21.072-090>
21. N. Akhanova, S. Orazbayev, M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavriyuk, M. T. Gabdullin, and T. S. Ramazanov, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019); <https://doi.org/10.18875/2577-7920.3.302>
22. G. P. Prikhod'ko, N. A. Gavriyuk, L. V. Dijakon, N. P. Kulish, and A. V. Melezhik, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **4**, Iss. 4: 1081 (2006) (in Russian).
23. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavriyuk, G. P. Prikhod'ko, A. V. Melezhik, M. L. Pyatkovsky, V. V. Yanchenko, S. L. Revo, E. A. Ivanenko, and

- A. I. Senkevich, *Chemistry and Biology*, 757 (2007).
24. Yu. Sementsov, N. Gavrilyuk, T. Aleksyeyeva, and O. Lasarenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 5, Iss. 2: 351 (2007).
25. Yu. I. Sementsov, N. A. Gavrilyuk, G. P. Prihod'ko, and T. A. Alekseeva, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, 327 (2008).
26. Yu. M. Shulga, S. A. Baskakov, A. D. Zolotarenko, E. N. Kabachkov, V. E. Muradian, D. N. Voilov, V. A. Smirnov, V. M. Martynenko, D. V. Schur, and A. P. Pomytkin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 11, Iss. 1: 161 (2013) (in Russian).
27. A. A. Volodin, A. D. Zolotarenko, A. A. Belmesov, E. V. Gerasimova, D. V. Schur, V. R. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, S. V. Doroshenko, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 12, Iss. 4: 705 (2014) (in Ukrainian).
28. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, and N. S. Anikina, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, No. 1: 1143 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.087>
29. D. V. Schur and V. A. Lavrenko, *Vacuum*, 44, No. 9: 897 (1993); [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(93\)90247-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(93)90247-8)
30. Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56, No. 1: 9 (1995); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00106-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00106-5)
31. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21, Nos. 11–12: 1085 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00050-X)
32. Yu. M. Lytvynenko and D. V. Schur, *Renewable Energy*, 16, No. 1: 753 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00272-9)
33. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russian Physics Journal*, 44, No. 11: 1237 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1015318110874>
34. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, 13–15: 37 (2017) (in Russian); <https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.13-15.037-060>
35. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko, *Russian Physics Journal*, 61, No. 2: 253 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1395-5>
36. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, and A. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, No. 33: 16092 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168>
37. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Y. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, No. 45: 24810 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205>
38. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, No. 50: 25520 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.069>
39. D. V. Shchur, S. Yu. Zaginaichenko, Ayfer Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Russian Physics Journal*, 64, No. 1: 89 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11182-021-02304-7>
40. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotarenko,

- International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, No. 9: 7565 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.006>
41. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 3: 1811 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011>
 42. D. V. Schur, N. S. Astratov, A. P. Pomytkin, and A. D. Zolotarenko, *Trudy VIII Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Vodorodnoye Materialovedenie i Khimiya' (Sudak, Crimea, Ukraine, 2003)*, p. 424 (in Russian).
 43. S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. V. Schur, *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*, **47**, No. 4: 327 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1069351311030062>
 44. V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, No. 9: 596 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00021-y>
 45. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, Iss. 11: 7281 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.025>
 46. *Bol'shaya Sovetskaya Ehntsiklopediya* [Great Soviet Encyclopedia] (Moscow: Sovetskaya Ehntsiklopediya: 1969–1978) (in Russian).

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

²I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhizhanovsky Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

³G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Acad. Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

⁴Kazakhstan–British Technical University,
59, Tole bi Str.,
050000 Almaty, Kazakhstan

⁵NNLOT, Al-Farabi Kazakh National University,
71, Al-Farabi Ave.,
050040 Almaty, Kazakhstan

¹ Fig. 1. The back view of the electric-arc plasma-chemical installation (a), and scheme of the cylindrical reactor for the CNS synthesis in the gas environment (б): 1—plasma, 2—collet, which holds a non-consumable cathode electrode, 3—collet for fixing the consumable anode electrode, 4—helium-containing environment, 5—wall soot, 6—deposition, 7—non-consumable electrode (cathode), 8—deposition core, 9—consumable anode, 10—catalyst in the electrodes, 11—deposition rind, 12—wall of the reactor, 13—axis of the reactor for the CNS synthesis; (в) schematic representation of rind and core of the approved deposition.

² Fig. 2. Appearance of SIGE grade graphite deposition (growth on the cathode): (a) coaxial cathode deposition, (б) misaligned cathode deposition, (в) deposition with carbon nanostructures on the surface, (г) the surface of the deposition without carbon nanostructures on the surface.

³ Fig. 3. General view of the deposition formed when using SIGE grade graphite: (a) top view, (б) side view, (в) cross section of the deposition, (г) longitudinal section of the deposition (section along its axis).

⁴ TABLE 2. Comparison of conditions and results of synthesis of fullerene-containing soot from graphite electrodes of the FGDG-7 and SIGE grades.

⁵ TABLE 3. Heat resistance of the deposition parts after evaporation by electric-arc synthesis in a gaseous environment of graphite electrode of SIGE grade.

⁶ **Fig. 4.** Appearance of one of the blocks of SIGE grade graphite deposition: (a) the inner (upper) part of the hemispherical block, (б) the lower part of the hemispherical block, (в) a deposition block cut along its axis.

⁷ **Fig. 5.** Deposition rind formed by layered graphite-like structures (SEM).

⁸ **Fig. 6.** Heat resistance of the deposition obtained by evaporation of the electrode of SIGE grade: (a) the shell of the deposition, (б) the core of the deposition.

⁹ **Fig. 7.** Multiwall carbon nanotubes, which are components of the core of the deposition obtained by evaporation of the graphite anode electrode of SIGE grade (TEM).

¹⁰ **Fig. 8.** The surface of the wall soot of the graphite electrode of SIGE grade after sonication in ethyl alcohol (SEM).

¹¹ **Fig. 9.** Wall soot, which contains carbon nanosize particles (TEM).

¹² **Fig. 10.** Optical density based on the UV-Vis spectroscopy, which detects the presence of C₆₀ and C₇₀ in solutions of wall soot of two samples (Table 3, p. 4, 5): (a) the spectrum of a solution of fullerene-containing soot of the 4th sample (Table 3, p. 4), (б) the spectrum of a solution of fullerene-containing soot of the 5th sample (Table 3, p. 4).

¹³ **TABLE 1.** Conditions and results of electric-arc synthesis during evaporation of SIGE electrodes (0.9×0.9×48 cm).

PACS numbers: 07.20.Fw, 64.60.Ej, 64.70.D-, 68.35.bp, 81.70.Pg, 82.60.Fa, 84.60.Ve

Express Method of Experimental Investigation of the Effect of Carbon Nanostructures on the Caloric Properties of Paraffin Wax

Yana Hlek¹, Olga Khliyeva², Dmytro Ivchenko¹, Mykola Lapardin¹, Viacheslav Khalak¹, and Vitaly Zhelezny¹

¹*Odesa National Academy of Food Technologies,
1/3, Dvoryanska Str.,
UA-65082 Odesa, Ukraine*

²*National University 'Odesa Maritime Academy',
8, Didrikhson Str.,
UA-65029 Odesa, Ukraine*

The rational selection of the components of thermal-storage composite materials with phase change (PCMs) based on industrial paraffin wax (PW) and carbon nanostructures (CNS) will help to improve the efficiency of the thermal-storage systems. An experimental setup of a new design for measuring the caloric properties of the composite PCMs was created. Its main advantages are simple design, low cost and the possibility of samples visualization during the experiment. The setup applying is appropriate for estimation of the expediency of further composite PCMs' studying. The objects of experimental study are as follow: industrial PW with a melting point of 53.5°C, PW containing 0.000936 g·g⁻¹ of fullerene C₆₀, and PW containing 0.111 g·g⁻¹ of expanded graphite (EG). The EG in PW contributes to a slight decrease in temperatures of phase-transition start and finish (0.5–2.0°C); the presence of C₆₀ does not influence these parameters. The phase-transition total enthalpy for PW/EG is by 15–21% less, and for PW/C₆₀ is by 7–16% higher than for PW. The EG presence contributes to decreasing the heat capacity of PW liquid phase by 10–16%; oppositely, the 7–15% increase is observed at C₆₀ presence in PW. The obtained effects can be explained by both the presence of CNSs themselves and the structural changes in PW caused by CNSs. The obtained results have established the expediency of further studies of the composite PW/CNSs PCMs to confirm the obtained effects for PW/C₆₀ and to find the rational content of EG in PW/EG.

Рациональний вибір компонентів композитних термоакумулювальних матеріалів (ТАМ) із фазовим переходом на основі технічного парафіну (ТП) та вуглецевих наноструктур сприятиме підвищенню ефективності термоакумуляторів. Запропоновано нову конструкцію експерименталь-

ної установки для мірювання калоричних властивостей композитних ТАМ з фазовим переходом, яка вирізняється простотою конструкції, низькою вартістю та можливістю візуального спостереження за досліджуваним зразком. Застосування установки доречно для оцінювання доцільності подальшого вивчення композитних ТАМ. Об'єктами експериментального дослідження були: технічний парафін з температурою топлення у $53,5^{\circ}\text{C}$, парафін із вмістом $0,000936 \text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ фуллерену C_{60} і парафін із вмістом $0,111 \text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ терморозширеного графіту (ТРГ). Присутність ТРГ в парафіні сприяє незначному зниженню температур початку та кінця фазового переходу ($0,5\text{--}2,0^{\circ}\text{C}$); присутність C_{60} практично не впливає на ці параметри. Повна ентальпія фазового переходу для ТП/ТРГ була на $15\text{--}21\%$ меншою, а для ТП/ C_{60} — на $7\text{--}16\%$ вищою, ніж для ТП. Присутність ТРГ сприяє зниженню теплоємності рідкої фази парафіну на $10\text{--}16\%$, присутність C_{60} — збільшенню теплоємності на $7\text{--}15\%$. Одержані ефекти можуть бути пояснені як присутністю самих вуглецевих наноструктур, так і зміною структури парафіну через їхню присутність у парафіні. Показано доцільність подальших досліджень композитних ТАМ на основі парафіну та вуглецевих наноструктур задля підтвердження одержаних ефектів для PW/C_{60} і з метою пошуку раціональної концентрації ТРГ у ТП/ТРГ.

Key words: thermal storage, industrial paraffin wax, fullerene C_{60} , expanded graphite, specific isobaric heat capacity, total phase-transition enthalpy.

Ключові слова: термоакумуляція, технічний парафін, фуллерен C_{60} , терморозширений графіт, питома ізобарна теплоємність, повна ентальпія фазового переходу.

(Received 24 January, 2022; in revised form, 27 January, 2022)

1. INTRODUCTION

Thermal energy storage (TES) systems with phase change materials (PCMs) have drawn considerable attention from scientists last decade. TES systems with PCMs can absorb/release a large amount of heat within the operating temperature range due to the phase transition. Consequently, such systems can help address the mismatch between the energy incoming into the heat power systems and heat-energy output demand. Eliminating in/out energy mismatch is of prime importance to improve renewable energy utilization rate.

TES systems based on paraffin wax (PW) have great prospects for heating and hot water supply systems [1]. However, the low thermal conductivity of PW restricts its thermal performance and limits its large-scale applications. Adding a suitable proportion of high thermal conductivity components into the PW can enhance the heat transfer rate, and thus, improve the thermal efficiency of the whole TES [2, 3].

Expanded graphite (EG) and fullerene C_{60} are promising CNS for thermal conductivity enhancement. EG is highly thermally conductive and has a porous structure, making it an ideal candidate for the shape stabilization of PCMs [2]. At the same time, the use of C_{60} as a component of PCM is of aroused interest, since it was shown that a small portion of C_{60} significantly increases the thermal conductivity of PW [4]. In addition, C_{60} is contained in saturated hydrocarbons of high molecular mass (paraffin) in dissolved state simultaneously as small nanoparticles and large molecules without aggregation and precipitation [5].

There are quite a lot of papers dedicated to the measurement of the composite PCMs thermal conductivity but there are no studies of its caloric properties. For example, in Ref. [6], the effect of EG granules size on the structure and thermal conductivity of PW/EG was investigated. A thermal conductivity enhancement of up to 1695% compared with the PW was observed for the PW containing large EG particles *vs.* 340% for the fine EG particles. Regardless of the obtained excellent effect on thermal conductivity, the effect on the phase transition heat has not been studied. At the same time, the conclusion on the expediency of the studied PCMs in the industry can be obtained only after its thermal storage capacity studying.

Analysis of many studies shows that the presence of the solid components in composite PCMs with phase transition contribute to reducing their specific heat capacity and phase transition enthalpy (the latent heat of fusion) [2, 7, 8, 9, 10]. This effect is undesirable for TES systems. For example, in Ref. [7], it was shown that latent heat of fusion of the composite PCM with PW (92.2, 90.0, and 88.7 vol.% of PW) decreases with EG volume fraction increase. In Ref. [8], the EG (15 wt.%) was applied to support *n*-eicosane (paraffin C20) via vacuum impregnation. The DSC analysis indicated that the *n*-eicosane/EG has latent heat values of $199.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ for melting and $199.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ for freezing, exhibiting a large thermal storage capacity. The thermal conductivity of the composite with 15 wt.% of EG is 14.4 times more than that of pure *n*-eicosane, and the heating and cooling curves confirmed that the EG has substantially improved the thermal transfer rate of samples. Although the latent heat values for composite PCMs were obtained, it was not noted how these values decreased compared with the pure *n*-eicosane. The effect of the 2 wt.%, 4 wt.%, and 6 wt.% of EG (FireCarb TEG-315—A-type and FireCarb TEG-160—B-type) on the total heat storage capacity due to the phase transition of PW (melting temperature range of 53–57°C) were studied in [9]. The total heat storage capacity (differential scanning calorimeter) for PW is $144 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ vs $136 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ for A-type PW/EG. At the same time, the total heat storage capacity for B-type PW/EG varies between 140 and $154 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

This result is very promising for industrial applications.

The express study of the effect of various PCM components on caloric properties of promising composite PCMs is greatly important during their full-scale studying. The purpose of this study was to create the setup for express analysis of the caloric properties of composite PCMs and to investigate the effect of CNSs in PW on its specific isobaric heat capacity and the phase transition total enthalpy to analyse the expediency of application of the considered composite PCMs in TES systems. A rational selection of the PCMs components will contribute to an increase in the reaction rate of the system to thermal influences and, thus, to an increase of the overall efficiency of the TES systems [11].

2. MATERIALS AND OBJECTS OF STUDY

The following materials were used to prepare the composite PCMs:

- paraffin wax (PW) (industrial grade T-3, melting temperature 53.5°C, produced in Poland);
- fullerene C₆₀ (purchased from Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co., Ltd., China, CAS# 99685-96-8), purity 0.995 g·g⁻¹;
- expanded graphite (highly conductive expanded graphite powder GFG200, supplier the SGL Sigratherm, Germany, purity not less than 95 wt.%, D_{50} determined by sieve analysis 200 μm, powder bulk density 100 g·l⁻¹).

The technique of PCM preparation was based on pristine EG mixing with moulded PW (70–75°C) and mechanical stirring of the components. No previous treatment of components was implemented. A rapid separation into pure PW and PW containing EG with a clear interface was observed several hours after preparing the composite PCM. It is assumed that stable and almost fully filled by PW structure of EG has been obtained in the precipitated layer. After crystallization of the PW/EG, the upper pure PW was carefully removed and weighed. The required quantity of the components was measured using the Model GR 300 electronic balance with the instrument uncertainty of 0.5 mg.

The first step of the composite PCMs preparation containing C₆₀ consists of C₆₀ mixing with molten PW, mechanical stirring, and sonication for 2 hours using an ultrasonic generator UZG 13-0.1/22 (frequency 22 kHz, power 0.1 kW). During ultrasonic treatment, the temperature was maintained at about 65 ± 5°C. During the second step, the composite PCM containing C₆₀ was kept for 5 days in the liquid phase at the temperature of about 70°C. This is necessary because it takes considerable time to reach the saturation equilibrium, namely, from several hours to several days. Sonication not only accelerates C₆₀ dissolution but also can contribute to the formation

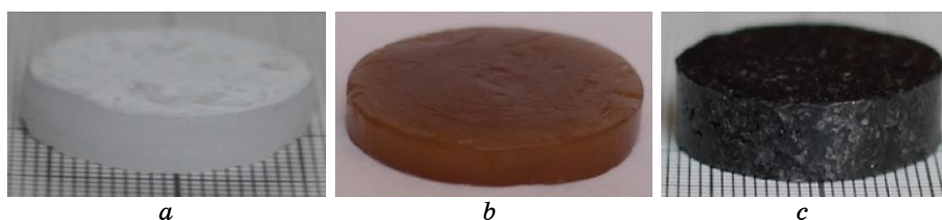


Fig. 1. The pictures of the composite PCM samples: *a*—pure PW; *b*—PW containing $0.000936 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of C_{60} ; *c*—PW containing the $0.111 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of EG.

of supersaturated fullerene solutions with its further crystallization [5]. The obtained solution was considered supersaturated, since during the following 5 days precipitation of C_{60} crystals was observed. The precipitate with C_{60} crystals was removed after PW/ C_{60} crystallization. The precipitate was weighed, washed repeatedly by *n*-pentane to remove PW (C_{60} has very low solubility in *n*-pentane $0.005 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ at 20°C [12]), filtered through a paper filter and weighed. Thus, the saturated solution of C_{60} in PW was obtained and the saturation mass fraction of C_{60} at $65\text{--}70^\circ\text{C}$ was determined.

Thus, three PCMs were used in the further experiments:

- pure PW (shown as PW in the figures and text);
- PW containing the $0.000936 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of fullerene C_{60} (shown as PW/ C_{60} in the figures and text);
- PW containing the $0.111 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of EG (shown as PW/EG in the figures and text).

The pictures of the PCM samples (in form of pellets with diameter $25 \pm 0.2 \text{ mm}$ and thickness $4.0\text{--}6.5 \text{ mm}$) are presented in Fig. 1.

3. EXPERIMENTAL SETUP AND TECHNIQUE OF EXPERIMENT

The measurement of the phase transition total enthalpy and specific isobaric heat capacity of the composite PCM samples was performed by the method of monotonic heating in the calorimeter of the variable temperature. The schematic diagram of the experimental setup is presented in Fig. 2.

To minimize the heat losses from the measuring cell, the following design approaches were used: vacuum-degassing the system under the vacuum glass cover up to 0.05 mm Hg (6.67 Pa); mounting the aluminium foil screen 10; installation of the measuring cell 8 on a metal plate 2 using three thin Teflon pins.

The calorimetric heater 7 made of a constantan wire (0.15 mm in diameter and 4.2 m in length) was installed in the middle of the measuring cell. The electrical resistance of the heater was 125 Ohm . The heater 7 was installed in such a way as to form a uniform tem-

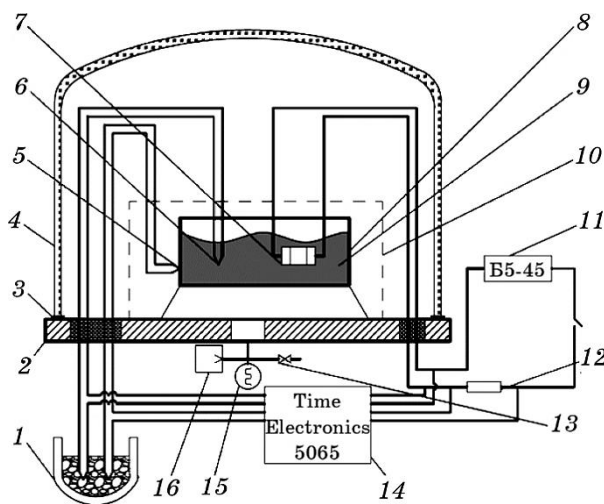


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup: 1 is the Dewar vessel with $t = 0^\circ\text{C}$; 2 is the metal plate; 3 is the vacuum seal; 4 is vacuum glass cover; 5, 6 are the thermocouples; 7 is the electric heater; 8 is the measuring cell; 9 is the test sample; 11 is the regulated power supply; 12 is the standard resistor; 13 is the air-admission valve; 14 is the multimeter; 15 is the thermocouple vacuum transducer; 16 is the vacuum pump.

perature field during heating. The regulated power supply 11 was applied for electricity supplying of the calorimetric heater 7. Electric current parameters of the calorimetric heater 7 were measured by the multimeter 14 by realizing the compensation method with the reference resistance coil 12. The power of the heater 7 during the experiment was 1.786 ± 0.002 W. The temperatures of the sample and the surface of the cell were measured with a step of 6 seconds using the absolute thermocouples 6 and 5, correspondingly.

Preparation for the experiment contained the following steps: weighing the PCM sample in the measuring cell 8 (the sample had to cover the heater); installing the glass cover 4 on the metal plate 2 and turning on the vacuum system; turning on the heater 7 when the pressure reaches 0.05 mm Hg. Next, the readings of the thermocouples 5 and 6 and electric current parameters on the heater were recorded every 6 seconds until the thermocouple 5 readings reached approx. 80°C (heating mode). The heater was turned off and the readings of the thermocouples 5 and 6 were recorded until the thermocouple 5 readings reached approx. 35°C (cooling mode). The test was performed twice for each sample. Masses of the samples were the following: 7.9900 g for PW, 7.8606 g for PW/C₆₀, and 7.2118 g for PW/EG.

The measurement of heat loss at different temperatures of the

cell wall (readings of thermocouple 5) has been performed. The time-constant power of the heater 7 that ensured the constancy of the thermocouple 5 readings was determined in the multiplied experiment (Fig. 3). The obtained temperature dependence of heat loss was fitted by Eq. (1):

$$P_{loss} = -0.00058047t_5^2 + 0.086109t_5 - 1.8449, \quad (1)$$

where t_5 is the temperature of the measuring cell wall (readings of the thermocouple 5) [°C].

Moreover, the calorimeter heat capacity (the energy needed to increase the temperature of the calorimeter elements, namely, measuring cell 8, thermocouples 5 and 6, heater 7, per one °C) was calculated. In the range of the experiment temperatures, the calorimeter heat capacity was assumed constant: $A = 8.25036 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

The heat supplied to the studied PCM sample during its heating was calculated by Eq. (2):

$$Q = P\Delta\tau - P_{loss}\Delta\tau - A\Delta t, \quad (2)$$

where P is the power of the heater [W]; $\Delta\tau$ is the time of heat power supply to the PCM sample during its temperature increasing on Δt [s]; P_{loss} is heat loss [W]; A is the calorimeter heat capacity [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$].

The heat released by the studied PCM sample during its cooling was calculated by the Eq. (3):

$$Q = P_{loss}\Delta\tau - A\Delta t. \quad (3)$$

Specific isobaric effective heat capacity (the heat spent both on

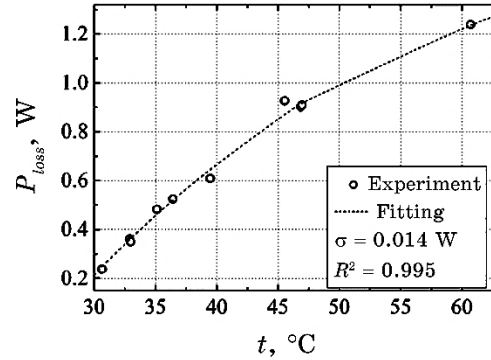


Fig. 3. Dependence of heat loss on the temperature of the measuring cell wall (reading of thermocouple 5) at the ambient temperature of $28.5 \pm \pm 0.8^\circ\text{C}$.

temperature increase and structural changes in the material are considered) of the PCM sample is

$$c_p = \frac{Q}{m\Delta t}, \quad (4)$$

where c_p is the specific isobaric effective heat capacity [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]; Δt is the PCM sample temperature change during time $\Delta\tau$; m is the mass of the sample [g].

The total enthalpy of solid–liquid phase transition λ_{S-L} is

$$\lambda_{S-L} = \frac{(P - P_{\text{loss}})\Delta\tau_{S-L} - A\Delta t_{S-L}}{m}, \quad (5)$$

where $\Delta\tau_{S-L}$ is the phase transition duration (obtained from the thermograms) [s]; Δt_{S-L} is the difference between the temperatures of start and finish of the phase transition.

4. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Results

One of the obtained in the experiment time dependences of the sample temperature is shown in Fig. 4. The obtained thermograms demonstrate diffuse in time and temperature phase transitions. The presence of the diffuse phase transitions can be explained as follows: the heat supplied to the sample (or released by the sample) during its heating/cooling, can be simultaneously consumed by changing the sample temperature, phase transition or the sample

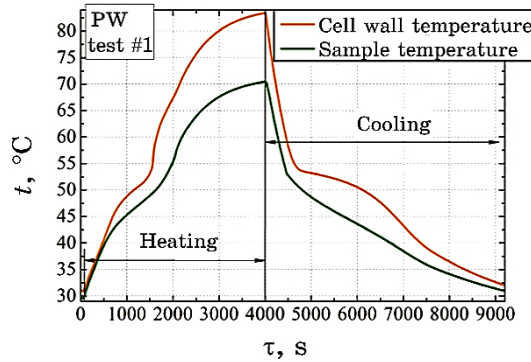


Fig. 4. Time dependence of the PW sample temperature (readings of thermocouple 6) and the cell wall temperature (the readings of the thermocouple 5) during the sample heating and cooling.

superheating/supercooling. According to the mentioned reasons, the evaluation of the temperature and total enthalpy of the phase transition using the obtained thermograms was a complex task.

The obtained in experiment time dependences of the samples' temperature were divided into several sections, which have been fitted by a polynomial dependence (with standard deviation σ no more than 0.03 K). The temperature dependences of the specific isobaric effective heat capacity of the PCMs samples were obtained (Fig. 5) using the fitting dependences and Eqs. (1)–(4).

The interpretation of the obtained data is a complex task for the following reasons. Firstly, industrial PW is a mixture of hydrocarbons of different molar masses. Secondly, PW has a heterogeneous solid phase structure (various sizes of crystals and amorphous inclusions). Moreover, solid PW contains dissolved air [13, 14].

Both different melting temperatures of the individual components and endothermicity of deaeration during melting lead to the appearance of the peaks and troughs on the obtained temperature dependences of the specific isobaric heat capacity. These effects are complicated to explain. Given the above, the evaluation of the phase transition total enthalpy instead of the phase transition latent heat is appropriate for the composite PCMs. Moreover, for the determination of the phase transition parameters, it is expedient to use the results of the experiment during the sample's cooling. Herewith, the influence of the main noise factors (the temperatures' field nonuniformity during heating and deaeration influence) is absent.

Obtained from the temperature dependences of the specific effective heat capacity (Fig. 5) parameters (the temperatures of start and finish of the phase transition, the phase transition total enthalpy and specific isobaric heat capacity of the liquid phase in the studied temperature range) are given in Table 1. When the cooling process is considered, the term $P\Delta\tau$ in Eq. (5) is equal to zero and the term $P_{loss}\Delta\tau$ is negative. The value of $P_{loss}\Delta\tau$ was evaluated as an integral in the range from the temperature of the beginning to the temperature of the end of the phase transition of the function $t_5 = f(\tau)$ (Fig. 5). Additionally, to verify the obtained results, the PW latent heat was evaluated (Fig. 6). The experimental latent heat values were compared with references data for PW with close melting point (Table 2). It should be noted that the accurate determination of the temperatures of start and finish of the phase transition by the obtained dependences was complicated. Therefore, the obtained latent heat values for PW are approximate.

4.2. Uncertainty Analysis

The uncertainty analysis of the specific isobaric heat capacity was

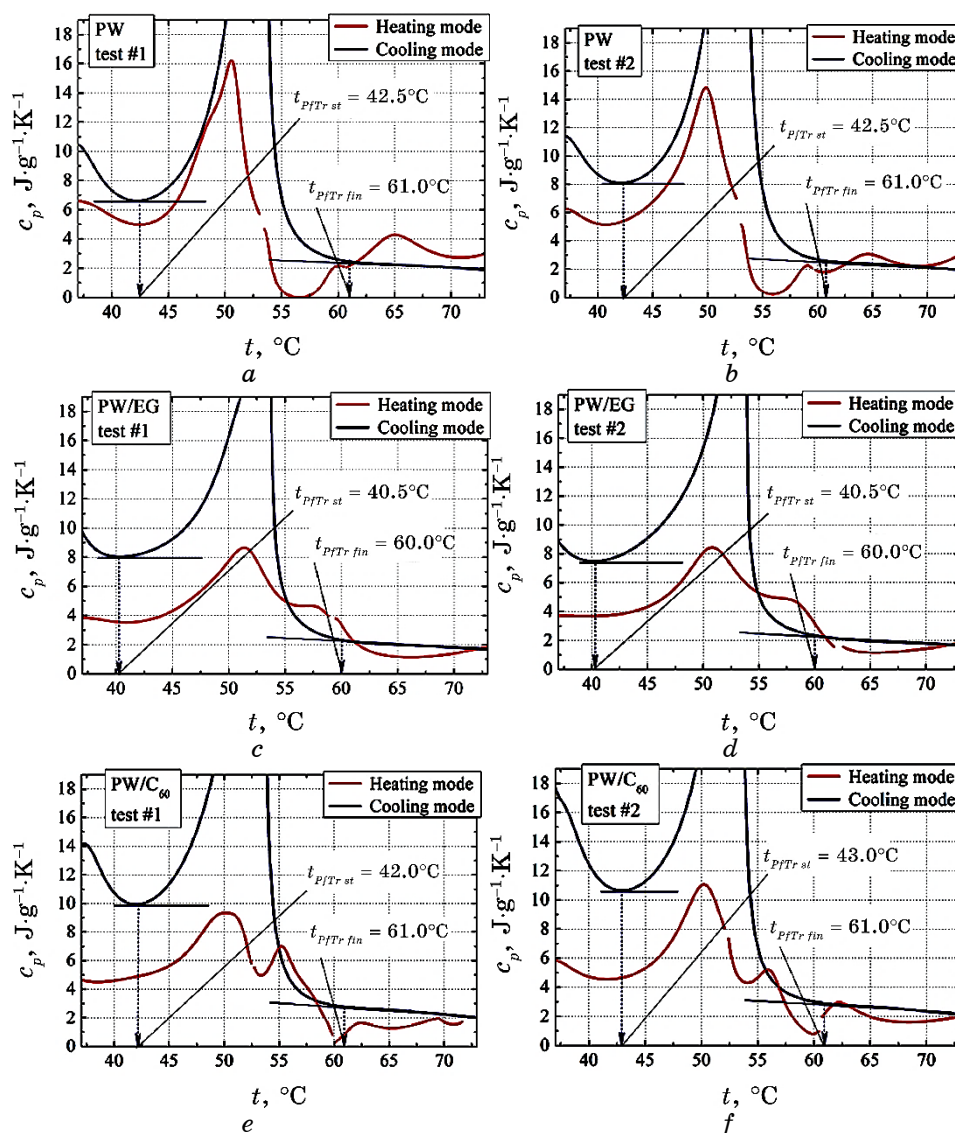


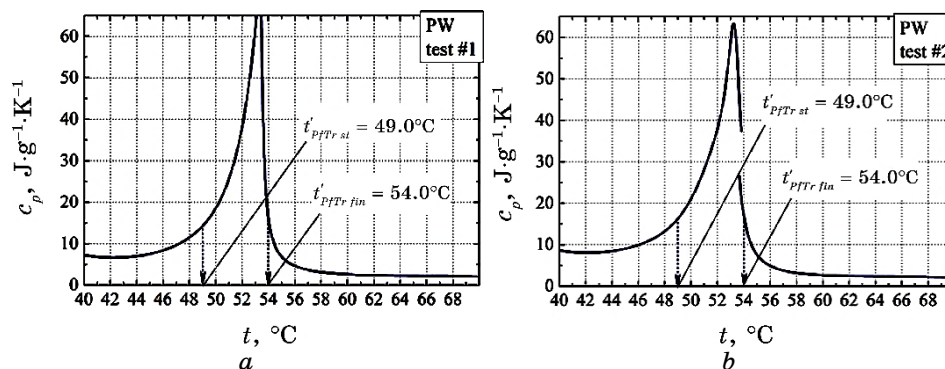
Fig. 5. The temperature dependence of the specific isobaric effective heat capacity for the samples of PW (a and b), PW/EG (c and d), and PW/C₆₀ (e and f).

performed according to the recommendations reported by Taylor and Kuyatt [18]. Both components of the uncertainty, namely, type A ‘random’ and type B ‘systematic’, have been considered.

The inputs for the uncertainty evaluation and evaluated maximum combined standard uncertainties are listed in Tables 3 and 4.

TABLE 1. Solid–liquid phase transition parameters for the object of study.

	The total enthalpy of the phase transition			Specific isobaric heat capacity (liquid, 61–70°C), $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	Starting temperature, °C	Finishing temperature, °C	Specific heat, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	
PW (test 1)	42.5	61.0	256.8	2.22
PW (test 2)			273.4	2.34
PW/EG (test 1)			215.5	1.99
PW/EG (test 2)	40.5	60.0	219.3	1.96
PW/C ₆₀ (test 1)	42.0–43.0	61.0	293.1	2.52
PW/C ₆₀ (test 2)			306.4	2.63

**Fig. 6.** The temperature dependence of the specific isobaric effective heat capacity for the samples of PW used for evaluation of the phase transition latent heat.

Since the evaluation of the caloric properties was performed for the cooling mode, the uncertainty of the power heater was not taken into account.

4.3. Discussion

The obtained in experiment values of the specific isobaric effective heat capacity of the PW solid phase (Fig. 5, *a*, *b*) are significantly

TABLE 2. The caloric properties of laboratory grade and industrial grade types of paraffin.

Grade	Laboratory grade	Industrial grade
Phase transition latent heat, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	146 $t_{phTr} = 54.4^\circ\text{C}$ [15] 194.6 $t_{phTr} = 41.6^\circ\text{C}$ (<i>n</i> -docosan) [10]	171–175 $t_{phTr} = 53.5^\circ\text{C}$ (own measurement) 170 average value for all PW [16] 184 $t_{phTr} = 52\text{--}54^\circ\text{C}$ (producer Ter Hell Paraffin, Hamburg, FRG) [15] 210 $t_{phTr} = 45\text{--}48^\circ\text{C}$ (producer Sun Company, USA) [15] 184.48 $t_{phTr} = 53^\circ\text{C}$ [17] 147–163 $t_{phTr} = 48\text{--}68^\circ\text{C}$ [17]
Specific isobaric heat capacity, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	2.38 (liquid) and 1.93 (solid) $t_{phTr} = 41.6^\circ\text{C}$ (<i>n</i> -docosan) [10]	2.2–2.3 (liquid) $t_{phTr} = 53.5^\circ\text{C}$ (own measurement) 2.384 (solid) $t_{phTr} = 53^\circ\text{C}$ [17] 2.981 (liquid, $60\text{--}63^\circ\text{C}$) and 2.604 (solid, $35\text{--}40^\circ\text{C}$) $t_{phTr} = 48\text{--}68^\circ\text{C}$ [17]

higher than the references values (Table 2). The presence of the peaks and troughs on the effective heat capacity temperature dependences should be noted. Their presence can be explained both by phase transitions of industrial PW components and by the heat absorption at the deaeration of the moulded PW. Moreover, the amplitude and location of peaks and troughs on the temperature dependencies of the effective heat capacity are different for all objects of study. These effects can indicate that C_{60} and EG in PW differently affect the level of modification of the PW internal structure and the content of dissolved air in PW.

The application of the vacuum glass cover allowed both to observe visually the appearance of gas bubbles in the sample during its melting and to indicate superheating of the sample solid phase during heating above the melting temperature (up to 20°C by thermocouple 6 readings). The C_{60} and EG in PW contributed to a decrease in superheating degree.

The obtained values of the phase transition latent heat and specific isobaric heat capacity of PW liquid phase (Table 1) are in agreement with the references data (Table 2). This result allows performing a comparative analysis of the effect of various CNSs on the caloric properties of composite PCMs using the proposed in this paper experimental setup.

An analysis of Fig. 5 has shown that the EG ($0.111 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) in PW contributes to a slight decrease in the temperatures of start and finish of the phase transition ($0.5\text{--}2.0^\circ\text{C}$), on the other hand, the presence of C_{60} ($0.000936 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) does not affect these parameters.

TABLE 3. Input parameters for uncertainty evaluation.

Parameter	Uncertainty, unit
Mass	0.0005 g
Temperature	0.5 K
Time	0.5 s

TABLE 4. Summary of uncertainty evaluation.

Parameter	Maximum combined standard uncertainty
EG mass fraction	0.001 g·g ⁻¹
C ₆₀ mass fraction	0.01 g·g ⁻¹
Type A uncertainty for heat loss	0.014 W
Calorimeter heat capacity	0.017 J·K ⁻¹
Difference of temperatures of phase transition start and finish	0.4 K
Released heat	0.2 J
Specific isobaric heat capacity	0.07 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
Phase transition total enthalpy	6.9 J·g ⁻¹

The obtained experimental data have shown that the presence of 0.111 g·g⁻¹ of EG in PW contributes to a decrease of the phase transition total enthalpy by 15–21%. This effect was expected. In the authors' opinion, this can be explained by the following. Firstly, EG is not involved in the phase change (0.111 g·g⁻¹). According to this approach, the total enthalpy of the phase transition of the composite PCM is almost equivalent to the values calculated by multiplying the total enthalpy of pure PW with its mass fraction. This approach is confirmed by the results of some authors. For example, in Ref. [10], it was shown that the latent heat of form-stable EG-based composite PCM saturated with 90 wt.% paraffin is 178.3 kJ·kg⁻¹ *vs.* 194.6 kJ·kg⁻¹ for pure paraffin. This is close to the results within the approach described above. Secondly, a 'solid-like' structured phase from the molecules of the base fluid near the surface of the solid component can be formed in the composite PCMs in the liquid state. Conceivably, either this phase has not the structure change or it is needed less heat on structural change during the phase transition. The presence of this phase can contribute to a decrease in the phase transition total enthalpy (its relative values were estimated by the approach mentioned above). At the same time, there are studies with the opposite result. In Ref. [19], it was reported that small content of EG in PW (0.5–1.0 wt.%) leads to an

increase in the melting and freezing latent heats (up to 5% and 7%, respectively) compared to pure PW. When the content of EG increase up to 3.0–4.0 wt.%, the decrease in the latent heat was observed compared to pure PW. The authors of Ref. [19] explained the obtained enhancement by the increase in the PW crystallinity and the strong intermolecular interactions or adhesive work derived from van der Waals force between PW and EG at a small fraction of EG.

The effect of increasing the phase transition total enthalpy by 7–16% at the presence of $0.000936 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of C_{60} in PW is noteworthy. This effect can be explained by PW's internal structure change around the C_{60} molecules. The effect of C_{60} on the internal structure changes in hydrocarbons was considered in the studies [20–23], in which the solution of fullerenes C_{60} and C_{70} in aromatic hydrocarbons were investigated. In addition, similar results of the effect of a low fraction of CNSs in PW on its phase transition latent heat were obtained in several studies. For example, it is discussed in the previously mentioned study [19]. In addition, in Ref. [24], it was established 6.3%-higher enthalpy of phase change for MWCNT (0.5% wt.)/paraffin nanocomposite vs pure paraffin. The obtained effect in Ref. [24] was explained by the more rapid nucleation of larger crystallites by MWCNTs proceeding via short- and long-range templating as well as intrinsic characteristics of MWCNTs.

A qualitatively similar effect of C_{60} and EG was observed for the specific isobaric heat capacity of the liquid phase of the objects of study: the presence of $0.111 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of EG in PW contributed to the heat capacity decreasing by 10–16%, while the presence of $0.000936 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ of C_{60} , to the heat capacity increasing by 7–15%.

The obtained quantitative results require more accurate further measurements to confirm them and to clarify the physical effects. The confirmation of the obtained effects for PCM PW/ C_{60} is an important step for their introduction in the industry since an increase in the phase transition total enthalpy of PCM will allow to increase the efficiency of TES systems and to reduce their mass and size. Further studying of PCM PW/EG is important to find a rational content of EG. The reasonable content of EG can significantly increase the thermal conductivity of PCM, which will improve the efficiency of TES systems.

5. CONCLUSION

The experimental setup of a new design for measuring the composite PCMs caloric properties was created. Setup advantages are the simple design, low cost (compared to adiabatic calorimeter or differential scanning calorimeter), and visualization of the sample dur-

ing the experiment. The setup applying is appropriate for estimation of expediency of further studying of composite PCMs.

It was shown that the EG content ($0.111 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) in PW (melting point 53.5°C) contributes to a slight decrease in the temperatures of start and finish of the phase transition ($0.5\text{--}2.0^\circ\text{C}$), on the other hand, the presence of C_{60} ($0.000936 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) does not affect this parameter. The phase transition total enthalpy for PW/EG was 15–21% less and for PW/ C_{60} was 7–16% higher than for pure PW. A qualitatively similar effects of C_{60} and EG were observed for the specific isobaric heat capacity of the liquid phase of the objects of study: the EG contributed to decreasing the heat capacity of PW by 10–16%; oppositely, C_{60} presence in PW increases its heat capacity by 7–15%. The obtained effects can be explained by both presences of the CNSs themselves, and structural changes in the PW caused by CNSs.

The expediency of further studies of composite PCMs from PW/CNSs to confirm the obtained effects for PW/ C_{60} and to find a rational fraction of EG in PW/EG was proven.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to the National Research Foundation of Ukraine (project No. 2020.02/0125) for financial support of this study.

REFERENCES

1. K. Faraj, M. Khaled, J. Faraj, F. Hachem, and C. Castelain, *J. Energy Storage*, **33**: 101913 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101913>
2. P. K. S. Rathore and S. K. Shukla, *Renewable Energy*, **176**: 295 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.068>
3. O. Khliyeva, V. Zhelezny, A. Paskal, Ya. Hlek, and D. Ivchenko, *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, **4**, No. 5 (112): 12 (2021); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.239065>
4. O. Khliyeva, V. Zhelezny, A. Nikulin, M. Lapardin, D. Ivchenko, and E. Palomo del Barrio, *Proc. 11th Int. Conf. 'Nanomaterials: Applications & Properties' (September 5–11, 2021, Odesa, Ukraine)*, TPNS04-2; <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568522>
5. N. O. Mchedlov-Petrosyan, *Chemical Reviews*, **113**, No. 7: 5149 (2013); <https://doi.org/10.1021/cr3005026>
6. Y. Zhao, L. Jin, B. Zou, G. Qiao, T. Zhang, L. Cong, F. Jiang, C. Li, Y. Huang, and Y. Ding, *Appl. Therm. Eng.*, **171**: 115015 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115015>
7. X. L. Wang, B. Li, Z. G. Qu, J. F. Zhang, and Z. G. Jin, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **155**: 119853 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119853>

8. C. Li, B. Zhang, and Q. Liu, *J. Energy Storage*, **29**: 101339 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101339>
9. M. Kenisarin, K. Mahkamov, F. Kahwash, and I. Makhkamova, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **200**: 110026 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110026>
10. A. Sari and A. Karaipekli, *Appl. Therm. Eng.*, **27**, Iss. 8–9: 1271 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004>
11. Y. Grosu, Y. Zhao, A. Giacomello, S. Meloni, J. L. Dauvergne, A. Nikulin, E. Palomo, D. Yulong, and A. Faik, *Appl. Energy*, **269**: 115088 (2020); doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115088
12. R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **97**: 3379 (1993); <https://doi.org/10.1021/j100115a049>
13. L. Klintberg, M. Svedberg, F. Nikolajeff, and G. Thornell, *Sens. Actuators A*, **103**, Iss. 3: 307 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00403-X](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00403-X)
14. J. DeSain, B. Brady, K. Metzler, and T. Curtiss, *Proc. 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. & Exhibit (August, 2009, Denver, Colorado)*, AIAA 2009-5115; <https://doi.org/10.2514/6.2009-5115>
15. A. Sharma, S. D. Sharma, and D. Buddhi, *Energy Convers. Manage.*, **14**: 1923 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00131-5](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00131-5)
16. M. Freund, R. Csicos, S. Keszthelyi, and G. Y. Mozes, *Paraffin Products: Properties, Technologies, Applications* (Amsterdam: Elsevier: 1982), p. 335.
17. N. Ukrainczyk, S. Kurajica, and J. Šipušić, *Chem. Biochem. Eng. Q*, **24**, No. 2: 129 (2010).
18. B. N. Taylor and C. E. Kuyatt, *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. NIST Technical Note 1297 1994 Edition* (Washington: NIST: 1994), p. 20.
19. G. Fang, M. Yu, K. Meng, F. Shang, and X. Tan, *Energy & Fuels*, **34**, No. 8: 10109 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00955>
20. B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, and S. K. Tabarov, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.*, **52**, Iss. 6: 773 (2013); <https://doi.org/10.1080/00222348.2012.721654>
21. B. M. Ginzburg, S. Tuichiev, D. Rashidov, F. H. Sodikov, S. H. Tabarov, and A. A. Shepelevskii, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.*, **54**, Iss. 5: 533 (2015); <https://doi.org/10.1080/00222348.2015.1010635>
22. V. P. Zhelezny, K. Y. Khanchych, I. V. Motovoy, and A. S. Nikulina, *J. Mol. Liq.*, **328**: 115416 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115416>
23. V. P. Zhelezny, K. Y. Khanchych, I. V. Motovoy, and A. S. Nikulina, *J. Mol. Liq.*, **338**: 116629 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116629>
24. A. W. Kuziel, G. Dzido, R. Turczyn, R. G. Jędrzyśiak, A. Kolanowska, A. Tracz, W. Zieba, A. Cyganiuk, A. P. Terzyk, and S. Boncel, *J. Energy Storage*, **36**: 102396 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102396>

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.Fy, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.Dw, 88.40.hj

Synthesis and Optical Characteristics of PVP/NiO Nanocomposites for Optoelectronics Applications

Maithem Hussein Rasheed¹, Abdulsattar Khudhair Abbas²,
Farhan Lafta Rashid³, and Ahmed Hashim⁴

¹*College of Engineering — Al-Musayab University of Babylon,
Hillah, Iraq*

²*College of Engineering,
Department of Biomedical Engineering,
University of Kerbala,
Kerbala, Iraq*

³*College of Engineering,
Department of Petroleum Engineering,
University of Kerbala,
Kerbala, Iraq*

⁴*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

Synthesis of polyvinyl pyrrolidone (PVP)/nickel oxide (NiO) nanocomposites' films and their optical properties are investigated. The films are prepared with various ratios of PVP and NiO nanoparticles. The absorption of PVP/NiO nanocomposites in UV region is high. With increasing the concentration of NiO nanoparticles, the PVP absorbance is increasing too; so, it is possible to use it in different applications such as transistors and solar cells. By increasing the concentration of NiO nanoparticles, the PVP optical conductivity is increasing, but the energy gap and transmittance are decreased.

Досліджено синтезу плівок нанокмпозитів полівінілпіролідон (ПВП)/оксид Ніклю (NiO) та їхні оптичні властивості. Плівки готуються з різними співвідношеннями ПВП та наночастинок NiO. Вбирання нанокмпозитів ПВП/NiO в ультрафіолетовій зоні є високим. Зі збільшенням концентрації наночастинок NiO вбирання ПВП також збільшується; тому його можна використовувати в різних сферах застосування, таких як транзистори та сонячні елементи. Збільшенням концентрації наночастинок NiO оптична провідність ПВП збільшується, але енергетична щільність та коефіцієнт пропускання зменшуються.

Key words: polyvinyl pyrrolidone, NiO, nanocomposites, optical constants, absorption, energy gap.

Ключові слова: полівінілпіролідон, оксид Ніклю, нанокompозити, оптичні константи, вбирання, енергетична щільність.

(Received 8 October, 2021; in revised form, 11 October, 2021)

1. INTRODUCTION

There are many exceptional features, which make polymers attractive in most researches because of the broad application fields. It can be used in several applications for example in scientific field because of its low cost, easy to product, processability and durability.

Also, some characteristics should be taken into account for choosing the suitable polymers in practical field such as chemical constancy, hydrophilic & hydrophobic equilibrium, bio-harmonizing, optoelectronic activities, and other functionalities (for example, wettability, solvability, templates). Maintaining the above-mentioned properties and improving them assure features similar to heat resistance, strength and modulus, while increasing the application means that these materials are the maximum challenges in the field of polymers in many instances. Furthermore, polymers can tolerate better shaping and easier processing of the composites.

Due to the reality, polymer medium carries the features of the host polymer medium and the guest nanoparticles; it can be used in the construction of nanoparticles (NPs). Inorganic metal-oxide semiconductor NPs formed in the polymer matrices had attracted significant attention, due to the outstanding characteristics of the materials. The NPs fabricated in such manner exhibited interesting properties such as optical, electrical, magnetic, catalytic, and mechanical features, which were distinct from those observed in their molecular and bulk materials counterparts [1].

Generally, the polymers are the material of great interest because of their low cost, easy processability, low weight, high quality surfaces and easy fabrication of thick and thin samples. The most valuable property of polymer is that they have the capacity to inhibit electrical conductivity as an insulator. In addition to these, the PVP is known to have pharmaceutical importance and possesses good electrical storage capacity, dopant-dependant electrical and optical properties. Due to these remarkable characteristic features, it has drawn a special attention among the conjugated polymers [2].

Nickel oxide (NiO) is a *p*-type semiconductor with wide optical band gap energy of 3–4 eV, and it exhibits a cubic crystallographic

structure as a dominated structure. NiO has attractive applications such as sensors, batteries, memory devices, solar cells, and energy storage [3].

NiO has a large exciton binding energy and having a large band gap ranging from 3.6 to 4.0 eV. NiO nanoparticles have many unique optical, chemical, electrical and magnetic properties. Nanometer-size NiO is expected to possess many better properties than those of bulk NiO. NiO nanoparticles are much more effective catalysts than commercial NiO powder for catalytic reduction of carbon dioxide to methanol. NiO nanoparticles have applications in the field of ceramic materials, electronic components, sensors, magnetic data-storage materials and catalysts. NiO has many applications in solar thermal absorber, catalyst for oxygen evolution, photo electrolysis and electro chromic device.

Composites have excellent properties such as high hardness, high melting point, low density, low coefficient of thermal expansion, high thermal conductivity, good chemical stability and improved mechanical properties such as higher specific strength, better wear resistance and specific modulus and have good potential for various industrial fields [4].

The composites and nanocomposites materials have many modern applications like thermal energy storage and biomedical fields [5–10]. This work deals with the effect of NiO NPs on PVP optical property for using it in diverse optoelectronics fields.

2. MATERIALS AND METHODS

The PVP/NiO nanocomposites films were synthesized by using casting technique on glass slides. The solution of PVP was prepared by dissolving 0.5 gm of PVP in the distilled water (20 ml). The nickel oxide nanoparticles (NiO NPs) were added to PVP solution with various ratios: 1.5, 3 and 4.5 wt.%. The optical properties PVP/NiO nanocomposites were measured in range of wavelength from 300 nm to 900 nm by spectrophotometer (UV/1800/Shimadzu). The absorption coefficient (α) of nanocomposites is determined by Ref. [11]:

$$\alpha = (2.303A)/t, \quad (1)$$

A and t are the absorbance and thickness of sample, respectively. The non-direct transition model for amorphous semiconductors is given by following equation [12]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r, \quad (2)$$

where B is constant, E_g is photon energy. The optical conductivity

can be determined by the following equation [13]:

$$\sigma = \alpha nc / (4\pi) . \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1, 2 represent the variation of absorbance and transmittance spectra for PVP/NiO nanocomposites' films with photon

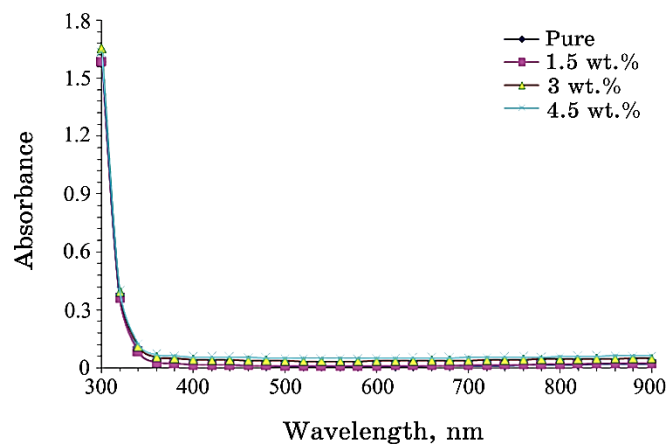


Fig. 1. Variation of absorbance spectra for PVP/NiO nanocomposites with photon wavelength.

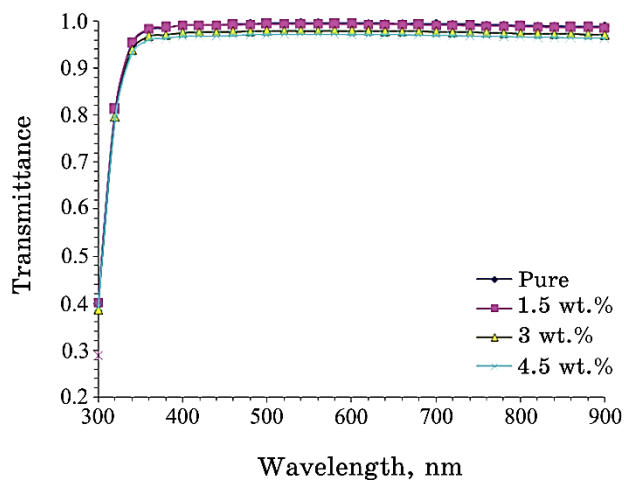


Fig. 2. Variation of transmittance spectra for PVP/NiO nanocomposites with photon wavelength.

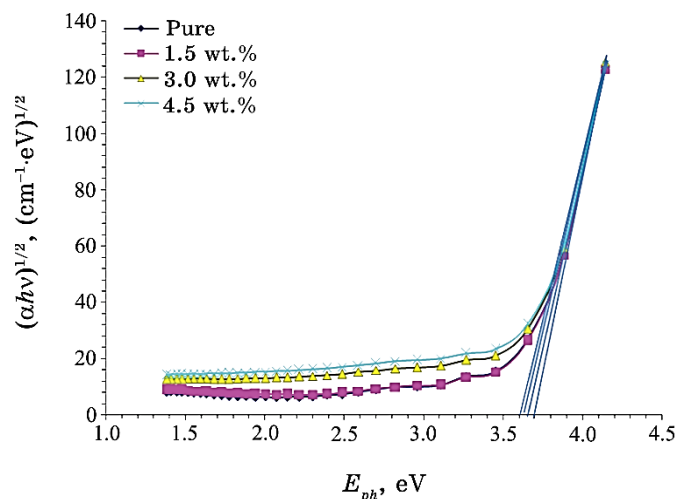


Fig. 3. Energy band gap for allowed indirect transition of PVP/NiO nanocomposites.

wavelength range 300–900 nm. These figures show the absorbance of PVP increases while the transmittance decreases with the increase in NiO nanoparticles' concentration. The increase of the absorbance and decrease of the transmittance are due to the increase of charge carriers' number in the nanocomposite. The increase in absorption is due to charge transfer transitions [14–16].

Figure 3 shows the indirect allowed transition energy gap for PVP/NiO nanocomposites films. As shown in this figure, the energy gap of PVP reduces with the increase in nanoparticles NiO concentrations; also, it is important to remind that this concert caused by forming of levels in the energy gap. There are two steps when the electron moves in this case: first step is taking up the transition in the valence band; second step is in the conduction band and to the confined levels because of increase of the concentration of NiO nanoparticles. The conduction of electrons depends on the concentrations of NiO nanoparticles. From the results, it is obvious the existence of strong intermolecular relations between doping component and composite; this guide to reduce the space between bonding and antibonding molecular orbitals, and a less significant photon energy is necessary to be expecting electrons from π - to π^* -molecular levels compact as well [17].

Figure 4 shows the variant in optical conductivity of PVP/NiO nanocomposites' films and energy of photon. This figure shows that the PVP optical conductivity rises with raises in concentration of NiO nanoparticles; this behaviour is certified to increase of density and absorption coefficient [18, 19].

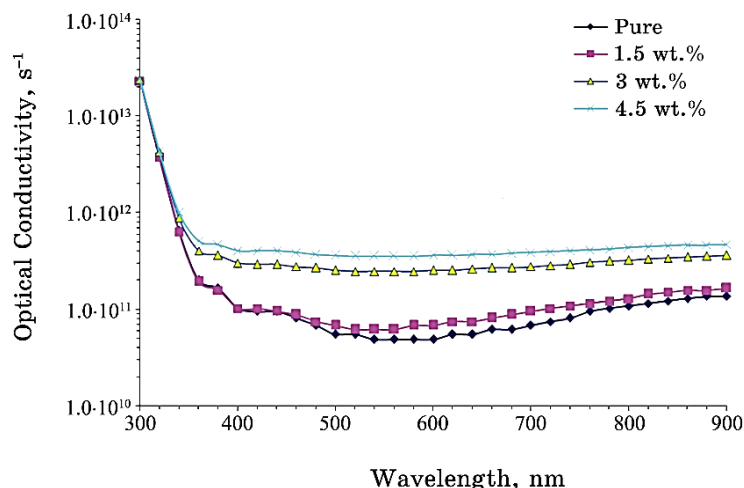


Fig. 4. Variation of optical conductivity of PVP/NiO nanocomposites with energy of photon.

4. CONCLUSIONS

In this work, the optical properties of PVP/NiO nanocomposites' films were studied to use it for different optoelectronics applications. The experimental results showed that the absorbance of PVP increases while the transmittance decreases with the increase in NiO nanoparticles' concentration that make it is useful for various optical and electronic applications. In addition, optical conductivity increases while the energy gap decreases as NiO nanoparticles' concentration increases.

REFERENCES

1. I. M. Alibe, K. A. Matori, H. A. A. Sidek et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **136**: 2249 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7874-7>
2. A. Dhanalakshmi, C. Amutha, B. Lawrence, K. Kulathuraan, V. Ramadas, and B. Natarajan, *Int. J. of Current Res.*, **5**, No. 11: 3408 (2013).
3. A. A. A. Ahmed, E. A. A. Alahsab, and A. M. Abdulwahab, *Results in Physics*, **22**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.103938>
4. S. Sharma, Pallavi, S. Kumar, S. Dahiya, and N. Budhiraja, *Advances in Applied Science Research*, **4**, No. 1: 124 (2013).
5. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 336 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1538](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538)
6. F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **454**: 012113 (2018); [doi:10.1088/1757-899X/454/1/012113](https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113)
7. A. S. Shareef, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal*

- of Scientific & Technology Research*, **8**, No. 11: 1041 (2019).
8. A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **518**: 032059 (2019); [doi:10.1088/1757-899X/518/3/032059](https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059)
9. F. L. Rashid, A. Hadi, N. H. Al-Garah, and A. Hashim, *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*, **8**, No. 1: 46 (2018).
10. Z. H. Obaid, F. L. Rashid, M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, **10**, No. 3: 1125 (2017).
11. S. A. Jabbar, F. L. Rashid, A. Hadi, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, **10**, No. 1: 740 (2017).
12. A. Hadi, A. Hashim, and Y. Al-Khafaji, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **21**: 283 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00189-w>
13. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
14. F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, No. 9: 439 (2013).
15. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 346 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1537](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537)
16. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1533](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533)
17. 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>
18. 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)
19. 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)

PACS numbers: 68.37.Og, 68.65.Hb, 78.55.-m, 78.67.Hc, 81.07.Ta, 81.16.Be, 82.35.Np

Effect of Polymer Concentration on Size and Optical Properties of PbS Quantum Dots Embedded in PVA

Abhigyan Ganguly¹, Saradindu Panda¹, and Siddhartha Sankar Nath²

¹*Dr. Sudhir Chandra Sur Institute of Technology,
700074 Kolkata, India*

²*Cachar College,
788001 Silchar, Assam, India*

The properties of materials drastically change when matter performs a transition from 1D, 2D, 3D to 0D. The quantum dots (QDs) of lead sulphide (PbS) embedded into polyvinyl alcohol (PVA) are synthesized *via* one-pot synthesis chemical method. Different concentrations of organic matrix are taken, and the quantum dot size and optical properties are studied for each case. The specimen has been analysed by UV–Vis absorption spectroscopy, x-ray diffraction study, high-resolution transmission electron microscopy, and fluorescence spectroscopy. The effects of increasing the PVA capping concentration on the structural and optical properties are reported.

Властивості матеріалів різко змінюються, коли речовина виконує перехід від 1D-, 2D-, 3D- до 0D-виміру. Квантові точки сульфідів Плюмбуму (PbS), вбудовані в полівініловий спирт (ПВС), синтезуються за допомогою хемічної методи синтези «в одному горщику». Беруться різні концентрації органічної матриці, а для кожного випадку вивчається розмір квантових точок і оптичні властивості. Зразок був проаналізований за допомогою абсорбційної спектроскопії у видимій й ультрафіолетовій областях світла, рентгеноструктурного дослідження, електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю та флюоресцентної спектроскопії. Повідомляється про вплив підвищення обмежувальної концентрації ПВС на структурні й оптичні властивості.

Key words: PbS, quantum dots, polyvinyl alcohol, one-pot synthesis, nanotechnology.

Ключові слова: PbS, квантові точки, полівініловий спирт, синтез «в одному горщику», нанотехнології.

(Received 17 November, 2021; in revised form, 24 November, 2021)

1. INTRODUCTION

Synthesis of semiconductor quantum dots and their applications in the field of electronics is the topic of interest among many researchers in recent times [1]. The nanoparticles of lead sulphide, PbS, have shown an increased demand in the last decade due to their unique physical properties. PbS nanoparticles are generally prepared in colloid solutions or embedded in transparent solid media such as glass, zeolite and polymer. Several sophisticated methods like molecular beam epitaxy (MBE), radio-frequency sputtering (RF) and liquid-phase epitaxy (LPE) are generally used to prepare semiconductor quantum dots. However, most of them are expensive and requires sophisticated lab set up [2]. Chemical method is found to be very attractive as they are relatively simpler and less expensive. The size of quantum dot (QD) is controlled by controlling the concentration of capping agent PVA. The quantum dots are fabricated in the interstitial gaps of the PVA, in a controlled manner. The PVA restricts the size growth of QDs, but itself does not take part in the reaction. The physical properties of PVA are shown in Table 1, and the structure of PVA is shown in Fig. 1 [3].

Thus, in this work, we have used simple chemical method of one-pot synthesis on different concentrations of polyvinyl alcohol (PVA), followed by the characterization using UV-Vis spectroscopy, XRD, HRTEM, and fluorescence spectroscopy. In this method, the quantum dots are synthesized directly in the aqueous medium [4], *i.e.*, to obtain the water-soluble nanoparticles. The one-pot synthesis

TABLE 1. Physical properties of polyvinyl alcohol (PVA).

Physical properties	PVA
Melting point, °C	200
Specific gravity	1.30
Specific heat (J/gm·K)	1.66
Thermal conductivity (W/m·K)	2.0
Resistivity (Ohm-cm)	$(3.1-3.38) \cdot 10^7$
pH	neutral or slightly acidic
Dielectric constant	2.0

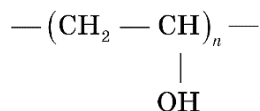


Fig. 1. Structure of polyvinyl alcohol (PVA).

is experimentally simpler and has a higher reproducibility and low cost. Lead acetate and sodium sulphide are used for the synthesis of PbS QDs. As both the $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ and Na_2S are readily soluble in water, hence, they form strong electrolytes in solution form. When these two solutions are mixed, the main reaction that occurs is



The lead sulphide formed here is poorly soluble in water and is collected as precipitate. Other by-products of the reactions are soluble in water.

2. EXPERIMENTAL

To prepare 0.2 M PVA solution, 0.215g of PVA was added to 25 ml distilled water, and then, the solution was stirred above 60°C until the solution become clear, and then, kept overnight to obtain a viscous transparent solution. 1.89 g of lead acetate ($\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) is added to 25 ml of distilled water to make 0.2 M lead acetate solution. The lead acetate solution was then added to the polymeric solution with stirring at 60°C for 3 hours by applying magnetic stirrer. The pH value of solution was of 6. Solution was given one day standing time to obtain a viscous transparent solution. In a similar way, 0.1 M, 0.15 M, 0.25 M, and 0.3 M PVA solutions are also prepared. After one day, 0.2 M sodium sulphide was prepared by dissolving 0.39 g sodium sulphide (Na_2S) in distilled water, then, added to each Pb/PVA matrix solution and stirred at 60°C for 3 h. Lead sulphide nanocrystals' formation is indicated by appearance of black colour precipitate (Fig. 2). Lead sulphide nanocrystals' precipitate was then separated and washed three times by distilled water and air dried [4, 6].



Fig. 2. Prepared PbS QDs.

The synthesized samples have been tested by UV–Vis spectrophotometer, x-ray diffraction spectrometer, energy dispersive x-ray (EDX) study and high-resolution transmission microscope (HRTEM). Energy dispersive x-ray (EDX) study and PL study are also done to understand the doping characteristics in quantum dots. UV–Vis light absorption spectra were obtained using Perkin Elmer Lambda 35 ultraviolet visible (UV–Vis) spectrophotometer. X-ray diffraction (XRD) patterns (Bruker AXS, x-ray source— CuK_α) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) ones (JEM 1000 C XII) were obtained. Perkin-Elmer LS 45 fluorescence spectroscopy at 350 nm wavelength excitation within the range of

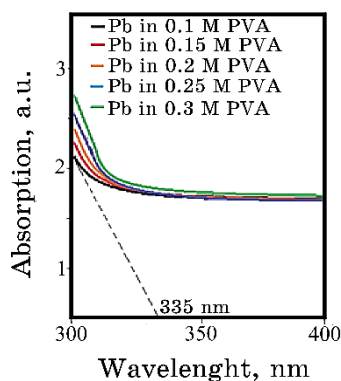


Fig. 3. UV–Vis absorption spectra of PbS quantum dots at different PVA concentrations.

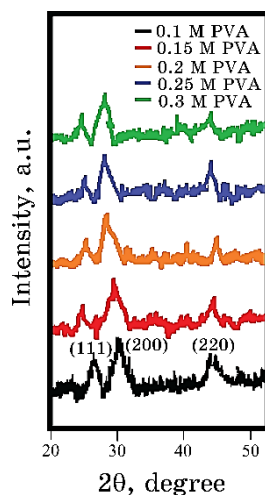


Fig. 4. XRD of PbS quantum dots at different PVA concentrations.

800–1200 nm is used for PL study.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 3 shows the optical absorption spectra of fabricated PbS quantum dots. The blue shift in the absorbance edge is a proof of QD formation. Particle size is estimated using hyperbolic band model [7]:

$$R = \sqrt{\frac{2\pi^2 h^2 E_{gb}}{m^* (E_{gn}^2 - E_{gb}^2)}}, \quad (2)$$

where R is the quantum dot radius, E_{gb} is the bulk band gap, E_{gn} is the quantum-dot band gap, h is Planck's constant, m^* is the effective mass of electron of the specimen. Here, the bulk band gap (E_{gb}) for PbS is of 0.41 eV, and electron effective mass at room temperature is of $0.175m_0$ [8], where m_0 is the electron rest mass.

Figure 4 shows the x-ray diffraction (XRD) pattern of PbS quantum dots. XRD investigation shows that pure PbS shows peaks at 28° (111), 30° (200) and 45° (220). The change in PVA concentration does not result in any significant change in the XRD pattern of PbS. All detectable peaks corresponding to (111), (200) and (220) planes belong to the pure cubic phase of PbS (JCPDS no. 78–1901) [9]. From x-ray diffraction study, average particle size (crystallite size) is calculated by using Scherrer formula [10]:

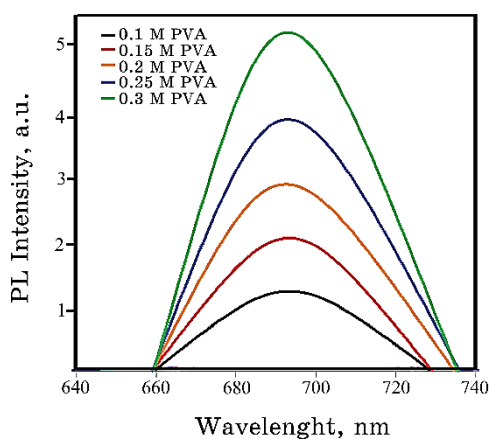
$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta}, \quad (22)$$

where λ is the wavelength of x-rays (0.1541 nm), W is FWHM (full width at half maxima), θ (theta) is the glancing angle, and D is particle diameter (crystallite size). Considering all the peaks (2 θ in degree) in the x-ray diffraction pattern, the average crystallite (quantum dot) size has been assessed, and average size is determined. The results of absorption and XRD are shown in Table 2.

Figure 5 shows the photoluminescence spectrum of different concentrations of PVA-capped PbS nanoparticles. The emission wavelength peaks are at around wavelength of 690 nm. This emission wavelength has been shifted towards to the red, when compared to the absorption spectra of the PbS quantum dots. This emission is due to the recombination of electron and hole pairs (EHPs) [11]. As absorption is a direct transition phenomenon whereas fluorescence involves trap state (or states) as a result, the value of absorbed wavelength is different from emitted wavelength. As the emission band gap is less than absorption band gap, hence, the emitted wave-

TABLE 2. Data from UV–Vis and XRD spectra of PbS quantum dots at different PVA concentrations.

PVA concentration, M	Absorption edge, nm	Band gap E_{gn} , eV	QD radius, nm	XRD peaks	Avg. QD radius, nm
0.10	335	3.70	3.2	111, 200, 220	3.42
0.15	329	3.77	3.15	111, 200, 220	3.31
0.20	321	3.86	3.07	111, 200, 220	3.19
0.25	315	3.90	3.02	111, 200, 220	3.11
0.30	305	4.06	2.9	111, 200, 220	3.03

**Fig. 5.** Photoluminescence spectra of PbS quantum dots at different PVA concentrations.

length is always greater than that of absorbed one (the red shift) [3, 12].

The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of the synthesized PbS quantum dots are shown in Fig. 6. The size of all quantum dots lies within 10 nm.

4. CONCLUSIONS

PbS quantum dots have been synthesized for different PVA capping matrix concentrations using simple chemical method of ‘one-pot synthesis’. The optoelectronic and crystalline properties of the synthesized PbS quantum dots have been studied in details by using various characterization techniques. The absorption spectra, x-ray diffraction spectra, HRTEM images, and the photoluminescence emission spectra are studied for each concentration of PVA capping

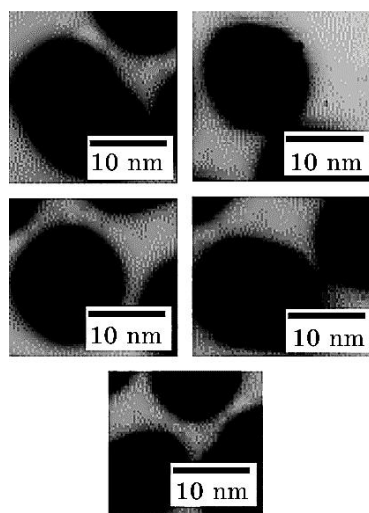


Fig. 6. HRTEM images of PbS quantum dots at different PVA concentrations.

on PbS quantum dots.

It can be observed from the study that size of the quantum dots can be varied by changing the doping concentration of capping matrix. With increasing concentration of PVA, the QD size decreases, absorption edge shifts towards lower wavelength and photoluminescence intensity increases. Thus, by changing the PVA concentration, we can easily control the QD size, as well as the absorption and photoluminescence emission spectra. Manipulating these properties, the quantum dots can be used for various other applications.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Central Instrument Lab. (CIL), Assam University, Assam, India, for providing the instrumental setup for the experiment.

REFERENCES

1. D. Bera and L. Qian, *Materials*, **33390**, No. 4: 2260 (2010); <https://doi.org/10.3390/ma3042260>
2. Ting-You Li, Xuezhu Xu, Chun-Ho Lin, Xinwei Guan, Wei-Hao Hsu, Meng-Lin Tsai, Xiaosheng Fang, Tom Wu, and Jr-Hau He, *Advanced Science*, **7**, Iss. 17: 1902439 (2020); <https://doi.org/10.1002/advs.201902439>
3. Z. Fan, P. Chang, J. G. Lu, *App. Phys. Lett.*, **85**, No. 25: 6128 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1841453>

4. H. J. Lee, D. Y. Kim, J. S. Yoo, J. Bang, S. Kim, and S. M. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**: 953 (2007); <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.6.953>
5. K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, and A. J. Frank, *Nano Lett.*, **7**, Iss. 1: 69 (2007); <https://doi.org/10.1021/nl062000o>
6. B. Debnath, G. Halder, and S. Bhattacharya, *Sci. Adv. Mat.*, **6**, No. 6: 1160 (2014); <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1881>
7. A. Ganguly, S. S. Nath, and M. Choudhury, *IEEE J. Photovolt.*, **8**, No. 6: 1656 (2018); <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2861748>
8. Soumee Chakraborty, S. Dhara, T. R. Ravindran et al., *AIP Advances*, **1**: 032135 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3628347>
9. P. K. Santra and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: 2508 (2012); <https://doi.org/10.1021/ja211224s>
10. A. Ganguly, S. S. Nath, and M. Choudhury, *IEEE Photo. Tech. Lett.*, **30**, Iss. 19: 1735 (2018); <https://doi.org/10.1109/LPT.2018.2868517>
11. Q. Zhang, P. Yu, Y. Fan et al., *Angewandte Chemie*, **133**, No. 8: 4013 (2020); <https://doi.org/10.1002/ange.202012427>
12. Y. C. Lin, M. R. Liang, Y. C. Lin, and C. T. Chen, *Chemistry — A Euro. J.*, **17**, No. 46: 13059 (2011); <https://doi.org/10.1002/chem.201101540>
13. E. Hutter and D. Maysinger, *Micro. Res. Tech.*, **74**, No. 7: 604 (2010); <https://doi.org/10.1002/jemt.20928>

PACS numbers: 31.70.Dk, 64.75.Bc, 64.75.Yz, 78.40.Me, 82.70.Uv, 87.85.Qr, 87.85.Rs

Солюбілізація та таутомерні перетворення природного барвника куркуміну у водних розчинах катіонної димерної поверхнево-активної речовини декаметоксину

В. М. Барвінченко, Н. О. Ліпковська

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

Спектрофотометричним методом досліджено солюбілізацію природного барвника куркуміну у воді в присутності катіонної димерної ПАР — декаметоксину. Експериментально показано, що розчинність куркуміну лінійно зростає з перевищенням концентрації декаметоксину у $8 \cdot 10^{-3}$ М, значення якої відповідає критичній концентрації міцелоутворення даної ПАР. Ефективність солюбілізації кількісно охарактеризовано величиною солюбілізаційної місткості декаметоксину по відношенню до куркуміну та його константою зв'язування з міцелами. Порівняння спектрів вбирання таутомерних форм куркуміну в наносистемах ПАР із відповідними спектрами у водно-етанольних розчинах з відомою діелектричною проникністю показало, що даний барвник може бути спектральним зондом для визначення ефективної діелектричної проникності псевдофаз всередині міцел. Знайдено, що у водних розчинах переважає кетонна форма куркуміну, а в організованому середовищі, утвореному нанорозмірними міцелярними агрегатами, куркумін є тільки в енольній формі. Виходячи із структури молекули куркуміну, яка містить полярні (фенольні та кетонні групи) та неполярні (вуглеводневі й ароматичні) фрагменти, а також на основі одержаних експериментальних даних з'ясовано, що найбільш вірогідним місцем локалізації куркуміну в організованому розчині є проміжний палісадний шар міцели декаметоксину. Одержані результати можуть бути використані, в першу чергу, для вирішення біомедичних завдань, оскільки відкривають можливість створення нових, ефективніших лікарських засобів куркуміну, здатних забезпечити його високу розчинність у водному середовищі, а отже, збільшити біодоступність.

The solubilization of the natural dye curcumin in water in the presence of cationic dimeric surfactant decamethoxine (DCM) is investigated by UV–Vis spectrophotometry. As shown experimentally, the solubility of curcumin increases linearly, when the concentration of decamethoxine exceeds the value of $8 \cdot 10^{-3}$ M, which corresponds to the critical concentration of micelle

formation for this cationic surfactant. The solubilization efficiency is quantitatively characterized by the solubilization capacity of decamethoxine with respect to curcumin and the binding constant. Comparison of the absorption spectra of tautomeric forms of curcumin in the decamethoxine nanosystems with the corresponding spectra in aqueous-ethanolic solutions with known dielectric constant shows that this dye could be a spectral probe to determine the effective dielectric constant of pseudo-phases inside the micelles. As found, the ketone form of curcumin predominates in aqueous solutions, while, in an organized medium formed by nanosize micellar aggregates, curcumin is only in the enol form. Based on the structure of the curcumin molecule, which contains polar (phenolic and ketone groups) and nonpolar (hydrocarbon and aromatic) fragments, as well as on the basis of experimental data, the most likely site of curcumin in the organized solution is the intermediate palisade layer of decamethoxine micelles. The obtained results can be used primarily in solving biomedical problems, as they open the possibility of creation of new, more effective preparations of curcumin, capable of providing its high solubility in the water medium, and, accordingly, increasing bioavailability.

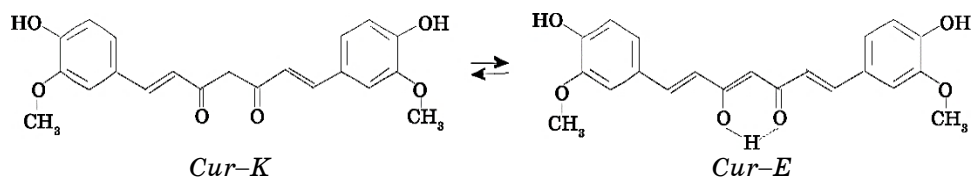
Ключові слова: куркумін, декаметоксин, спектрофотометрія, солюбілізація, кето-енольна таутомерія.

Key words: curcumin, decamethoxine, spectrophotometry, solubilization, keto-enol tautomerism.

(Отримано 19 січня 2022 р.)

1. ВСТУП

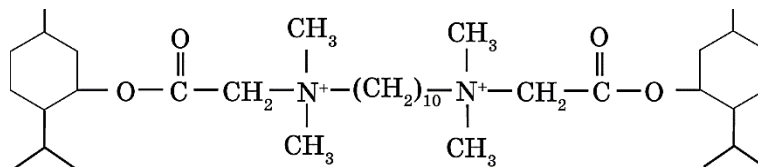
Поліфенол рослинного походження куркумін (*Cur*) все більше застосовується у медицині [1–3], оскільки має протипухлинні, протизапальні, антитромботичні, антидіабетичні й антимікробні властивості. Цей природний барвник використовується в харчовій промисловості (харчова добавка Е 100) [4], а також, завдяки своїм спектральним властивостям, як сенсорний матеріал для виявлення мінеральних та органічних токсикантів у біологічних, фармацевтичних, промислових та екологічних зразках [5–7]. За хемічною структурою куркумін є біс- α,β -ненасиченим β -дикетоном (*Cur-K*), що утворюється в результаті кон'югації двох молекул ферулової кислоти за рахунок метиленового містка і який знаходиться в рівновазі з енольною формою (*Cur-E*):



Важливо відзначити, що низька розчинність у водному середовищі є основною проблемою, яка обмежує застосування куркуміну для розробки нових функціоналізованих наноструктурних матеріалів і нанокомпозитів із заданими властивостями для електронної техніки, хемічної та харчової промисловостей і медицини. Для поліпшення розчинності *Cur* були розроблені тверді дисперсії, нано/мікрочастинки, полімерні міцели, наносуспензії, наносії на основі ліпідів і циклодекстринів [8–10], в складі яких солюбілізація куркуміну відбувається, головним чином, за рахунок гідрофобних взаємодій. Розчинність сполук також може збільшуватися за утворення ними супрамолекулярних комплексів, які є у розчині й утворюють разом з розчинником так звані організовані середовища [11]. Відповідно до складу молекул, що формують такі наносистеми, та механізму утворення їх, можна виділити два типи організованих середовищ у розчинах: перші містять самоорганізовані супрамолекулярні міцелярні наносистеми, другі — молекули-рецептори, які мають тривимірну внутрішню порожнину. Загальна відмінність організованих середовищ від гомогенних розчинів полягає в тому, що визначальну роль у них відіграє локальний ефект, пов'язаний з розчиненням гідрофільних і гідрофобних молекул у порожнині молекули-рецептора або в об'ємі міцелярної фази. Нами було встановлено [12], що розчинність природніх поліфенолів — кверцетину та рутину — в організованих середовищах різної природи залежить від структури та типу самоорганізації їхніх молекул у розчині, а саме, утворення статичного клубка (полівініпїрролідон), глобули з гідрофобними порожнинами (сироватковий альбумін людини), сферичної міцели (поверхнево-активна речовина мірамістін).

Об'єктом цього дослідження було обрано самоорганізовані міцелярні системи на основі катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР), які є організованими реакційними середовищами, здатними впливати на розчинність та інші фізико-хімічні властивості речовин. За концентрацій у розчинах вище критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) вони утворюють супрамолекулярні ансамблі та характеризуються об'ємною місткістю, тобто мають порожнини, які можуть бути заповнені іншими молекулами без порушення термодинамічної стійкості системи. Виходячи із принципів зеленої хемії [13], які стимулюють створення продуктів і процесів, що мінімізують використання та виробництво шкідливих для людини та природи речовин, найбільш перспективними для застосування є екологічно безпечні, біодеградуючі, лабільні катіонні димерні ПАР з поверхнево-активними та бактерицидними властивостями [14]. До таких КПАР належить вітчизняний препарат декаметоксин (ДКМ) — антисептичний засіб широкого спектру дії з низькою токсичністю та здатні-

стю до біорозкладання [15]:



Структурна формула декаметоксину.

Молекула ДКМ має довгий спейсер $(-\text{CH}_2-)_{10}$ і короткі хвостові групи та, згідно з даними літератури [16], може утворювати в розчинах за концентрації вище ККМ циліндричні міцели, в яких гідрофобні циклогексанові кільця та метиленові групи спейсеру спрямовані в середину, а гідрофільні групи розташовані на поверхні та здатні виступати як активні центри з утворенням водневих і координаційних зв'язків. Довгий спейсер, який складається з гідрофобного метиленового ланцюга, прогинається в напрямку до середини циліндру, оскільки його кінці утримуються біля поверхні гідрофільними групами $-\text{CO}-\text{O}-$ та четвертинним атомом Нітрогену.

Кількісний опис впливу декаметоксину на розчинність і таутомерні перетворення куркуміну в літературі відсутній, хоча дослідження фізико-хімічних властивостей супрамолекулярних комплексів органічних барвників з КПАР є важливим для використання таких наносистем у медицині, нанотехнологіях, молекулярній електроніці, фотоніці. Особливе значення має зміна структурних особливостей куркуміну в організованих розчинах, оскільки його кетонна й енольна форми мають різні спектральні характеристики та, відповідно, по-різному можуть впливати на оптичні та фотокаталітичні властивості матеріалів.

В даній роботі розглянуто вплив катіонної димерної ПАР декаметоксину у широкому інтервалі концентрацій на розчинність і таутомерні перетворення природнього барвника куркуміну у водних розчинах.

2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі використовували куркумін фірми Sigma-Aldrich і декаметоксин (дослідне виробництво Інституту органічної хімії НАН України), вихідні розчини яких готували шляхом розчинення точних наважок в етиловому спирті та воді відповідно.

Електронні спектри вбирання розчинів реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). З метою усунення впливу фону спектри обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції для двох довжин хвиль [17]. Кислотність розчинів контролювали за допомогою скляної електроди універ-

сального йономіра Hanna instruments HI 221.

Для дослідження розчинності куркуміну готували серію водних розчинів об'ємом у 10 см^3 з концентрацією декаметоксину в межах $(0-2)\cdot 10^{-2}\text{ М}$, додавали по $0,005\text{ г}$ кристалічного куркуміну, перемішували на апараті для струшування до досягнення рівноваги (24 години), центрифугували протягом 10 хв. за швидкості у 2000 об/хв. і вимірювали спектри вбирання відокремлених розчинів. Для визначення кількості солюбілізованого куркуміну одержані розчини розводили етанолом у співвідношенні 1:1, реєстрували спектри поглинання та розраховували концентрацію куркуміну, виходячи з визначених молярних коефіцієнтів вбирання. Температура у всіх експериментах була постійною та становила 293 К .

Збільшення розчинності куркуміну у водному розчині в результаті введення декаметоксину було використано для визначення його термодинамічної константи зв'язування ($K_{зв}$) з міцелами ПАР, яку розраховували на основі методу, описаного в роботі [18], за лінійним рівнянням:

$$S/S_v - 1 = K_{зв}(C_{ДКМ} - ККМ),$$

де S_v і S — розчинність куркуміну у воді та розчинах декаметоксину відповідно; $C_{ДКМ}$ — загальна концентрація декаметоксину; $ККМ$ — критична концентрація міцелоутворення декаметоксину. Константу зв'язування супрамолекулярного комплексу *Cur*–ДКМ визначали як тангенс кута нахилу прямої, побудованої в координатах $(S/S_v - 1) - (C_{ДКМ} - ККМ)$.

Значення діелектричної проникності (ϵ) водно-етанольних розчинів різної концентрації були взяті з літератури [19].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як зазначено вище, куркумін характеризується дуже низькою розчинністю у воді, але достатньо добре розчиняється в етанолі з утворенням яскраво-жовтого розчину. Його спектер вбирання характеризується інтенсивною смугою в околі 432 нм (рис. 1, крива 1), яка належить енольному таутомеру, стабілізованому внутрішньомолекулярним водневим зв'язком [20].

Із збільшенням вмісту води у етанольному розчині (рис. 1, криві 2–4) в спектрі куркуміну з'являється також невелика смуга в околі 350 нм , яка характеризує *Cur*–*K*, стабілізований сольватацією молекулами води [20]. Незначний гіпсохромний зсув смуги *Cur*–*E* з переходом у міцелярний розчин ДКМ (рис. 1, крива 5) може бути зумовленим зміною полярності мікросередовища куркуміну через взаємодію між ним і ПАР.

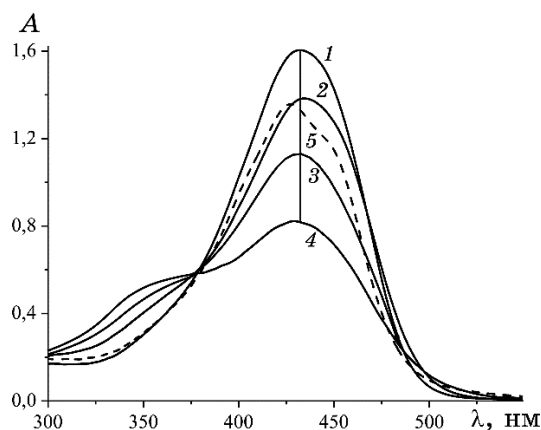


Рис. 1. Спектри вбирання куркуміну в етанольних розчинах (1–3), воді (4) та міцелярному розчині ДКМ (5). $C_{Cur} = 2,7 \cdot 10^{-5}$ М (1–4), $2,7 \cdot 10^{-4}$ М (5); $C_{ДКМ} = 0,014$ М; $C_{ЕтОН}$, % = 100 (1), 30 (2), 20 (3), 5 (4); $l = 1$ см (1–4), 0,1 см (5).¹

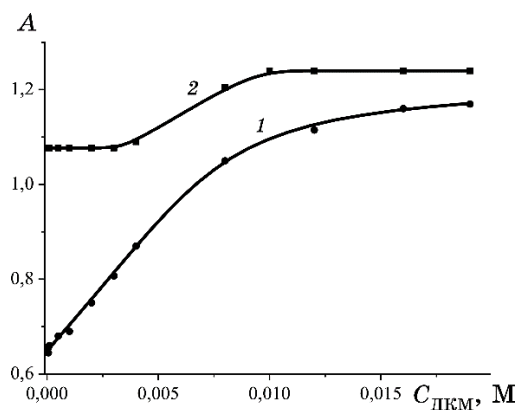


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину куркуміну від концентрації ДКМ у водному (1) та 50%-етанольному (2) розчинах. $C_{Cur} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda = 427$ нм (1), 432 нм (2).²

Для визначення концентрації куркуміну, солюбілізованого в розчинах ДКМ, було досліджено вбирання розчину Cur сталої концентрації в околі $\lambda_{max} = 432$ нм в залежності від концентрації КПАР (рис. 2, крива 1).

Можна бачити, що у всьому інтервалі концентрацій ДКМ спостерігається збільшення оптичної густини розчину куркуміну та, відповідно, молярних коефіцієнтів екстинкції, які необхідно було б використовувати у розрахунку концентрації розчиненого куркуміну для кожної концентрації декаметоксину. Однак, оскільки

ця смуга характеризує вміст лише енольної форми куркуміну, то, за наявності у розчині кетонної форми, загальний результат був би заниженим.

Нами було встановлено, що за концентрації етанолу в розчині куркуміну $\geq 50\%$ таутомерна рівновага повністю зсувається в бік енольної форми; тому залежність вбирання розчинів *Cur* від концентрації ДКМ було досліджено в 50%-етанольному розчині (рис. 2, крива 2).

Одержана залежність має дві області концентрацій ДКМ, де спостерігаються постійні значення оптичної густини куркуміну: $C_{\text{ДКМ}} = 0-0,0035 \text{ М}$ ($\varepsilon = 53850$) і $C_{\text{ДКМ}} \geq 0,01 \text{ М}$ ($\varepsilon = 62000$). За концентрацій $0,004 \text{ М}$ і $0,008 \text{ М}$ $\varepsilon = 54500$ і 60250 відповідно.

Принциповою відмінністю ПАР від інших солюбілізаторів, зокрема полімерів, є те, що організоване середовище в розчині вони утворюють тільки з перевищенням ККМ, яка є визначальною у вирішенні питання підвищення розчинності речовин за рахунок солюбілізації. Як видно з рис. 3, введення декаметоксину в розчин спочатку приводить до незначного збільшення розчинності куркуміну, а різке зростання ізотерми солюбілізації починається лише з перевищенням концентрації декаметоксину у $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, яка й відповідає його ККМ, добре узгоджуючись з наведеною в літературі величиною $\text{ККМ}_{\text{ДКМ}} = (1,0 \pm 0,2) 10^{-2} \text{ М}$ [21], одержаною методом прямої потенціометрії. Ізотерма в інтервалі концентрацій $0,008-0,020 \text{ М}$ ДКМ описується лінійним рівнянням типу $Y = A + BX$, в якому параметер B відповідає тангенса кута нахилу ізотерми та характеризує величину солюбілізаційної місткості декаметоксину по відношенню до куркуміну, а саме, число молей солюбілізату, що припадають на 1 моль ПАР у міцелі (моль/моль).

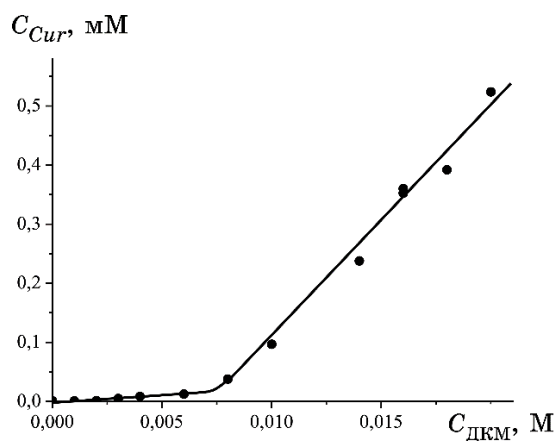


Рис. 3. Ізотерма солюбілізації куркуміну в розчинах ДКМ.³

Значення сольобілізаційної місткості є кількісною характеристикою сольобілізації і для системи куркумін–ДКМ складає 0,044. Лінійність ізотерми ($r^2 = 0,985$) вказує на те, що форма міцел у процесі сольобілізації куркуміну не змінюється [22].

Збільшення розчинності куркуміну в присутності декаметоксину в порівнянні з водним розчином було використано для визначення його термодинамічної константи зв'язування в супрамолекулярний комплекс *Cur*–ДКМ ($K_{зв}$), якій відповідає тангенс кута нахилу прямої, побудованої в координатах $(S/S_0 - 1) - (C_{ДКМ} - K_{ДКМ})$ (рис. 4).

Знайдена константа $K_{зв} = 29423$ л/моль ($\lg K_{зв} = 4,47$) значно перевищує величини констант зв'язування куркуміну з міцелами мономерних ПАР, як катіонних — додецилтриметиламонію броміду, тетрадецилтриметиламонію броміду, гексадецилтриметиламонію броміду, гексадецилпіридинію хлориду та гексадецилпіридинію хлориду ($K_{зв} = (2,5-3,4) \cdot 10^3$ л/моль) [23], так і аніонних — додецилсульфату натрію, додецилбензолсульфонату натрію, додецилсульфонату натрію ($K_{зв} = (1,2-1,4) \cdot 10^3$ л/моль) [24].

Для вивчення сольобілізації важливим питанням є локалізація сольобілізату в міцелі [22], яка може відбуватися в гідрофобному вуглеводневому ядрі, гідрофільній короні або проміжному палісадному шарі. Найбільш ймовірне місце розташування того чи іншого сольобілізату визначається його полярністю, а також природою сольобілізуючої ПАР. У молекулі куркуміну присутні як полярні (фенольні та кетонні групи), так і неполярні (вуглеводневі й ароматичні) фрагменти; тому його сольобілізацію в міцелах ДКМ можуть забезпечувати щонайменше два мікросередовища.

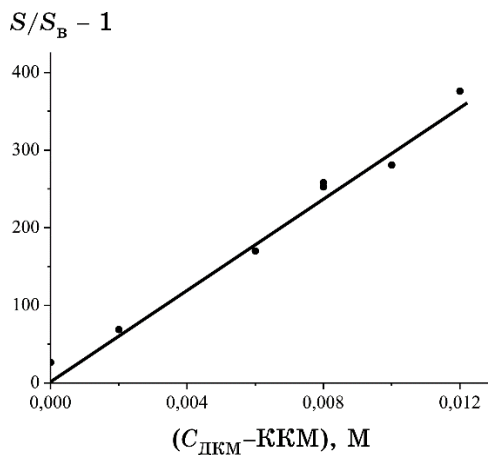


Рис. 4. Залежність $(S/S_0 - 1)$ від $(C_{ДКМ} - K_{ДКМ})$ при розчиненні куркуміну в водних розчинах декаметоксину.⁴

вища: ядро міцели та її полярна частина. У зовнішній полярній області солюбілізуються полярні компоненти куркуміну, а неполярна частина міцели солюбілізує гідрофобний вуглецевий ланцюг. Однак, слід зазначити, що розчинність куркуміну в гексані, який моделює вуглеводневе ядро міцели, дуже невисока, а енергія зв'язку полярних груп *Cur* з водою перешкоджає повному залученню молекул солюбілізату в ядро міцели. Це уможливлює казати про переважну локалізацію куркуміну в палісадному шарі міцели ДКМ.

Одним із важливих чинників солюбілізації є зміна мікрооточення солюбілізату з переходом з водного розчину в міцелярні системи, що супроводжується різкою зміною діелектричної проникності [25]. Для дослідження спектральних характеристик куркуміну у водно-етанольних розчинах нами було знайдено залежність константи таутомерної рівноваги, яка визначається співвідношенням кетонної й енольної форм куркуміну ($K_{\text{таут}} = C_{\text{Cur-K}}/C_{\text{Cur-E}}$), від величини діелектричної проникності (ϵ) водно-етанольних розчинів (рис. 5) і показано, що за величин $\epsilon < 45$ куркумін є виключно в енольній формі. Із збільшенням $\epsilon > 45$ починає утворюватися кетонна форма, відносна кількість якої зростає прямо пропорційно ($r^2 = 0,999$) діелектричній проникності розчину в межах $\epsilon = 55\text{--}75$.

Враховуючи, що міцелярні розчини катіонних ПАР виявляють значну диференціювальну дію, подібну сумішам води з органічними розчинниками [25], нами було досліджено вплив ДКМ на таутомерну рівновагу куркуміну. Для оцінки співвідношення таутомерних форм куркуміну в залежності від концентрації ДКМ спектри вбирання солюбілізованого були нормовані відносно ізобестичної точки рівноваги кетонної й енольної форм в околі 397 нм, тобто величина $R = A/A_{397 \text{ нм}}$ використовувалася як аналітичний сигнал.

Як видно з рис. 6, куркумін розчиняється у водному розчині переважно в кето-формі (крива 1), а із збільшенням концентрації $C_{\text{ДКМ}} > 0,001 \text{ М}$ смуга енольної форми куркуміну починає зростати, а кето-форми — зменшуватися поки повністю не зникає для $C_{\text{ДКМ}} \geq 0,008 \text{ М}$ (ККМ). У міцелярних розчинах величина $\lambda_{\text{мах}}$ -смуги *Cur-E* не змінюється, що підтверджує незмінність форми міцел ДКМ в процесі солюбілізації куркуміну.

Знайдені за спектральними даними співвідношення $C_{\text{Cur-K}}/C_{\text{Cur-E}}$ дають змогу, виходячи з лінійної частини залежності, наведеної на рис. 5, оцінювати величини ефективної локальної діелектричної проникності міцелярного середовища в місці локалізації *Cur*. Отже, куркумін може виступати спектральним зондом для оцінювання ефективної діелектричної проникності псевдофази через порівняння його спектрів вбирання в наносистемах із спектрами

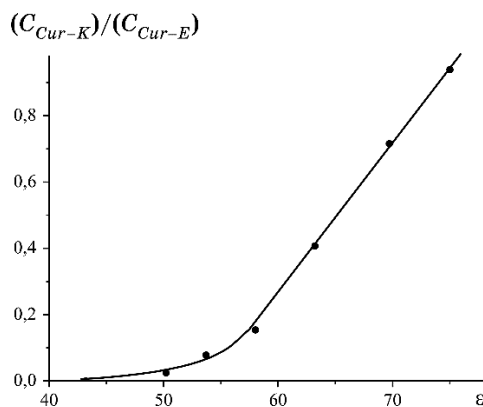


Рис. 5. Залежність співвідношення кетонної та енольної форм куркуміну від діелектричної проникності водно-етанольного розчину.⁵

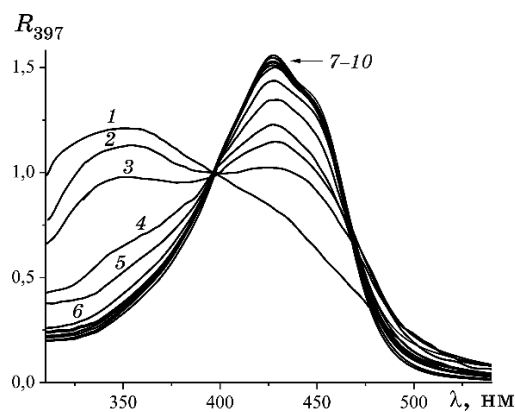


Рис. 6. Нормовані спектри вбирання куркуміну в розчинах ДКМ різної концентрації. $C_{\text{ДКМ}}$, мМ: 0 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 6 (5), 8 (6), 10 (7), 14 (8), 16 (9), 18 (10).⁶

для водно-етанольних розчинників з відомою діелектричною проникністю.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що розчинність куркуміну збільшується на 2 порядки в організованому середовищі катіонної димерної ПАР. Методом розчинності визначено сольобілізаційну місткість декаметоксину по відношенню до куркуміну (0,044) та константу зв'язування куркуміну з декаметоксином ($\lg K_{\text{зв}} = 4,47$), які значно перевищують відповідні величини для мономерних ПАР. Ви-

явлено вплив концентрацій декаметоксину на кето-енольну таутомерію куркуміну, який розчиняється у водному розчині переважно в кетонній формі, а в мицелярних — тільки в енольній. Порівняння співвідношення таутомерних форм куркуміну в розчинах декаметоксину й у водно-етанольних сумішах, для яких відома діелектрична проникність, уможливило оцінити полярність середовища в місці локалізації молекули куркуміну в мицелі, яка виявилася значно нижчою, ніж у воді.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. J. Hewlings and D. S. Kalman, *Foods*, **6**, No. 10: 92 (2017); <https://doi.org/10.3390/foods6100092>
2. M. Chen, Z.-Y. Du, X. Zheng, D. Li, R. P. Zhou, and K. Zhang, *Neural. Regen. Res.*, **13**, Iss. 4: 742 (2018); <https://doi.org/10.4103/1673-5374.230303>
3. D. Dourado, D. T. Freire, D. T. Pereira, L. Amaral-Machado, É. N. Alencar, A. L. B. de Barros, and E. S. T. Egito, *Biomed. Pharmacother.*, **139**: 111578 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111578>
4. V. M. Bolotov, A. P. Nechayev, and L. A. Sarafanova, *Pishchevyye Krasiteli: Klassifikatsiya, Svoystva, Analiz, Primeneniye* [Food Colouring Agents: Classification, Properties, Analysis, Application] (St. Petersburg: GIORД: 2008) (in Russian); В. М. Болотов, А. П. Нечаев, Л. А. Сарафанова, *Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение* (Санкт-Петербург: ГИОРД: 2008).
5. C. Boonkanon, K. Phatthanawiwat, W. Wongniramaikul, and A. Choodum, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **224**: 11735 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117351>
6. A. Averick, S. Dolai, A. Punia, K. Punia, S. R. Guariglia, W. L. Amoreaux, K.-L. Hong, and K. Raja, *React. Funct. Polym.*, **102**: 47 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.009>
7. S. Raj and R. S. Dhesingh, *Sens. Actuators B Chem.*, **226**: 318 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.006>
8. Y. Chen, Y. Lu, R. J. Lee, and G. Xiang, *Int. J. Nanomedicine*, **15**: 3099 (2020); <https://doi.org/10.2147/IJN.S210320>
9. Z. Li, M. Shi, N. Li, and R. Xu, *Front. Chem.*, **8**: 589957 (2020); <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.589957>
10. S. Rani, S. Mishra, M. Sharma, A. Nandy, and S. Mozumdar, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **41**, No. 4: 523 (2020); <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1592687>
11. B. N. Klimov, S. N. Shtykov, D. A. Gorin, O. A. Inozemtseva, E. G. Glukhovskoy, A. M. Yashchenok, and T. A. Kolesnikova, *Fiziko-Khimiya Nanostrukturirovannykh Materialov* [Physicochemistry of Nanostructured Materials] (Saratov: Novyy Veter: 2009) (in Russian); Б. Н. Климов, С. Н. Штыков, Д. А. Горин, О. А. Иноземцева, Е. Г. Глуховской, А. М. Ященко, Т. А. Колесникова, *Физико-химия наноструктурированных материалов* (Саратов: Новый ветер: 2009).
12. N. A. Lipkovska, V. N. Barvinchenko, and T. V. Fedyanina, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **88**, No. 5: 881 (2014) (in Russian); Н. А. Липковская, В. Н. Барвинченко, Т. В. Федянина, *Журн. физ. химии*, **88**, №5: 881

- (2014); <https://doi.org/10.1134/S0036024414050161>
13. S. Chandrasekaran, B. C. Ranu, G. D. Yadav, and S. Bhanumati, *Monographs on Green Chemistry Experiments* (GC Task Force: DST: (2009).
 14. A. R. Tehrani-Bagha, R. G. Singh, and K. Holmberg, *J. Colloid Interf. Sci.*, **376**, Iss. 1: 112 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.016>
 15. M. D. Mashkovskiy, *Lekarstvennyye Sredstva* [Medicinal Agents] (Moscow: Novaya Volna: 2010) (in Russian); М. Д. Машковский, *Лекарственные средства* (Москва: Новая волна: 2010).
 16. K. Holmberg, *Handbook of Applied Colloid and Surface Chemistry* (Chichester: Wiley: 2002).
 17. I. Ya. Bernshtein and Yu. L. Kaminskiy, *Spektrofotometricheskii Analiz v Organicheskoy Khimii* [Spectrophotometric Analysis in Organic Chemistry] (Leningrad: Khimiya: 1986) (in Russian); И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский, *Спектрофотометрический анализ в органической химии* (Ленинград: Химия: 1986).
 18. K. B. Yatsimirsky, A. P. Osipov, K. Martinek, and I. V. Berezin, *Colloid. J.*, **37**, No. 3 (1975) (in Russian); К. Б. Яцимирский, А. П. Осипов, К. Мартинек, И. В. Березин, *Коллоид. журн.*, **37**, No. 3 (1975).
 19. S. A. Sergeev, A. I. Mikhailov, and N. V. Koronevsky, *Electronics and Microelectronics of Microwave*, **1**: 515 (2018) (in Russian); С. А. Сергеев, А. И. Михайлов, Н. В. Короневский, *Электроника и микроэлектроника СВЧ*, **1**: 515 (2018).
 20. Y. Manolova, V. Deneva, L. Antonov, E. Drakalska, D. Momekova, and N. Lambov, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **132**: 815 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.096>
 21. V. V. Bolotov, M. A. Zarechensky, and G. L. Kobzar, *News of Pharmacy*, **3**: 29 (2003) (in Ukrainian); В. В. Болотов, М. А. Зареченський, Г. Л. Кобзар, *Вісник фармації*, **3**: 29 (2003).
 22. A. I. Rusanov and A. K. Shchyokin, *Mitselloobrazovanie v Rastvorakh Pov-erkhnostno-Aktivnykh Veshchestv* [Micelle Formation in Solutions of Surfactants] (St. Petersburg: Lan': 2016) (in Russian); А. И. Русанов, А. К. Щёкин, *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ* (Санкт-Петербург: Лань: 2016).
 23. A. Dutta, B. Boruah, P. M. Saikia, and R. K. Dutta, *J. Mol. Liq.*, **187**: 350 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2013.09.005>
 24. A. Dutta, B. Boruah, A. K. Manna, B. Gohain, P. M. Saikia, and R. K. Dutta, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **104**: 150 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.048>
 25. O. Mchedlov-Petrosyan, *Differentsirovanie Sily Organicheskikh Kislot v Istinnnykh i Organizovannykh Rastvorakh* [Differentiation of the Strength of Organic Acids in True and Organized Solutions] (Kharkov: Izd. KhNU: 2004) (in Russian); Н. О. Мchedlov-Петросян, *Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах* (Харьков: Изд. ХНУ: 2004).

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

¹ Fig. 1. Absorption spectra of curcumin in ethanolic solutions (1–3), water (4) and micellar

solution of DCM (5). $C_{Cur} = 2.7 \cdot 10^{-5}$ M (1–4), $2.7 \cdot 10^{-4}$ M (5); $C_{DCM} = 0.014$ M; C_{EtOH} , % = 100 (1), 30 (2), 20 (3), 5 (4); $l = 1$ cm (1–4), 0.1 cm (5).

² Fig. 2. Dependence of the optical density of curcumin solution on the concentration of DCM in aqueous (1) and 50% ethanol (2) solutions. $C_{Cur} = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda = 427$ nm (1), 432 nm (2).

³ Fig. 3. Isotherm of the curcumin solubilization in the DCM solutions.

⁴ Fig. 4. Dependence of $(S/S_b - 1)$ on $(C_{DKM} - KKM)$ at dissolution of curcumin in aqueous solutions of decamethoxine.

⁵ Fig. 5. Dependence of the ratio of ketone and enol forms of curcumin on the dielectric constant of water–ethanol solution.

⁶ Fig. 6. Normalized absorption spectra of curcumin in DCM solutions of different concentrations. C_{DCM} , mM: 0 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 6 (5), 8 (6), 10 (7), 14 (8), 16 (9), 18 (10).

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.30.Jw, 78.67.Bf, 81.07.Nb, 81.16.Be, 82.35.-x, 82.80.Ej

Comparative Poly2-Formyl (Pyrrole, Furan, & Thiophene): Synthesis, Characterization and Particle Size

Ahmad Al-Hamdan¹, Ahmad Al-Falah^{1,2}, and Fawaz Al-Deri¹

¹*Department of Chemistry,
Damascus University,
Damascus, Syria*

²*Faculty of Pharmacy,
Arab International University (AIU)
Damascus, Syria*

In this paper, the poly2-formyl (pyrrole, furan, & thiophene) is synthesized by acid catalysis (hydrochloric acid) in ethanolic solutions. The polymers are characterized by FTIR, EDX and SEM. PFPy is seemed as clusters of globular with size of 1325 nm and rough surface. PFFu is small nanoparticles (of about 68 nm), which clump together to form large particles with a rough, bumpy surface (like a pancreas). PFTh appears as clusters of fused spherical nanoparticles (of about 153 nm). The slow polymerization reactions give smaller particles.

У даній роботі полі2-форміл (пірол, фуран і тіофен) синтезується шляхом кислотної каталізи (соляної кислоти) в етанолових розчинах. Полімери характеризуються інфрачервоною спектроскопією на основі перетвору Фур'є, енергорозсіювальною рентгенівською аналізою та сканувальною електронною мікроскопією. Полі2-форміл пірол здається кластерами кулястої форми розміром у 1325 нм і шерсткою поверхнею. Полі2-форміл фуран — це дрібні наночастинки (близько 68 нм), які злипаються, утворюючи великі частинки з шерсткою, горбистою поверхнею (як підшлункова залоза). Полі2-форміл тіофен з'являється у вигляді скупчень зрощених сферичних наночастинок (близько 153 нм). Повільні реакції полімеризації дають більш дрібні частинки.

Key words: poly2-formyl pyrrole, polyfurfural, poly2-formyl thiophene, nanoparticles, SEM.

Ключові слова: полі2-форміл пірол, поліфурфурол, полі2-форміл тіофен, наночастинки, СЕМ.

(Received 25 November, 2021)

1. INTRODUCTION

Poly(acetylene) was a first conducting polymer, which was discovered in 1977 by Hideki Shirikawa [1]; more researchers have been interested in conducting polymers [2]. In less than one decade, most of the monomers that researchers currently used to produce conducting polymers were found [3]. Discovering of conducting polymers was a turning point in the scientific world due to their wide range of applicability [4]. Recently, conducting polymers are used in sensors [5, 6], biosensors [6], and capacitors [7], as rechargeable batteries [8], enzyme immobilization matrices [9], membranes [10], gas separation membranes [11], solar cells [12], optical displays [13], light emitting diodes [14], and electrochromic devices [15]. Heteroaromatic rings such as pyrrole, furan, thiophene and their derivatives [4, 16], polypyrrole (PPy) and its derivatives are the most widely studied conductive polymers due to the easily oxidizable monomer in aqueous solution [17], the high electrical conductivity, good electrochemical properties, and thermal stability [18]. Intrinsic properties of polypyrrole include environmental stability, good redox and conductivity behaviour [19]. Furfural was polymerized by electropolymerization [20, 21] and plasma methods [22]; it was used for fabrication of film-modified electrode [20, 22]. It is also known that doping these films with other materials, such as iodine, acid or others, modifies the electrical and optical properties [23]. Thiophene derivatives have been used to synthesis polymers with wide applications, such as solar cells and photoelectric cells [14]. Polythiophene gets important attention in research and industrial parts owing to its high environmental stability, better thermal stability and mechanical characteristics. Moreover, its interesting properties like semiconducting, electronic and optical activities along with less band gap energy [25]. Polypyrrole, polyfuran, polythiophene and their derivatives are common conducting polymers [4] and can be synthesized by chemical, electrochemical, or plasma methods [23]. 2-formyl pyrrole was polymerized by acidic catalyst (thionylchlorid) [26] and hydrochloric acid [27]. 2-formyl thiophene is polymerized by hydrochloric acid [28] and its derivative by alkyl sulfonic acid (RSO_3H) [29]. In this research, we synthesized PFPy, PFFu and PFTh by acid catalysis in alcohol as solvent, characterised by FTIR and EDX, studied its morphology by SEM, and compared their properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Measurements

2-formyl pyrrole 98% sigma, 2-formyl thiophene 98% sigma, furfural

98% sigma, hydrochloric acid 35.5% sigma, methanol 98% sigma polymers were characterized with FTIR (JASCO FT/IR model M4100) spectrophotometer between 4000 and 400 cm^{-1} . Surface morphologies were examined with SEM, EDX (TESCAN model MIRA3).

2.2. Synthesis

The monomer (10 mmole) was dissolved in the alcohol (25 ml); then, hydrochloric acid 35.5% (5 ml) was added. Mixture solution was placed at room temperature for 24 h. The precipitate was filtered, washed with distilled water and alcohol each one several times, and dried at 105°C for 48 hours. It was kept for study later on.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. FTIR Analysis

Polymers were characterized by using infrared spectroscopy FTIR. The structure of polymer was confirmed with disappearance of the aldehyde group in polymer. Figure 1 shows FTIR spectra of polymers. In Figure 1, *a*, FTIR spectra of PFPy are observed at 3484 cm^{-1} due to the N-H vibration in pyrrole ring (the peak at 3484 cm^{-1} is wide may be due to bound or imprisoned water). The peaks at 1500–700 cm^{-1} vibration bands are due to the C-H out of plane vibrations, and C=C and C-C stretches of the pyrrole rings are. The C=N and C-N stretches of the pyrrole rings (C=N caused by electron

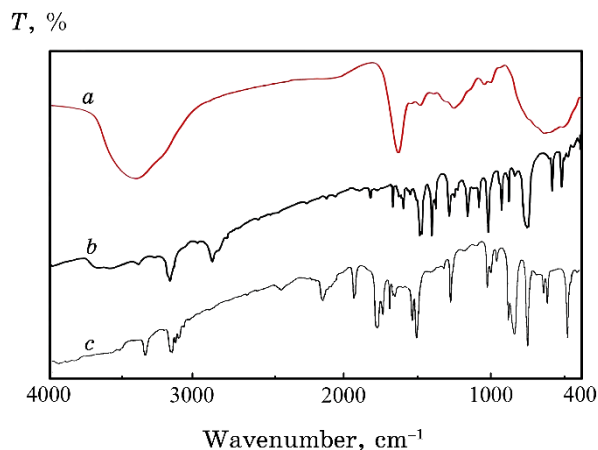


Fig. 1. FTIR spectrum of: *a*) poly(2-formyl)pyrrole; *b*) polyfurfural; *c*) poly(2-formyl)thiophene.

resonance and tautomerism in the ring) are at 1620 and 1270 cm^{-1} . In Figure 1, *b*, FTIR spectra of polyfurfural are observed at 3130 cm^{-1} due to aromatic C–H; peaks about 2845, 2812 cm^{-1} are attributed to the C–H aldehyde. The peaks between 1500 cm^{-1} to 1000 cm^{-1} were due to C=C in furan ring and C–H out of plane. Figure 1, *c* shows FTIR spectrum for polythiophene observed at 3110 cm^{-1} (C–H aromatic), 2825 cm^{-1} (C–H aliphatic), and the peaks between 1500 cm^{-1} to 1000 cm^{-1} (C=C thiophene ring and C–H out of plane).

3.2. EDX Analysis

For the determination of relative composition of elements of the polymer formation, an elemental analysis was performed using EDX technique. Table shows EDX results for polymer surface. The poly(2-formyl) pyrrole contains carbon 70%, nitrogen 13.5% and oxygen 19%. The ratio N/C is about 19.3% (one nitrogen atom for five carbon atoms). The polyfurfural contains carbon 66.0%, oxygen 11.2% and chlorine 12.6%. The ratio O/C is about 30% (more one oxygen atom for five carbon atoms). The poly(2-formyl) thiophene contains carbon 63.0%, sulphur 11.2%, chlorine 12.6% and oxygen 11.2%. The ratio S/C is about 21.1% (one oxygen atom for five carbon atoms), and the ratio S/Cl is about one (one sulphur atom for one chlorine atom). High percentage of oxygen is due to adsorbed or trapped water in the polymer structure.

When comparing their EDX (Table), PFFu and PFTh have a high percentage of chlorine due to the electrically bonding of the chloride ion to the ionized ring. This is not observed in PFPy because the nitrogen is trivalent. This ionization contributes to a partial loss of the aromatic character of the compound and makes the reaction slow.

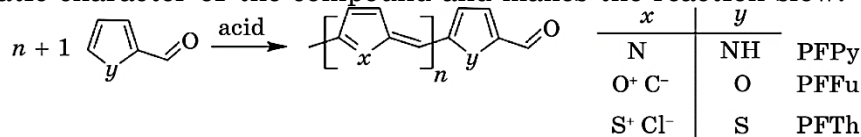


TABLE. EDX results for polymer surface.

Element	PFPy		PFFu		PFTh	
	wt.%	atomic, %	wt.%	atomic, %	wt.%	atomic, %
C	64.8	70.4	50.0	66.4	41.9	63.0
N	14.5	13.5	—	—	—	—
O	19.0	15.5	20.4	20.3	9.9	11.2
S	—	—	—	—	23.4	13.2
Cl	1.7	0.6	29.6	13.3	24.8	12.6

3.3. SEM

Figure 2, *a, b* shows the SEM image for PFPy. They appear as clusters of large spherical nanoparticles. The particles in the cluster have rough surface and average size of about 1325 nm. PFFu was shown in Fig. 2, *c, d*. This polymer consists of small particles (nanoparticles of 68 nm), which clump together to form large particles with a rough, bumpy surface (like a pancreas). Figure 2, *e, f* shows the SEM image of PFTh. This polymer appears as clusters of fused spherical nanoparticles (about 153 nm).

Precipitation of polymers is during a three-stage process. Nucleation is the phase, in which part of the polymer is transiting to a solid state (perhaps, one chain). This nucleus grows by regular bonding to other chains of the polymer (during the second stage) to form a small crystalline particle. At the final stage, the polymeric chains accumulate randomly to form the macroparticle. At this point, the particles may fuse and form clusters. Huge clusters agglomerate to form complex particles. The particle size depends on the rate of a chemical reaction: the faster rate, the larger particle size.

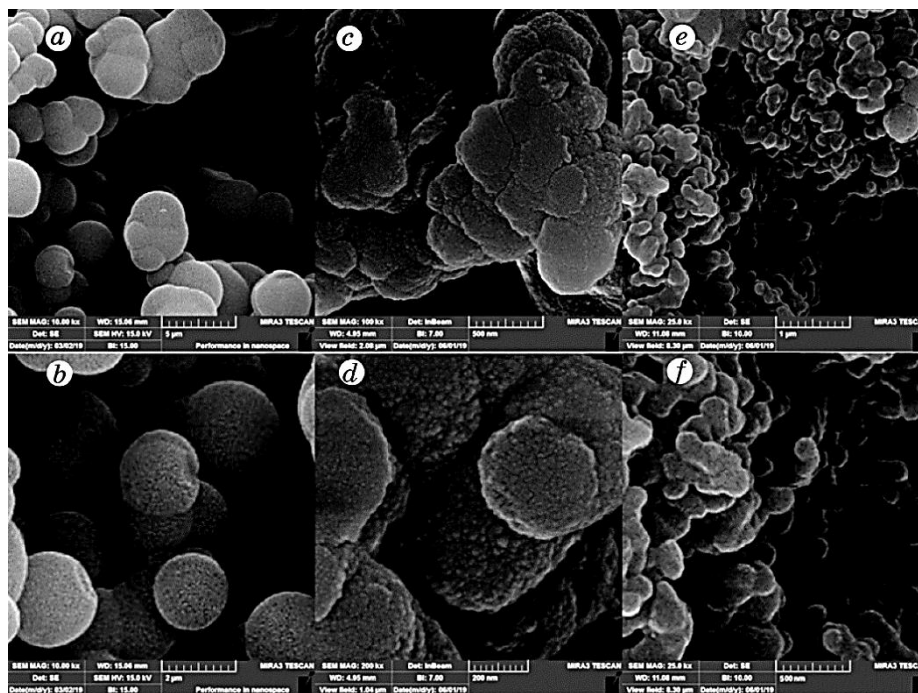


Fig. 2. Image of the scanning electron microscopy (SEM) of polymers powder.

The polymerization reaction (in the studied polymers) takes place through electrophilic addition [29, 30], and its rate is related to the nucleophilicity of the ring. The pyrrole ring in (2-formyl) pyrrole is effective due to the high basicity of nitrogen, which makes its reaction easy and fast, and its particle size is huge. While furfural and 2-formyl thiophene are less effective, so it reacts slowly and gives smaller particles. In general, furan is weakly aromatic and reacts more slowly than thiophene, making its particles smaller.

4. CONCLUSIONS

The particle size and morphology of polymers prepared from 2-formyl heterocyclic aromatic rings are related to the type of monomer. Poly(2-formyl) pyrrole particles are spherical of 1.3 μm with a rough surface, while PFFu particles are of about 68 nm and fuse with each other to form masses with a rough surface. PFTh nanoparticles, which are of about 153 nm, form clusters. Slow polymerization reactions give smaller particles.

5. HIGHLIGHTS

Three conjugated polymers from heteropentacyclic aromatic aldehydes were synthesized by hydrochloric acid.

Polymer particle size was evaluated by the scanning electron microscopy images and compared. Particle size is related to the potency of the aromatic ring.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors feel great thanks and gratitude to Dr. Hassan Kalawi, Ms. Marwa Al-Kheder and Ms. Mirna Jabbour.

REFERENCES

1. H. Shirakawa, *Current Applied Physics*, **1**, Nos. 4–5: 281 (2001); doi:10.1016/s1567-1739(01)00052-9
2. C. S. Park, C. Lee, and O. S. Kwon, *Polymers*, **8**, No. 7: 249 (2016); doi:10.3390/polym8070249
3. N. K, and C. S. Rout, *RSC Advances*, **11**, No. 10: 5659 (2021); doi:10.1039/d0ra07800j
4. R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, *IARJSET*, **2**, No. 11: 2394 (2015).
5. S. C. Hernandez, *Inter. Science*, **19**, Iss. 19–20: 2125 (2007).
6. Y. P. Zhang, S. H. Lee, K. R. Reddy, A. I. Gopalan, and K. P. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, No. 4: 2743 (2007); doi:10.1002/app.25938

7. A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, and J. P. Ferraris, *Journal of Power Sources*, **47**, Nos. 1–2: 89 (1994); doi:10.1016/0378-7753(94)80053-7
8. L. Duan, J. Lu, W. Liu, P. Huang, W. Wang, and Z. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **414**, No. 1: 98 (2012); doi:10.1016/j.colsurfa.2012.08.033
9. G. Bayramoğlu, M. Karakışla, B. Altıntaş, A. Metin, M. Saçak, and M. Y. Arıca, *Process Biochemistry*, **44**, Iss. 8: 880 (2009); doi:10.1016/j.procbio.2009.04.011
10. H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfeda, A. Dehbi, and A. I. Mourad, *Journal of Semiconductors*, **39**, No. 9: 12 (2018).
11. X. Ding, F. Tan, H. Zhao, M. Hua, M. Wang, Q. Xin, and Y. Zhang, *Journal of Membrane Science*, **1**, No. 1: 53 (2019); doi:10.1016/j.memsci.2018.10.033
12. J. C. Zhang, X. Zheng, M. Chen, X. Y. Yang, and W. L. Cao, *Express Polymer Letters*, **5**, No. 5: 401 (2011); doi:10.3144/expresspolymlett.2011.39
13. F. Roussel, R. Chan-Yu-King, and J. M. Buisine, *Eur. Phys. J. E*, **11**: 293 (2003); <https://doi.org/10.1140/epje/i2002-10158-1>
14. T. Kasa and F. Gebrewold, *Advances in Physics Theories and Applications*, **62**, Iss 1: 28 (2017).
15. G. H. Shim and S. H. Foulger, *Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications*, **10**, No. 4: 440 (2012), doi:10.1016/j.photonics.2011.12.001
16. B. X. Valderrama-García, E. Rodríguez-Alba, E. G. Morales-Espinoza, K. M. Chane-Ching, and E. Rivera, *Molecules*, **21**, No. 172: 1 (2016); doi:10.3390/molecules21020172
17. A. Reza, *E-Journal of Chemistry*, **3**, No. 4: 186 (2006).
18. W. L. Yuan, X. Yang, L. He, Y. Xue, S. Qin, and G. H. Tao, *Frontiers in Chemistry*, **6**, No. 1: 1 (2018); doi:10.3389/fchem.2018.00059
19. R. Ansari, *E-Journal of Chemistry*, **3**, No. 4: 186 (2006); doi:10.1155/2006/860413
20. Y. Fu, Y. Lin, T. Chen, and L. Wang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **687**, No. 1: 25 (2012); doi:10.1016/j.jelechem.2012.09.040
21. T. Wei, X. Huang, Q. Zeng, and L. Wang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **743**, No. 1: 105 (2015); doi:10.1016/j.jelechem.2015.02.031
22. C. J. Mathai, M. Anantharaman, S. Venkitachalam, and S. Jayalekshmi, *Thin Solid Films*, **416**, Nos. 1–2: 10 (2002); doi:10.1016/s0040-6090(02)00700-9
23. S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M. R. Anantharaman, S. Venkatachalam, D. K. Avasthi, and F. Singh, *Synthetic Metals*, **155**, No. 2: 311 (2005); doi:10.1016/j.synthmet.2005.09.006
24. M. R. Raj, S. Anandan, R. V. Solomon, P. Venuvanalingam, S. S. K. Iyer, and M. Ashokkumar, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **262**, No. 15: 34 (2013); doi:10.1016/j.jphotochem.2013.04.013
25. M. Ramesan and K. Suhailath, *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering (2017), p. 301–326; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101991-7.00013-3>
26. H. Braunling and R. Becker, *U.S.A. Patent Number: US5004560A*.

27. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, F. Al-Deri, and I. Al-Ghoraibi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 195 (2022); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2022/1/nano_vol20_iss1_p0195p0205_2022.pdf
28. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, and F. Al-Deri, *Kuwait Journal of Science*, **48**, No. 3: 1 (2021); doi:10.48129/kjs.v48i3.9624
29. M. B. Zaman and D. F. Perepichka, *The Royal Society of Chemistry*, **33**, No. 1: 4187 (2005); doi:10.1039/B506138E
30. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, F. Al-Deri, and M. Al-Kheder, *Polym. Sci. Ser. B*, **63**, No. 3: 191 (2021); doi:10.1134/S1560090421030015

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.30.Jw, 78.67.Bf, 81.07.Nb, 81.16.Be, 82.35.-x, 82.80.Ej

Synthesis and Characterization of Polypyrrole by Ammonium Persulfate as Oxidizing Agent and Study of Its Nanoparticles

Ahmad Al-Hamdan^{1,2}, Ola Amer³, Ahmad Al-Falah^{2,4},
Ibrahim Al-Ghoraibi^{3,4}, Fawaz Al-Deri², and Mirna Jabboure⁵

¹*Department of Chemistry,
Al-furat University,
Deir ez-Zor, Syria*

²*Department of Chemistry,
Damascus University,
Damascus, Syria*

³*Department of Physics,
Damascus University,
Damascus, Syria*

⁴*Faculty of Pharmacy,
Arab International University,
Ghabaghib, Daraa Governorate, Syria*

⁵*Faculty of Pharmacy,
Damascus University,
Damascus, Syria*

In this work, pyrrole is polymerized by ammonium persulfate as oxidizing agent in methanol 40%. Pyrrole polymer is characterized by FTIR, XPS and EDX to determine the polymer structure. Morphology of resulting polymer is studied by SEM. Polymer structure consists of spherical particles with sizes of about 38 nm assembled together to form huge clusters. Pyrrole polymer has semi-crystalline structure; its particles consist of crystalline core with size of 15.1 nm, surrounded by an amorphous shell fraction. Particles' size by XRD data is of 35.59 nm. This size may be more accurate than SEM size as XRD sample includes larger number of particles than SEM sample.

У цій роботі пірол полімеризується персульфатом амонію як окиснювачем у метанолі 40%. Піролів полімер характеризується інфрачервоною спектроскопією на основі перетвору Фур'є, рентгенівською фотоемісійною спектроскопією й енергорозсіювальною рентгенівською аналізою для визначення полімерної структури. Морфологія одержаного полімеру вивчається сканувальною електронною мікроскопією. Структура полімеру складається зі сферичних частинок розмірами близько 38 нм,

зібраних разом для утворення величезних скупчень. Полімерний пірол має напівкристалічну структуру; його частинки складаються з кристалічного ядра розміром 15,1 нм, оточеного оболонкою аморфної фракції. Розмір частинок за даними рентгенівської дифракції становить 35,59 нм. Цей розмір може бути більш точним, аніж розмір за даними сканувальної електронної мікроскопії, оскільки зразок для рентгенівської дифракції включає більшу кількість частинок, ніж зразок для сканувальної електронної мікроскопії.

Key words: polymerization, pyrrole polymer, nanoparticles, semi-crystalline structure, XRD.

Ключові слова: полімеризація, піролів полімер, наночастинки, напівкристалічна структура, рентгенівська дифракція.

(Received 7 December, 2021; in revised form, 19 January, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymers are usually used as insulators. Nevertheless, in fact, not all polymers are insulators. They can be conductive just like metals [1]. The first conducting polymer (polysulphur nitride) was discovered in 1975 [2], later on poly(acetylene) was discovered [3]. In recent years, conducting polymers have been synthesized from aromatic rings [4] such as benzene [5], pyridine [6], pyrrole, furan and thiophene [7].

They have been extensively studied because of their chemical stability [3] and wide applications [4]. Polypyrrole (PPy) is one of the most important [3] and widely studied conducting polymers [8] due to its high electric conductivity. Polypyrrole has some advantages over the other conducting polymers, such as easier synthesis in water solution [9], good electrochemical properties, thermal stability [10], and low-cost processing [1]. However, compared to PANI, cost of pyrrole monomers is greater than aniline, which makes it less attractive for some potential applications [10]. Chemical stability of oxidized PPy is very good at room temperature. PPy degradation happens only when the temperature is more than 150°C [11]. Electrical conductivity of PPy ranges from 10 to 1000 S/cm [3, 12].

Pyrrole can be polymerized by chemical and electrochemical polymerization. Electrochemical polymerization of PPy can be performed either in aqueous media or non-aqueous media such as acetonitrile [12], propylene carbonate [14, 15], and dichloromethane [11]. Corrosion-resistant materials such as Pt, Au, Pd, Rh, Ir, *etc.* [16, 17] are used as the working electrodes [3]. Polypyrrole had many applications, including batteries, electrochemical sensors, biosensors [18], drug delivery systems, conductive textiles, conducting

fabrics, and mechanical actuators [19]. In a typical chemical oxidative polymerization of PPy, many oxidants, such as ferric perchlorate, ferric chloride and ammonium peroxydisulfate, have been used [20]. Electrochemical synthesis method for polypyrrole may be preferred [3] because it is eco-friendly and does not contain environmentally toxic solvents, and its relatively easy working [3]. In this work, we have used an easy method for preparing polypyrrole by ammonium persulfate as an oxidizing agent in methanol 40%. The polypyrrole was characterized by FTIR, XPS, and EDX. Its particle sizes are characterized by means of the SEM and XRD techniques.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Measurements

Pyrrole 98% sigma Aldrich, methanol 99% sigma Aldrich, ammonium persulfate sigma Aldrich, polypyrrole was characterized with FTIR (JASCO FT/IR model M4100) spectrophotometer between 4000 and 400 cm^{-1} . Surface morphologies were examined with SEM, EDX and XPS (TESCAN model MIRA3). X-ray diffraction is made by Philips model: PW1370, Cu (0.154056 nm) step size 0.05 deg.

2.2. Synthesis

Pyrrole solution (1 gr, 15 mmole in 10 ml of methanol 40%) and ammonium persulfate solution (7 gr, 30 mmole dissolved in 25 ml of methanol 40%) were mixed. The reaction mixture solution was placed at room temperature for 42 h. Colour of reaction solution changed to yellow, then, brown; finally, a brown powder was precipitated. The precipitate was filtered off, washed with distilled water, and alcohol consequently, and then, dried at 105°C for 48 hours.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 FTIR Analysis

FTIR spectrum of polypyrrole was recorded in KBr solid disk. Positions of characteristic peaks are observed in Fig. 1. Characteristic peaks of polypyrrole are observed at 3484 cm^{-1} due to the N-H vibration of pyrrole ring, at 3020 and 2973 cm^{-1} due to in-plane vibration of aromatic C-H. Bands at 1112, 912, 780, and 657 cm^{-1} are due to out-of-plane vibrations of C-H. C=C and C-C stretchings of the pyrrole rings are observed at 1578, 1485 and 1105 cm^{-1} . C=N and C-N stretchings of pyrrole rings (caused by electron resonance

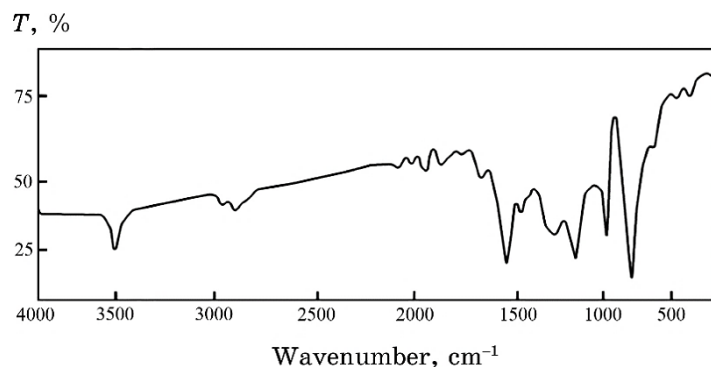


Fig. 1. FTIR spectrum of polyselenophen (KBr disk).

TABLE 1. Comparison of peak positions of the differently synthesized polypyrroles in this work and references.

Bond		This work	References						
			[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[26]	[27]
N-H	stretching	3500	3500	3522	—	—	3400	3436	3500
	stretching	2980, 2875	2960	—	—	2950	3100	—	—
	C-H aromatic vibrations in plane	918	900	920	902	—	960	1110	—
	vibrations out of plane	780, 657		811		811		720	757
pyrrole rings	C=C	1578, 1485	1475, 1310	1558, 1487	1444	1600	1529	1551, 1554	1525
	C-C	1100	1050	—	—	—	1445	—	1118
	C-N	1270	1230	1315	1285	1360	1242	—	1275
	C=N	1620	1590	1685	—	1690	1295	—	1856

and tautomerism in ring) are observed at 1620 and 1270 cm^{-1} . Table 1 shows comparison of peak positions of different polypyrroles synthesized in this work and in references. The spectrum differs slightly from that of the reference polyselenophen due to effects of preparation method.

3.2. XPS Analysis

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is an excellent technique for analysing the top of 5–10 nm of polymer surface. Figure 2, *a* shows the x-ray photoelectron spectroscopy of PPy polymer. XPS

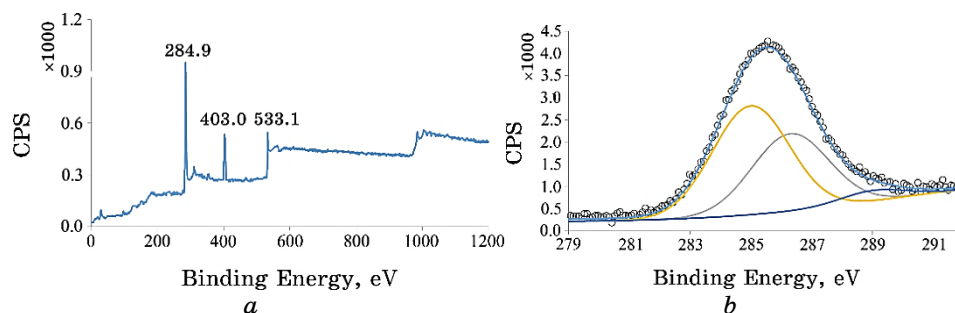


Fig. 2. *a*) XPS spectra for (PPy); *b*) (C1s) spectra with typical peaks.

spectra contain three peaks at 533.1, 403.0 and 284.3 eV due to O1s, N1s and C1s, respectively. This shows polymers' carbon, oxygen and nitrogen. Figure 2, *b* shows analysis of C1s peak. Carbon atoms in polymer are of three kinds: C=C–H (285.1) 50.6%, C–N (286.3) 43.9%, and C=O (289.0) 5.5%; results comply with polymer structure and references [28, 29, 30].

3.3. EDX Analysis

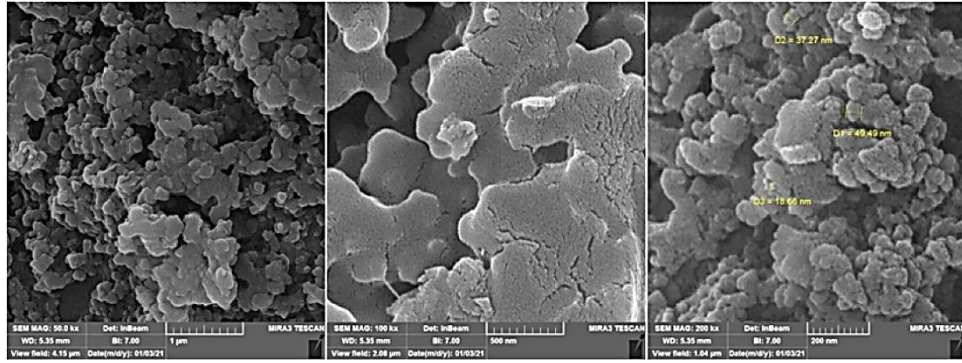
EDX technique measures x-rays emitted from the sample that is subjected to a current of electrons to characterize elemental composition. A current of electrons is scanned across the sample surface inducing emission of x-ray fluorescence from the elements' atoms. Energies of the x-rays are characteristic of the element from which they are emitted [31]. Table 2 shows EDS results for three areas of polymer surface. There is a slight difference in results because EDS analysis is less accurate in determining the ratio of elements. Polymer contains carbon 76.6%, nitrogen 19.1%, and oxygen 1.9%. Ratio N/C is of about 25% (one nitrogen atom for four carbon atoms). Presence of oxygen may be due to the oxidation of some pyrrole rings in the polymer [29].

3.4. SEM

Morphology and surface of polypyrrole particles were studied by scanning electron microscopy (SEM). Figure 3 shows SEM image of polypyrrole. Polymer consists of spherical nanoparticles with average size of about 28 nm and clump together in clusters with rough surface. When checking SEM image of the polymer, a method for forming polymer nanoparticles can be suggested, in which polymer particles grow up to be spherical particles (about 38 nm) and

TABLE 2. EDX analysis for three areas of polymer surface.

		Area 3		Area 2		Area 1		Element
atomic, %	wt.%	atomic, %	wt.%	atomic, %	wt.%	atomic, %	wt.%	
76.60	69.44	77.6	72.6	75.4	66.1	76.8	69.6	C
19.10	20.20	19.2	20.9	18.6	19.0	19.5	20.6	N
0.25	0.29	0.25	0.29	0.25	0.29	0.25	0.30	N/C
1.90	2.29	2.1	2.6	2.3	2.7	1.3	1.6	O
2.40	7.77	1.1	3.6	3.7	11.9	2.4	7.9	other
100.25	100.00	100.2	100	100.2	100	100.2	100	total

**Fig. 3.** Photo of polypyrrole polymer under scanning electron microscope (SEM).

merged together forming huge cluster.

3.5. X-Ray Diffraction (XRD)

Crystalline structure of PPy was studied by x-ray diffraction. XRD data were used to determine crystallinity percentage and crystal size. Figure 4, *a* shows the XRD pattern of polymer. XRD spectra were analysed to determine areas of amorphous structure and crystalline structure as well [32]. Crystallinity percentage $P_{cry}\%$ was calculated by Eq. (1) [32, 33]:

$$P_{cry} \% = \frac{A_{cry}}{A_{cry} + A_{Amo}} \times 100, \quad (1)$$

where A_{cry} is sum of area under peak of crystallized structure and A_{Amo} is area under peak of amorphous structure [33]. The crystalline

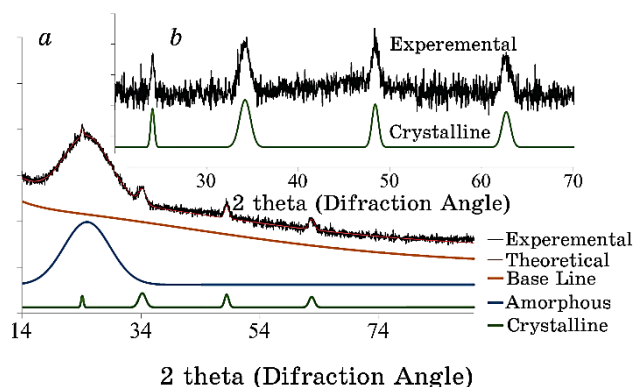


Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) for polypyrrole polymer.

TABLE 3. Percentage areas of crystalline peaks and other parameters.

P , %		Crystal Size, nm	Theta, rad	W.H.T., rad ·10 ⁻²	Peak
7.64%	3.20%	9.42	0.298	15.220	P1
	0.86%	30.56	0.210	4.588	P2
	1.72%	17.39	0.422	8.643	P3
	1.86%	15.54	0.547	10.331	P4
92.36%	-----				amorphous

percentage P_{cry} % was of about 7.64%. Crystals' size was determined by Scherrer equation from crystalline peaks. Figure 4, *b* shows the XRD pattern of PFPy; peaks at 24.1, 24.2, 48.4 and 62.7° belong to crystalline phase; peak at 24.9° belongs to amorphous phase [34]. Table 3 shows crystal size, percentage of crystalline peaks and other parameters. Average crystal size is of 15.1 nm. Polypyrrole is semi-crystalline with particles consisting of an amorphous shell and crystalline core. Crystallization ratio corresponds to the core/shell weight ratio. Using the data in Table 3, we have calculated the true size of particles using Eq. (2) [35]:

$$D_r = \sqrt[3]{\frac{D^3}{P_{cry} \%}} \times 100, \quad (2)$$

where D_r particle size, and D is crystal size. Calculated average particle size is of 35.59 nm, while it is of about 38 nm. Particle size by XRD is more accurate and closer to reality because of large number of particles in sample, and it is not subject to the experience of the analysis as SEM.

4. CONCLUSIONS

Polypyrrole was synthesized using ammonium persulfate as oxidizing agent in methanol 40%. Structure of polypyrrole was characterized by FTIR, XPS and EDX. Polymer particles are spherical (with size of about 38 nm by SEM) clumping together and forming clusters. Polypyrrole morphology is semi-crystalline; particles consist of an amorphous shell fraction and crystalline core with size of 15.1 nm. Particle size by XRD data was of 35.59 nm.

5. HIGHLIGHTS

Nanoparticles of polypyrrole have been synthesized and characterized by a simple and easy method.

Morphology of resulting polymer was studied by SEM.

Crystalline structure and particle size of polypyrrole was studied by XRD (size was of about 35.59 nm).

Particles size was determined by SEM and compared with XRD.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors feel great thanks and gratitude to Prof. Hassan Kalawi and Ms. Marwa Al-Keder.

REFERENCES

1. A. K. Mishra, *Condensate & Nano Physics*, **5**, No. 2: 159 (2018); doi:10.26713/jamcnp.v5i2.842
2. J. C. Scott, *Nanostructured Conductive Polymers*, **1**, No. 1: 1 (2010); doi:10.1002/9780470661338.ch1
3. N. Yi and M. R. Abidian, *Biosynthetic Polymers for Medical Applications*, **1**, No. 4: 243 (2016); doi:10.1016/b978-1-78242-105-4.00010-9
4. B. X. Valderrama-García, E. Rodríguez-Alba, E. G. Morales-Espinoza, K. M. Chane-Ching and E. Rivera, *Molecules*, **21**, No. 172: 1 (2016); doi:10.3390/molecules21020172
5. R. Li, Y. Mo, R. Shi, P. Li, C. Li, Z. Wang, and S. Li, *Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly*, **145**, No. 1: 85 (2013); doi:10.1007/s00706-013-1051-2
6. T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, and S. Sasaki, *Journal of the American Chemical Society*, **116**, No. 11: 4832 (1994); doi:10.1021/ja00090a031
7. R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, *Engineering and Technology*, **2**, No. 11: 110 (2015); doi:10.17148/IARJSET.2015.21123
8. R. Ansari, *E-Journal of Chemistry*, **3**, No. 4: 186 (2006).
9. N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, and M. Omastová, *European Polymer Journal*, **43**, No. 2331: (2007);

- doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.03.045
10. W.-L. Yuan, X. Yang, L. He, Y. Xue, S. Qin, and G.-H. Tao, *Frontiers in Chemistry*, **6**: 1 (2018); doi:10.3389/fchem.2018.00059
 11. T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, *Russian Chemical Reviews*, **66**, No. 5: 443 (1997); doi:10.1070/rc1997v066n05abeh000261
 12. A. J. Epstein, *Springer Science Business Media*, **1**, No. 1: 725 (2007).
 13. L. Cabrera, S. Gutierrez, M. P. Morales, N. Menendez, and P. Herrasti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, No. 14: 2115 (2009); doi:10.1016/j.jmmm.2009.01.021
 14. B. R. Scharifker, E. García-Pastoriza, and W. Marino, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **300**, Nos. 1–2: 85 (1991); doi:10.1016/0022-0728(91)85385-3
 15. L. Cabrera, S. Gutierrez, M. Morales, N. Menendez, and P. Herrasti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, No. 14: 2115 (2009); doi:10.1016/j.jmmm.2009.01.021
 16. G. Vázquez-Rodríguez, L. Torres-Rodríguez, and A. Montes-Rojas, *Desalination*, **416**, No. 1: 94 (2017); doi:10.1016/j.desal.2017.04.028
 17. S. Asavapiriyant, G. Chandler, G. A. Gunawardena, and D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **177**, Nos. 1–2: 229 (1984); doi:10.1016/0022-0728(84)80225-9
 18. Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, *Electroanalysis*, **22**, No. 10: 1027 (2010); doi:10.1002/elan.200900571
 19. D. Reynaerts, J. Peirs, and H. Van Brussel, *Physical*, **61**, Nos. 1–3: 455 (1997); doi:10.1016/s0924-4247(97)80305-6
 20. T.-M. Wu, H.-L. Chang, and Y.-W. Lin, *Composites Science and Technology*, **69**, No. 5: 639 (2008); doi:10.1016/j.compscitech.2008.12.010
 21. M. T. Ramesan and V. Santhi, *Composite Interfaces*, **25**, No. 8: 725 (2010). doi:10.1080/09276440.2018.1439626
 22. M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, and V. B. Patil, *Soft Nanoscience Letters*, **01**, No. 1: 6 (2011); doi:10.4236/snl.2011.11002
 23. T. A. Nascimento, F. V. Avelar Dutra, B. C. Pires, C. R. Teixeira Tarley, V. Mano, and K. B. Borges, *RSC Advances*, **6**, No. 69: 64450 (2016); doi:10.1039/c6ra14071h
 24. K. Arora, A. Chaubey, R. Singhal, R. P. Singh, M. K. Pandey, S. B. Samanta, and S. Chand, *Biosensors and Bioelectronics*, **21**, No. 9: 1777 (2006); doi:10.1016/j.bios.2005.09.002
 25. B. Tian and G. Zerbi, *The Journal of Chemical Physics*, **92**, No. 6: 3886 (1990); doi:10.1063/1.457794
 26. H. J. Kharat, K. P. Kakde, P. A. Savale, K. Datta, P. Ghosh, and M. D. Shirsat, *Polymers for Advanced Technologies*, **18**, No. 5: 397 (2007); doi:10.1002/pat.903
 27. H. N. Muhammad Ekramul Mahmud, A. K. O. Huq, and R. Yahya, *RSC Advances*, **6**, No. 18: 14778 (2016); doi:10.1039/c5ra24358k
 28. I. Losito, C. Malitesta, L. Sabbatini, and P. G. Zambonin, *Surface Science Spectra*, **3**, No. 4: 375 (1994); doi:10.1116/1.1247790
 29. C. Chan and L.-T. Weng, *Materials*, **9**, No. 8: 655 (2016); doi:10.3390/ma9080655
 30. M. Šetka, R. Calavia, L. Vojkůvka, E. Llobet, J. Drbohlavová, and S. Vallejos, *Scientific Reports*, **9**, No. 1: 1 (2019); doi:10.1038/s41598-019-

- 44900-1
31. J. Bergström, *Experimental Characterization Techniques. Mechanics of Solid Polymers* (Elsevier: 2015), p. 19–114 (2015); [doi:10.1016/B978-0-323-31150-2.00002-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31150-2.00002-9)
 32. A. S. Marf, R. M. Abdullah, and S. B. Aziz, *Membranes*, **10**, No. 4: 71 (2020); [doi:10.3390/membranes10040071](https://doi.org/10.3390/membranes10040071)
 33. B. Aziz, S. Marf, A. Dannoun, E. M. Brza, and R. M. Abdullah, *Polymers*, **12**, No. 10: 2184 (2020); [doi:10.3390/polym12102184](https://doi.org/10.3390/polym12102184)
 34. Ch. He, Ch. Yang and Yo. Li, *Synthetic Metals*, **139**, No. 2: 539 (2003); [doi:10.1016/S0379-6779\(03\)00360-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00360-6)
 35. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, F. Al-Deri, and I. Al-Ghoraibi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 195 (2022); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2022/1/nano_vol20_iss1_p0195p0205_2022.pdf

PACS numbers: 07.60.Pb, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 78.67.Sc, 82.35.Np, 81.70.Bt, 87.85.Rs

Structure and Mechanical Properties of (PMMA–ZrO₂–Ag) Nanocomposites for Medical Applications

Aseel Hadi¹ and N. S. Radhi²

¹*Department of Ceramic and Building Materials,
College of Materials Engineering,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

²*Department of Metal Engineering,
College of Materials Engineering,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

The (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites are fabricated by using casting method. Nano-zirconia and nano-silver are added to polymethyl methacrylate at different weight percent (0%, 0.75%, 1.5%, and 2.25%); nano-zirconia and nano-silver are attached to PMMA at equal weight percent. The effect of the ZrO₂ and Ag nanoparticles as promoters on the structural and mechanical properties of PMMA is characterized by optical microscopy, hardness and compression tests. The hardness of polymethyl methacrylate is increased with the increase in the ZrO₂ and Ag nanoparticles' concentration, but then is decreased after 2.25 weight percent. The compression strength of PMMA is gained with increasing nano-zirconia and nano-silver contents. The present work shows that the prepared samples can be used for dental applications.

Наноккомпозити (ПММА–ZrO₂–Ag) виготовляються методом лиття. Нано-діоксид цирконію та наносрібло додають у поліметилметакрилат (ПММА) за різного вагового відсотку (0%, 0,75%, 1,5% і 2,25%); нано-діоксид цирконію та наносрібло кріпляться до ПММА за рівних вагових відсотків. Вплив наночастинок ZrO₂ і Ag як промоторів на структурно-механічні властивості ПММА характеризується оптичною мікроскопією, тестами на твердість і стиснення. Твердість поліметилметакрилату збільшується зі збільшенням концентрації наночастинок ZrO₂ і Ag, але потім зменшується після 2,25 вагових відсотка. Міцність на стиск ПММА досягається зі збільшенням вмісту нано-діоксиду цирконію та наносрібла. Ця робота показує, що підготовлені зразки можуть бути використані для стоматологічних застосувань.

Key words: polymethyl methacrylate, ZrO_2 nanoparticles, Ag nanoparticles, hardness, compression test.

Ключові слова: поліметилметакрилат, наночастинки ZrO_2 , наночастинки Ag, твердість, тест на стиск.

(Received 9 October, 2021; in revised form, 23 October, 2021)

1. INTRODUCTION

Polymethyl methacrylate (PMMA) is the majority universal denture support material [1] owing to its aesthetics, biocompatibility, and stability in the mouth environment, exact fit, little cost, repair possibility, and fabrication simplicity. However, PMMA has weak mechanical properties that frequently consequences in denture support fractures. Like denture fractures, it may happen in the patient's mouth regularly at the midline of the denture foundation through mastication [2].

Nanomaterials are known of better properties compared to the conventional ones. When nanomaterials are taken part in the matrix of polymer like fillers [3–6], these materials have properties of together elements to develop new mechanical and optical properties of nanocomposites [7]. Among these, zirconium oxide (ZrO_2) nanoparticles are frequently used mechanically to strengthen polymers and get better the strength of the reinforced PMMA medium. Good quality bond and uniform dispersion of nanoparticles inside the resin matrix enhance the bending properties of the nanoparticles–polymer composite [7].

Silver nanoparticles (AgNPs) are one of the main generally used nanoparticles in this range, because of their antimicrobial activity as well as electrical conductivity and catalytic properties. The silver nanoparticles have revealed antimicrobial property against many microorganisms such as *E. coli*, *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus*, author for correspondence *Candida albicans* and *Streptococcus mutans* and very little toxicity against human and animals [8]. In this paper, the addition of zirconia and silver nanoparticles is used in order to improve the mechanical properties of PMMA in dental applications.

2. EXPERIMENTAL WORK

The samples were synthesized by casting method with the use of mixtures of polymethyl methacrylate, nano-zirconia (nano- ZrO_2) and nano-silver (nano-Ag) powders. The mixtures composed of polymethyl methacrylate with weight percentages 0, 0.75, 1.5, 2.25 for

nano-ZrO₂ and nano-silver. Nano-zirconia and nano-silver was added with same weight percent to polymethyl methacrylate. The structural property of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites was tested by photomicroscope. The hardness of the samples was measured by using the TH-717 device. The compression test was measured by using the Cube and Cylinder Compression Machines Ct340-Ct440 apparatus.

3. RESULT AND DISCUSSION

Figure 1 shows the surface morphology of the (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites with and without different concentrations of silver and zirconia nanoparticles' content. The microstructure of the (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites' samples shows the distribution of Ag and ZrO₂ nanoparticles in polymethyl methacrylate; nanoparticles of Ag and ZrO₂ begin to agglomerate in PMMA as shown in Fig. 1, *d*.

The hardness test was applied to the specimens before and after addition nano-Ag and nano-ZrO₂ to PMMA. The hardness of samples increased with increasing addition of ZrO₂ and Ag nanoparticles to PMMA, and then decreased at 2.25%, as shown in Fig. 2.

The increasing in hardness of samples is due to the hardness of zirconia [9] and silver nanoparticles. The agglomerated nanoparticles can perform as stress concentrating centres in the medium and affect harmfully on mechanical properties of the polymerized compound [10]. In addition, the problematic includes in the incorporat-

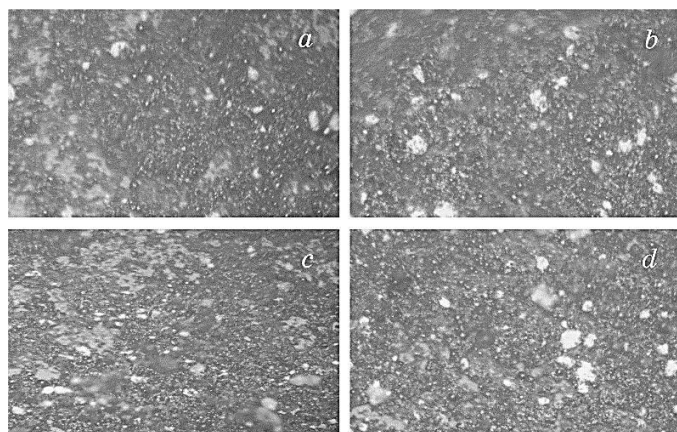


Fig. 1. The microstructure of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites at (a) 0 wt.% Ag-ZrO₂; (b) 0.75 wt.% ZrO₂-Ag; (c) 1.5% wt.% ZrO₂-Ag; (d) 2.25 wt.% ZrO₂-Ag.

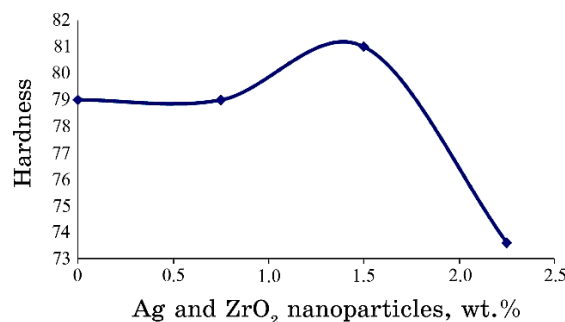


Fig. 2. Variation of hardness for PMMA with different concentrations of ZrO₂ and Ag nanoparticles.

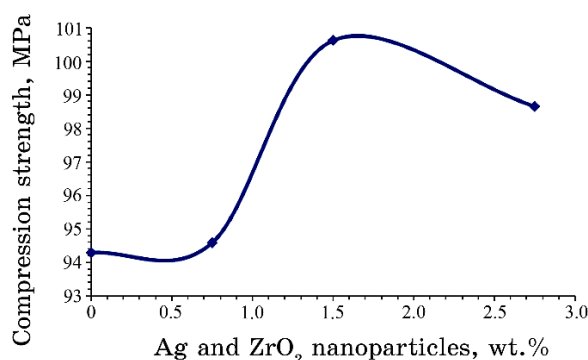


Fig. 3. The relation between compression strength and different addition of weight percent for the ZrO₂ and Ag nanoparticles in PMMA.

ing nanoparticles into acrylic resin which lack the chemical bond between inorganic materials like silver nanoparticles and PMMA [11, 12]. Figure 3 explains the compression strength of the samples and the addition of nano-ZrO₂ and nano-Ag powders. The compression strength of the samples gained with increasing addition of nano-Ag and nano-ZrO₂ and then decreased at 2.25 wt.%. The increasing in compression strength of the specimen is attributed with arising of the surface area and good mechanical properties of Ag and ZrO₂ nanoparticles, while the decreasing in compression strength may be retain to agglomerate formation.

REFERENCES

1. C. Akay and E. N. Avukat, *Acta Scientific Dental Sciences*, **3**, Iss. 7: 91 (2019); doi:10.31080/Asds.2019.03.0577
2. M. M. Gad, A. Rahoma, A. M. Al-Thobity, and A. S. ArRejaie, *Int. J. Na-*

- nomedicine*, **11**: 5633 (2016); doi:[10.2147/IJN.S120054](https://doi.org/10.2147/IJN.S120054)
3. I. H. Hilal, M. R. Mohammed, and W. A. Shakir, *Int. J. of Medical Res. & Health Sci.*, **8**, No. 1: 154 (2019).
4. Niek De Jager, Marcel de Kler, and Jef M. van der Zel, *Dental Materials*, **22**, No. 3: 234 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.034>
5. Shawn D. Knorr, Edward C. Combe, Larry F. Wolff, and James S. Hodges, *Dental Materials*, **21**, No. 3: 272 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.06.002>
6. Yun-Yuan Tai, Sheng-Hao Hsu, Rung-Shu Chen, Wei-Fang Su, and Min-Huey Chen, *J. of the Formosan Medical Association*, **114**, No. 1: 46 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jfma.2014.01.018>
7. M. M. Gad, R. Abualsaud, A. Rahoma, A. M. Al-Thobity, K. S. Al-Abidi, and S. Akhtar, *Int. J. Nanomedicine*, **13**: 283 (2018).
8. P. Makvandi, N. Nikfarjam, N. S. Sanjani, and N. T. Qazvini, *Bull. Mater. Sci.*, **38**, No. 6: 1625 (2015).
9. A. Al-Ghaban, K. M. Shabeeb, and A. H. Hamaza, *J. of Applied Sciences Research*, **12**, No. 5: 64 (2016).
10. Tahereh Ghaffari and Fahimeh Hamed-rad, *J. Dent. Res. Dent. Clin. Dent. Prospects*, **9**, No. 1: 40 (2015); doi:[10.15171/joddd.2015.008](https://doi.org/10.15171/joddd.2015.008)
11. T. Kanie, H. Arikawa, K. Fujii, and K. Inoue, *J. Oral Rehabil*, **31**: 166 (2004); doi:[10.1111/j.1365-2842.2004.01043.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.2004.01043.x)
12. Y. Taira, H. Matsumura, K. Yoshida, T. Tanaka and M. Atsuta, *J. Oral Rehabil*, **22**: 409 (1995); doi:[10.1111/j.1365-2842.1995.tb00793.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.1995.tb00793.x)

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.07.Pr, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.85.Rs

Preparation of PEO/CuO–In₂O₃ Nanocomposites' Films for Antibacterial Fields

Huda Bukheet Hassan¹, Ahmed Hashim¹, and Hayder M. Abduljalil²

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

²*College of Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

Films of pure PEO, PEO/CuO and PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites are prepared for antibacterial applications. The films are fabricated by using casting method. The samples of PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites are tested for gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*). As shown, the PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites have good activity against gram-positive organisms and gram-negative organisms.

Плівки чистого поліетиленоксиду (ПЕО), нанокompозитів ПЕО/CuO та ПЕО/CuO–In₂O₃ підготовлено до антибактерійних застосувань. Плівки виготовляються методом лиття. Зразки нанокompозитів ПЕО/CuO–In₂O₃ тестуються на грам-позитивні організми (*Bacillus cereus*) і грамнегативні організми (*Salmonella*). Як показано, нанокompозити ПЕО/CuO–In₂O₃ мають хорошу активність по відношенню до грам-позитивних організмів і грамнегативних організмів.

Key words: In₂O₃, PEO, nanocomposites, films, antibacterial agents.

Ключові слова: In₂O₃, поліетиленоксид, нанокompозити, плівки, антибактерійні засоби.

(Received 7 February, 2022)

1. INTRODUCTION

Nanocomposites of polymers and inorganic nanoparticles (INPs) have

attracted increasing interest due to their value-added applications derived from their unique opto-electric, magnetic, electrical, thermal, and antibacterial properties [1]. Polymer nanocomposite materials are of great scientific and technological interest due to their unique optical, electronic, and mechanical properties. These materials are used in different applications like optoelectronic devices, magnetooptic data storages, reflective materials, and photovoltaic cells [2].

Inorganic–organic nanocomposites have gained a technological robust in the field of linear optics, nonlinear optics and solar cells owing to their outstanding properties and novel applications. Combining one or more metal-oxide nanoparticles (MO NPs) with one or more polymer composites leads to a new class of state-of-art nanocomposites. Particularly, the incorporation of polymers with MO NPs such as ZnO, CuO, ZnS, SiO₂, TiO₂ and Al₂O₃ has been demonstrated to nanocomposites exhibiting excellent electrical, optical and mechanical properties. Polymer composites developed several striking properties such as easy processing, resistance to deformations and organic functionalities. Moreover, MO NPs are well known to possess attractive properties such as stiffness, transparency, good thermal and chemical stabilities. Nanocomposites synthesized by blending polymers with MO NPs exhibit properties of both components to yield multifunctional materials with new or enhanced properties overtaking each single-component independently. Recently, considerable interest has been focused on nanocomposite thin films due to their physical properties and applications in optical lenses, UV shielding, light-emitting diodes (LED), photodetectors, solar cells, multisensors, organic transformation reactions, super capacitors and corrosion protections [3].

Polymers are versatile materials that have certain unique properties such as low density, flexibility, toughness, easy processability, and low conductivity. However, these properties are still inadequate for efficient industrial applications. Hence, continuous research efforts are in progress to develop new polymeric materials with advanced properties. The desired properties can be obtained by adding filler (organic and inorganic materials) to the polymer matrix [4].

The In₂O₃ possess a very good magnitude of energy gap equal to about 3.2 eV that does these materials very promising for the optical applications. Particular interest presents nanoparticles of these materials. This is caused by their very specific crystal-chemical structure [5]. The bacterial infection is threatening the health of humans and any living species, on the other hand, the infecting bacteria pollute the water, soil, and the environment, eventually leading to the death of animals and plants. Therefore, until now, antibacterial agents have attracted a great deal of attentions and many of them have been developed. The excessive use of antibiotics has resisted the bacteria against their drugs, causing a serious public health problem [6]. This paper

aims to prepare PEO, PEO/CuO and PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites' films for antibacterial applications.

3. MATERIALS AND METHODS

The pure PEO, PEO/CuO and PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites films are prepared by dissolving 1 gm of PEO in 40 ml of distilled water, then added 1.8 wt.% CuO to PEO, and the indium oxide (In₂O₃) was added to the PEO/CuO with ratios of 1.8, 3.6, and 5.4 wt.%. The components were mixed using a magnetic stirrer for 1 h to obtain homogeneous solution. The casting method is used to prepare the PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites in the template (Petri dish has diameter 10 cm). The samples were prepared with thickness 140 μ m. Antibacterial activity of PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites tested using a disc diffusion method. The antibacterial activities were done by using gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*).

4. RESULTS AND DISCUSSION

The distribution of CuO–In₂O₃ nanoparticles in the PEO matrix are shown in Figs. 1, 2. The figures show that the microscopic and SEM images of PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites. As shown in these Figures, the CuO–In₂O₃ nanoparticles are aggregated as clusters at low concentrations, and they form a paths network inside the polymer matrix at high concentrations [7]. These results agree with Refs. [8–12].

The antibacterial activity of PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites against gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*) are presented in Figs. 3, 4. The inhibition zone diameter rises with rise in the concentrations of CuO–In₂O₃ nanoparticles. The main mechanism that caused the antibacterial activity by the metal-oxide nanoparticles might be through oxidative stress caused by ROS. ROS includes radicals like super oxide radicals (O⁻²), hydroxyl radicals (⁻OH) and hydrogen peroxide (H₂O₂) and singlet oxygen (¹O₂) could be the reason damaging the proteins and DNA in the bacteria. ROS could have been produced by the present nanocomposites leading to the inhibition of most pathogenic bacteria [13–16].

5. CONCLUSIONS

In present work, the antibacterial application of films of pure PEO, PEO/CuO and PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites has been investigated to use it for biomedical fields.

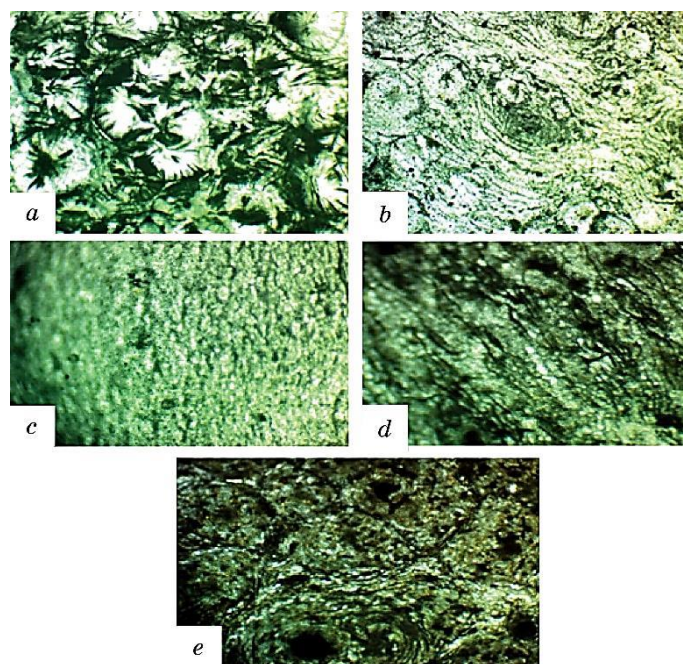


Fig. 1. Microscope images of PEO/CuO-In₂O₃ nanocomposites: *a*—PEO; *b*—1.8 CuO NPs; *c*—1.8 In₂O₃ NPs; *d*—3.6 In₂O₃ NPs; *e*—5.4 In₂O₃ NPs (in wt. %).

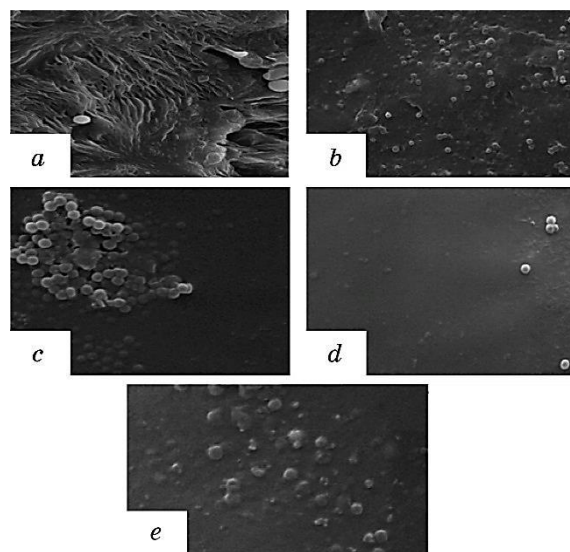


Fig. 2. SEM images of PEO/CuO-In₂O₃ nanocomposites: *a*—PEO; *b*—1.8 CuO NPs; *c*—1.8 In₂O₃ NPs; *d*—3.6 In₂O₃ NPs; *e*—5.4 In₂O₃ NPs (in wt. %).

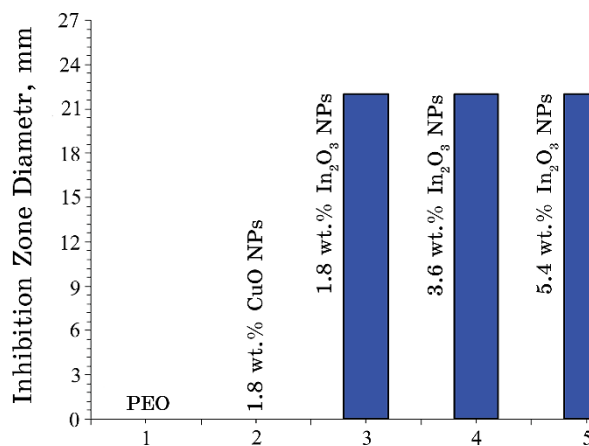


Fig. 3. Antibacterial activity of PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites against gram-positive organisms (*Bacillus cereus*).

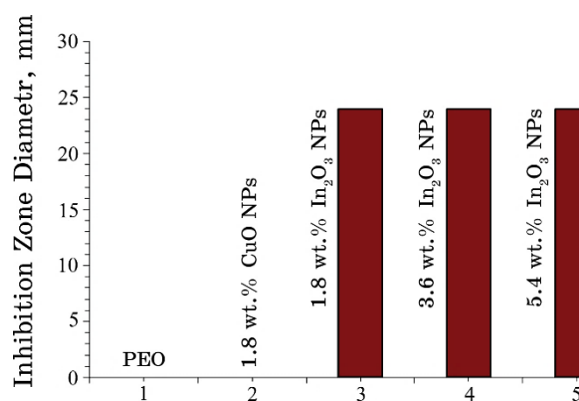


Fig. 4. Antibacterial activity of PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites against gram-negative organisms (*Salmonella*).

The PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites films were tested for gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*). The results showed that the PEO/CuO–In₂O₃ nanocomposites have good activity against gram-positive organisms and gram-negative ones.

REFERENCES

1. W. Wang, B. Zhang, S. Jiang, H. Bai, and S. Zhang, *Polymers*, **11**: 1 (2019); doi:10.3390/polym11030458
2. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **519**:

- 119452 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028>
3. Q. M. Al-Bataineh, A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, and A. D. Telfah, *Heliyon*, **7**, Iss. 1: e05952 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05952>
4. R. A. Qazi, R. Khattak, L. A. Shah, R. Ullah, M. S. Khan, M. Sadiq, M. M. Hessian, and Z. M. El-Bahy, *Nanomaterials*, **11**: No. 10: 2625 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11102625>
5. A. H. Reshak, A. Singhal, S. Choudhury, Z. A. Alahmed, A. O. Fedorchuk, A. Wojciechowki, and H. Kamarudin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**: 6370 (2014).
6. A. Mirzaei, R. Peymanfar, S. Javanshir, R. Fallahi, and J. Karimi, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, No. 4: 249 (2021).
7. N. B. R. Kumar, V. Crasta, R. F. Bhajantri, and B. M. Praveen, *Journal of Polymers*, **2014**: 1 (2014); <http://dx.doi.org/10.1155/2014/846140>
8. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551>
9. B. Abbas and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 131 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
10. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
11. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
12. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
13. Y. T. Prabhu, K. V. Rao, B. S. Kumari, V. S. S. Kumar, and T. Pavani, *Int Nano Lett.*, **5**: 85 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0141-z>
14. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580>
15. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
16. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.07.Pr, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.85.Rs

Fabrication of NiO–In₂O₃-Nanoparticles-Doped Organic Polymer Films for Antibacterial Applications

Huda Bukheet Hassan¹, Ahmed Hashim¹, and Hayder M. Abduljalil²

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

²*College of Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

Nanocomposites of PEO, namely, PEO/NiO and PEO/NiO–In₂O₃ nanostructures, are fabricated by using casting technique as antibacterial films for biomedical applications. The films of PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites are tested for gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*). The experimental results indicate that PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites have highest antibacterial activity for gram-positive organisms and gram-negative ones.

Нанокомпозити на основі поліетиленоксиду (ПЕО), а саме, наноструктури ПЕО/NiO та ПЕО/NiO–In₂O₃, виготовляються методом лиття як антибактерійні плівки для біомедичних застосувань. Плівки нанокомпозитів ПЕО/NiO–In₂O₃ тестуються на грампозитивні організми (*Bacillus cereus*) та грамнегативні організми (*Salmonella*). Результати експерименту вказують на те, що нанокомпозити ПЕО/NiO–In₂O₃ мають найвищу антибактерійну активність для грампозитивних організмів і грамнегативних.

Key words: NiO, In₂O₃, PEO, nanocomposites, antibacterial agent, biomedical engineering.

Ключові слова: NiO, In₂O₃, поліетиленоксид, нанокомпозити, антибактерійний засіб, біомедична інженерія.

(Received 7 February, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymer composite films are gaining importance in recent research, especially in fabrication of polymer nanocomposites due to their high elasticity, high aspect ratio and specific surface area [1].

Polymer nanocomposites attained great interest that nominates them to be used in several technological and industrial applications such as flexible screens, radio frequency interference shielding for cables and medical applications. Combining organic polymers with inorganic nanomaterials opens new applications for the host polymer [2].

Polymer nanocomposite materials have attracted increasing attention recently because of their unique physical and chemical properties resulting from the combination of organic and inorganic materials in single compounds.

Polymer nanocomposites are defined as materials, in which inorganic nanomaterials are embedded into an organic polymer matrix. Therefore, polymer nanocomposite technology has been developed to reinforce and provide new characteristic materials. This technology has been applied to a wide range of polymers using many different nanoscale fillers. Incorporation of the nanoparticles into the polymer matrix affects the properties of polymers, where the addition of even a small amount of nanoparticles into the polymeric matrix can strongly change the optical, mechanical, thermal and other properties of a material [3].

Polymer nanocomposites are a promising type of polymeric material that can be used instead of conventional polymers and other materials. It has been discovered in recent decades that adding small amounts of nanofillers to polymers can increase their thermal, mechanical, barrier, and flammable properties compared to conventional polymers, and it is one of the low-cost and easy methods to modify the structure of polymers. When compared to pure polymers or conventional composites, filler-dispersed nanocomposites have much better properties due to their nanoscale diameters. Mixing organic materials with inorganic nanoparticles is a rapidly growing research field to meet new challenges and requirements to enhance the performance properties of the resulting materials that enable current and future development and progress of society. Nanoscale systems have a small length scale that directly affects the energy band structure, which can lead to changes in the associated atomic structure [4].

With advancements in all areas of industry and technology, people's attention has been attracted to nanoscale materials due to their outstanding physical and chemical properties. Today, many kinds of nanocrystalline metallic oxides have been studied extensively, such as ZnO, SnO, TiO₂, NiO and In₂O₃. Indium oxide is one of the most commonly used *n*-type semiconducting material with a

band gap of 3.6 eV. It has received considerable attention among the semiconducting oxides because of its distinctive electrical, optical and chemical properties. Body centred cubic (b.c.c.) In₂O₃ is very common, and it can be used in field emission devices, flat panel displays, biosensing, catalysis, sensors, transparent electrodes in solar cells, optics and data storage, *etc.* [5].

Antibacterial materials can be broadly divided into the following two categories based on their chemical properties: (1) organic antibacterial materials, which are characterized by their high performance and rapid action; (2) inorganic antibacterial materials, which provide safe and long-lasting action. Although organic antibacterial materials offer the advantage of superior performance, their short duration of action and high toxicity lead to environmental pollution and adverse effects on human health. In contrast, inorganic antibacterial materials possess good chemical and physical properties, produce less environmental pollution, and affect human health to a smaller extent. Currently, most studies have focused on combining nanomaterial science techniques with the inherent antibacterial activity of inorganic metal oxides, to develop metal oxide nanoparticles for use as novel antibacterial materials. The application of metal oxides is a suitable alternative to the current antibacterial methods, as most metal oxides provide sterilizing effects [6]. This work deals with fabrication of PEO/NiO–In₂O₃ nanostructures for biomedical applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The nanocomposite films of PEO, PEO/NiO and PEO/NiO–In₂O₃ are fabricated by dissolving 1 gm of PEO in 40 ml of distilled water, then added the NiO with ratio 1.8 wt.% to PEO and the indium oxide (In₂O₃) were added to the PEO/NiO with ratios are 1.8, 3.6, and 5.4 wt.%. The components of PEO, PEO/NiO and PEO/NiO–In₂O₃ are mixed using a magnetic stirrer for 1 h to obtain homogeneous solution. The casting method is used to fabricate the films of PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites in the template (Petri dish has diameter of 10 cm). The PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposite films are prepared with thickness of 140 µm. Antibacterial activity of PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites is tested using a disc diffusion method. The antibacterial activities were done by using gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1, 2 show the microscopic and SEM images of PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites.

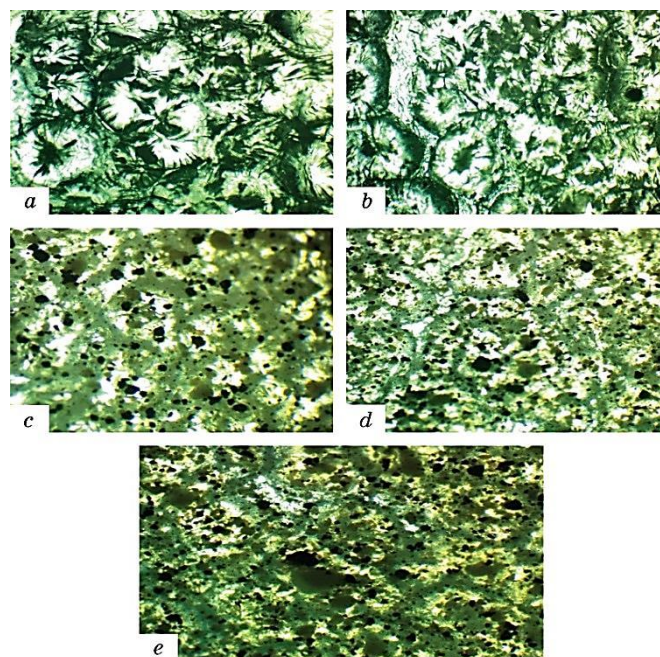


Fig. 1. Microscope images of PEO/NiO-In₂O₃ nanocomposites: *a*—PEO; *b*—1.8 NiO NPs; *c*—1.8 In₂O₃ NPs; *d*—3.6 In₂O₃ NPs; *e*—5.4 In₂O₃ NPs (in wt. %).

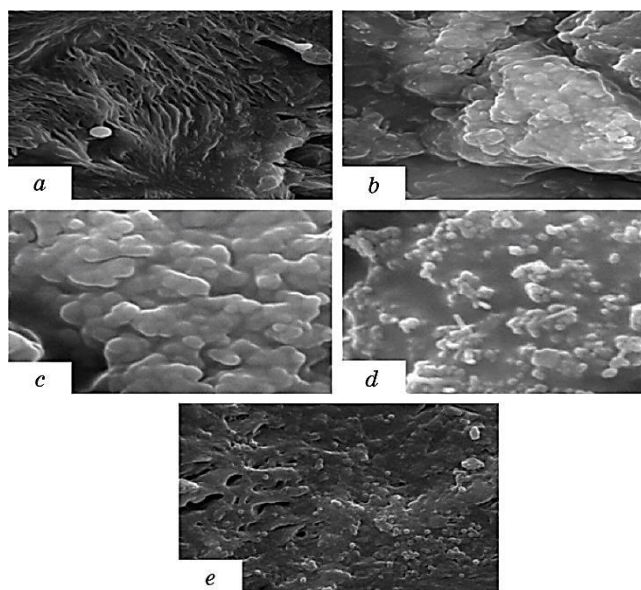


Fig. 2. SEM images of PEO/NiO-In₂O₃ nanocomposites: *a*—PEO; *b*—1.8 NiO NPs; *c*—1.8 In₂O₃ NPs; *d*—3.6 In₂O₃ NPs; *e*—5.4 In₂O₃ NPs (in wt. %).

These figures represent the NiO–In₂O₃ nanoparticles' arrangements in the polymer matrix (PEO). At low concentrations, the nanoparticles are aggregated as clusters while they form a path network inside the polymer matrix at high concentrations [7–12].

Figures 3, 4 show the antibacterial activity of PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites against gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*). From these figures, the inhibition zone increases with increase of the concentration of NiO–In₂O₃ nanoparticles. This behaviour is attributed to the metal oxides carrying the positive charge while the microorganisms carry negative charges; this causes electromagnetic attraction between microorganisms and the metal oxides that leads to oxidation and, final-

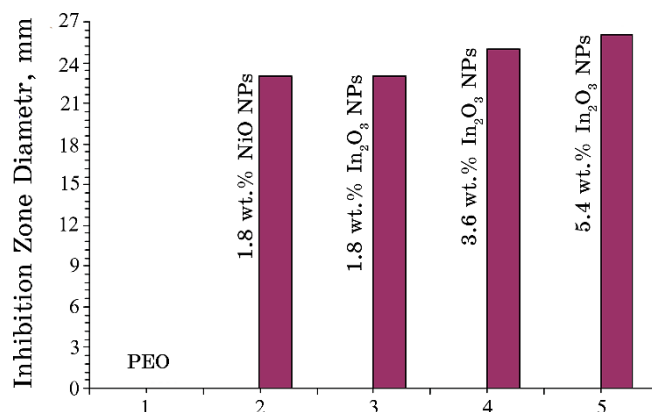


Fig. 3. Antibacterial activity of PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites against gram-positive organisms (*Bacillus cereus*).

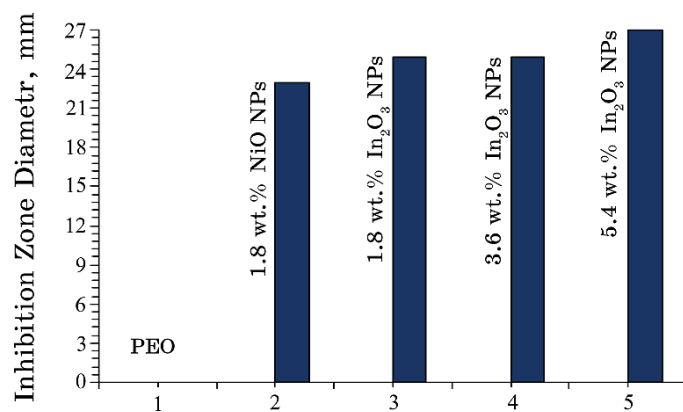


Fig. 4. Antibacterial activity of PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites against gram-negative organisms (*Salmonella*).

ly, to death of microorganisms. Nanomaterials also could deactivate the cellular enzymes and DNA by co-ordinating to electron-donating groups, such as: thiols, carbohydrates, amides, indoles, hydroxyls, etc. [13–17].

4. CONCLUSIONS

The present work includes a preparation of PEO, PEO/NiO and PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites by using casting technique to employ for antibacterial applications. The PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposites films were tested for gram-positive organisms (*Bacillus cereus*) and gram-negative organisms (*Salmonella*). The results showed that the PEO/NiO–In₂O₃ nanocomposite films have high antibacterial activity against gram-positive organisms and gram-negative ones.

REFERENCES

1. Chaitra Srikanth, Gattumane Motappa Madhu, Hemanth Bhamidipati, and Siddarth Srinivas, *AIMS Materials Science*, **6**, No. 6: 1107 (2019); [doi:10.3934/mat.2019.6.1107](https://doi.org/10.3934/mat.2019.6.1107)
2. Zein K. Heiba, Mohamed Bakr Mohamed, and Sameh. I. Ahmed, *Alexandria Engineering Journal*, **61**, Iss. 5: 3375 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.051>
3. Ateyyah M. AL-Baradi, Samar F. Al-Shehri, Ali Badawi, Amar Merazga, and A. A. Atta, *Results in Physics*, **9**: 879 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.039>
4. L. H. Gaabour, *AIP Advances*, **11**: 105120 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0062445>
5. M. Jothibas, C. Manoharan, S. Johnson Jeyakumar, and P. Praveen, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **26**: 9600 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3623-x>
6. N.-F. Chen, Y.-H. Liao, P.-Y. Lin, W.-F. Chen, Z.-H. Wen, and S. Hsieh, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, No. 23: 12913 (2021); <https://doi.org/10.3390/ijms222312913>
7. N. B. R. Kumar, V. Crasta, R. F. Bhajantri, and B. M. Praveen, *Journal of Polymers*, **2014**: 1 (2014); <http://dx.doi.org/10.1155/2014/846140>
8. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
9. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
10. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
11. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1551](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551)

12. B. Abbas and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 131 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
13. S. Behera, J. Patra, K. Pramanik, N. Panda, and H. Thatoi, *World J. of Nano Sci. and Eng.*, **2**, No. 4: 196 (2012); doi:10.4236/wjnse.2012.24026
14. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
15. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
16. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 68 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580
17. M. Haghi, M. Hekmatafshar, M. B. Janipour, S. S. gholizadeh, M. K. F. F. Sayyadifar, and M. Ghaedi, *Int. J. of Adv. Biotech. and Res.*, **3**, No. 3: 621 (2012).

PACS numbers: 79.20.Eb, 81.16.Mk, 87.19.xb, 87.64.Cc, 87.64.Dz, 87.64.km, 87.85.Rs

Nanoparticle Preparation and Antibacterial-Activity Analysis Using Pulsed Ablation at 1064 and 532 nm

Ruaa A. Mohammed¹, Falah A-H. Mutlak¹, and Ghada Mohammed Saleh²

¹*College of Science Department of Physics,
University of Baghdad,
Baghdad, Iraq*

²*College of Science Department of Biology,
University of Baghdad,
Baghdad, Iraq*

Q-switched Nd:YAG laser with wavelengths of 1064 nm and 532 nm, with energy in the range from 200 mJ to 1000 mJ, and with 1 Hz repetition rate is employed to synthesis of Ag nanoparticles (NPs) using pulse laser ablation in a water. In this synthesis, at first, silver nanocolloid is prepared by ablation target at fundamental wavelength of 1064 nm, and then, it is followed by ablation of Ag target at second harmonic generation of 532 nm for different energies to form Ag NPs. Surface plasmon resonance (SPR), surface morphology and average particle size are characterized by UV-Vis spectrophotometer and transmission electron microscope (TEM). The absorbance spectra of Ag NPs show sharp and single peaks around 400 nm and 410 nm, respectively. The average diameters of silver nanoparticles are achieved as 18 nm and 21 nm corresponding to 1064 nm and 532 nm, respectively. As far as the consequences of toxicity are concerned with, silver nanoparticles with a diameter of 8 nanometers are shown to kill both *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus* germs. These results can be used in biomedical applications.

Лазер Nd:YAG з модуляцією добротності та з довжинами хвиль у 1064 нм і 532 нм, з енергією в діапазоні від 200 мДж до 1000 мДж і зі швидкістю повторення у 1 Гц використовується для синтезу наночастинок Ag (НЧ) за допомогою імпульсної лазерної абляції у воді. У цій синтезі спочатку наноколоїд срібла одержують абляційною ціллю на фундаментальній довжині хвилі у 1064 нм, а потім за нею слідує абляція цілі Ag на другій гармонічній генерації 532 нм для різних енергій з утворенням Ag-НЧ. Поверхневий плазмонний резонанс, поверхнева морфологія та середній розмір частинок характеризуються спектрофотометром у видимій і ультрафіолетовій областях світла та трансмісійним

електронним мікроскопом. Спектри поглинання Ag-НЧ показують різкі та поодинокі піки близько 400 нм і 410 нм відповідно. Середні діаметри наночастинок срібла досягаються як 18 нм і 21 нм, що відповідають 1064 нм і 532 нм відповідно. Що стосується наслідків токсичності, то наночастинок срібла діаметром у 8 нанометрів, як показано, вбивають як кишкову паличку (*E. coli*), так і мікроби стафілокока. Ці результати можуть бути використані в біомедичних застосуваннях.

Key words: laser, ablation, nanoparticles, silver, antibacterial agent.

Ключові слова: лазер, абляція, наночастинок, срібло, антибактерійний засіб.

(Received 22 November, 2021; in revised form, 9 September, 2022)

1. INTRODUCTION

Nanoparticles are the essential materials structure of nanotechnology and have many implementations in a variety of fields, such as biosensors and electronic nanodevices [1, 2]. Mainly nanoparticles of metals are more attractive this is due to the physical and chemical properties it possesses, which depend entirely on its size. The creation of metal nanoparticles in a liquid circumference by laser ablation of solids is an alternative to the well-known chemical process and is characterized comparatively simple laboratory setup. Laser ablation creates metal nanoparticles similar to chemical approaches, although the surface does not contaminate with residual ions derived from reactants [3]. Surface plasmon resonance (SPR) [4] occupies the optical absorption spectrum of mineral nanoparticles as they pass to longer wavelengths by increasing the scale of these nanoparticles. However, the echo of noble metallic nanoparticles will be evident in this region.

The aspect of the reciprocal oscillation of electrons contributes to the power of the plasmon resonance assigned to them [5]; they are usually thought to be adaptive to size, shape and environment [6]. Therefore, by the next UV/Vis absorption, the plasmon resonance would allow the transmission of both shape and size clearly by this form of absorption. Since, the frequency of transfer between these ranges is far from the surface plasmon resonance energy of Ag, it is also noted that these silver nanoparticles, in particular, have an advantage over the majority of other metallic nanoparticles, such as gold and copper. It is well known that silver nanoparticles have a plasmon resonance; the wavelength depends on the shape and size of the nanoparticles at 400 nm [7]. Although it is significant to control the allocation of particles in size, the process of the formation of colloids by laser ablation was not thoroughly investigated. Therefore, the effects of status of abla-

tion on ablation effectiveness and particle size have been studied by several researchers [8, 9]. We focus on the synthesis of silver nanoparticles by laser removal of mineral components in pure water without any chemical additives. In this work, using *Q*-switched Nd:YAG pulses at 1064 nm and wavelength of 532 nm, Ag NPs are synthesized in a water, and separate laser energy is used to irradiate silver. These nanoparticles may provide open avenues for biomedical applications for the use of these particles.

2. EXPERIMENTAL SETUP

Figure 1 shows the laboratory experimental scheme of the formation Ag colloids through laser ablation. Deionized and redistilled at the bottom of an ultrapure water filled glass container, the silver plate (> 99.99%) was mounted. The silver foil was coated with a film of water that was about three-millimetre thick. Slowly, the solvent is stirred during the ablation process and the dissolution of the colloid particles. Preparations were rendered in an open-air (aerobic) state. The working *Q*-switched Nd:YAG laser system was used with pulse energy of 200–1000 mJ/pulse, a pulse output of 10 ns and a repeat rate of 1 Hz. A convex lens with a focal length of 12 cm was used; the laser beams are focused at 2.1 mm (for 532 nm) and 2.4 mm (for 1064 nm) in diameter and by selecting the centre section of the laser beam to observe the intensity of the unfocused spot of the laser light. When the laser lamp has a discharge voltage, the light energy is controlled and tested by an optical power detector. As an irradiation source, the main (1064 nm) and second harmonic (532 nm) outputs of the Nd:YAG laser were used.

3. CHARACTERIZATION OF Ag COLLOIDS

There was 3 ml of the colloid solution after each ablation–

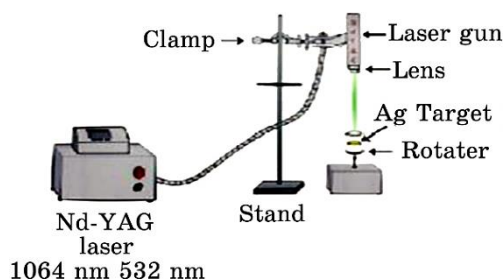


Fig. 1. The experimental framework for the preparation of Ag colloids using laser ablation.

fragmentation. For the UV/Vis optical spectral characterization, a 1 cm wide quartz cell was transferred. The Hitachi U-3410 spectrophotometer from Japan has been used to record the colloid absorption spectrum. To take the micrographs of the electron of resulting nanoparticles, a TEM (JEM-200CX) at 200 kV was used to observe colloidal particles. Two tubes were used to collect a blood sample of 2 mL: the first tube containing Ag NPs and the second tube containing whole blood. Blood samples were incubated for 1 hour at 37°C. A haematological autoanalyser (Orphee Mythic 22 Hematological Analyzer; Diamond Diagnostic, USA) was used to test various blood parameters, such as red blood cells (RBCS), white blood cells (WBCS) and hemoglobinine (HB).

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 showing the normal colloidal solution absorption spectra formed by ablation and targeting Ag in distilled water with focusing laser radiation. The laser light size of spot and energy were 2.1 mm (for 532 nm, 1000 mJ/pulse) and 2.4 mm (for 1064 nm, 1000 mJ/pulse), sequentially, and the ablation period was 15 minutes. Spectrum is characterized by the characteristics of Ag colloidal solutions [10] with a small, symmetrical peak at 401 nm and a large tail dilating to the range of UV wavelength. The absorption of electronics bandwidth is approximately 70 nm (FWHM), which is significantly lower than the chemically formed colloid [4]. At 400 nm, the apex and the tail portion are extracted from the particles. Transition of the excitation of plasmon and interband, sequentially. The apparent solo peak at 401 nm is attributed to the certainty that nanoparticles existent in solution are spherical.

The colloidal solution absorption for the energy used was intend-

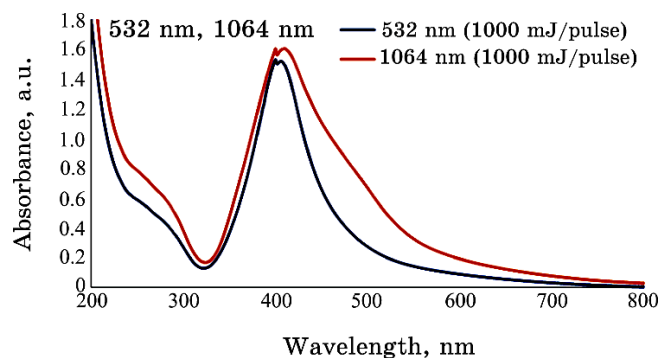


Fig. 2. UV/Vis absorption spectrum of silver–water colloidal particles by laser (532 nm, 1064 nm).

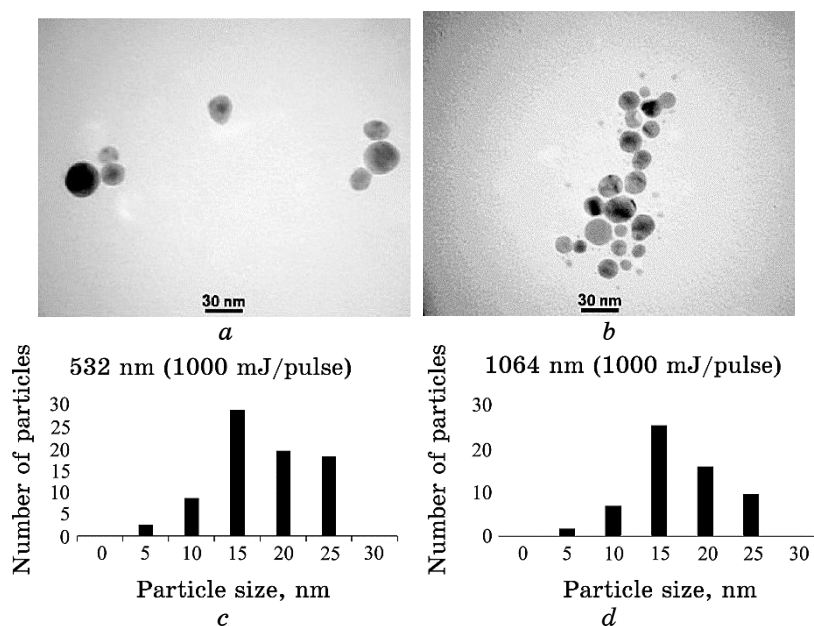


Fig. 3. (a, b) TEM images of Ag NPs produced by laser ablation with wavelengths of 532 nm and 1064 nm, respectively; (c, d) size distribution of Ag NPs.

ed to analyse the constancy of the formed Ag nanoparticles. As shown in Figure 3, there is a slight change towards a longer wavelength in the direction of the surface plasmon peak, with a small decrease in absorption. Hence, over these energies, silver nanoparticles do not curd and have stability. In comparison, the size and form of the Ag particles tend to the plasmon band was substantially influenced [11]; the ablation performance of the 250 nm inter band absorption absorbance was measured. The variance of the efficacy of the ablation depends primarily on the laser effect. To approximate the relationship, experiments of persistent spot size should be carried out between the quality of fluence and ablation efficiency. Absorption spectrum of silver colloidal solutions primed various values of laser fluence in Fig. 4 showing that. The scale of the spot was of 2.1 mm (for 532 nm), and the ablation was performed for 15 minutes. As the laser fluence increased, ablation and absorption at the plasmon resonance peak increase. Minimal average of particles' size also shows the blue shift change for 200, 400, 600, 800 and 1000 mJ/pulse.

Figure 5 indicates the absorption spectrum of silver colloids as silver foil for varying energies for both crystals is ablated by continuous fluence.

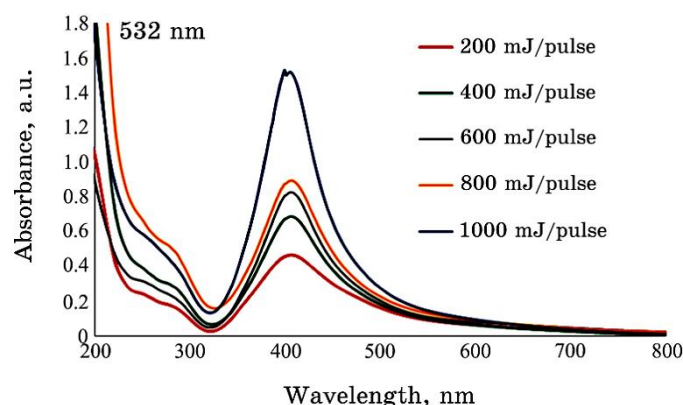


Fig. 4. Silver-colloid spectral absorption through laser fluence diverse for 532 nm and crystals.

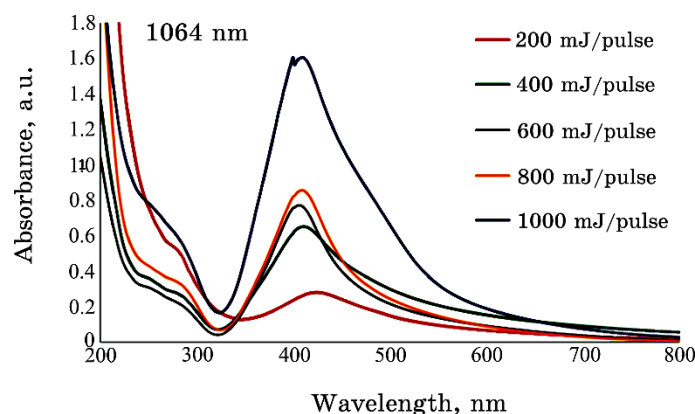


Fig. 5. Silver colloid absorption spectrum primed at 1064 nm by distinct laser fluence.

The scale of the spot was 2.4 mm (for 1064 nm), and the ablation was performed for 15 minutes. Ablation performance and absorbance have been increased and converted to higher energies by increasing the ablation energy from 200 to 1000 mJ/pulse. This shows an augmentation in the volume of absorbed crumbs in the spectral domain of UV/Vis and a small decrease in the average size. Ablation adequacy and absorption were decreased to 400 nm after 15 minutes of ablation. Follow up of ablation, capability greater than 1000 mJ/pulse again leads to an increase in absorption. This can be clarified by the approach of self-absorption, since many particles of metal are formed on the pathway of incidental laser beam light. Thus, blue transition is associated with the disintegration of

massive particles. Absorption bandwidth of the peaks reduced to 69 nm. Directly, this refers to a cramped dispensation of particles. In various previous studies [8, 12], the performance of 532 nm of colloid formation was higher than that of 1064 nm $< 1 \text{ J/cm}^2$ lasers.

The above subject demonstrates that self-absorption of the light of laser beam by colloidal particles has a major effect on the effectiveness of ablation. Strength of self-absorption *via* Ag particles at 532 nm should to greater than at 1064 nm due to plasmon bands about 401 nm.

Chen and Yeh [13] statement matching enlargement of the plasmon bands because of silver particle aggregation. This segment discusses the improvement of the laser ablation procedure for nanosize of the silver colloids. These pulses are suppressed by the 1064 nm laser pulses with energy of 1000 mJ/pulse in 15 minutes by the colloids, which are distinguished by a maximum extinction of SP at 401 nm and a bandwidth of 84 nm as the broad extinction tail extending to the NIR spectral district. The frittering of the 1064 nm laser pulse formed a colloid marked through the evanescence narrow of the SPR (74 nm), while the overall extinction path of the SP band stayed unchanged. Preparation of 532 nm laser pulses resulted in moreover becomes narrower of the extinction band, and the absorption was increased by more than 1064 nm laser pulses in this case. In general, it can be concluded that only large-scale nanoparticles with comparatively strong extinction in the NIR spectral region have been impacted through friability of 1064 nm pulses due to the fact that the wavelength will exceed the absorption range within the SPR during preparation of 532 nm, that the majority of these nanoparticles are redistributed and distributed into the colloid. Increase in absorption and decrease in bandwidth is less than prepared by 532 nm for preparation through of subsequent handling with two wavelengths, but the constancy of the silver colloid formed by this is greater than that of the other cases, as seen in Fig. 4.

5. APPLICATIONS

The aim of this experiment was to study nanoparticles in choosing these particles as antibacterial agents or in some other biological application in terms of the efficiency of these particles by reducing the sizes of the diameters based on the use of wavelength and with different energies.

5.1. Ag NPs ANTIMICROBIAL ACTIVITY

The ability to suppress bacterial growth may be assessed thanks to

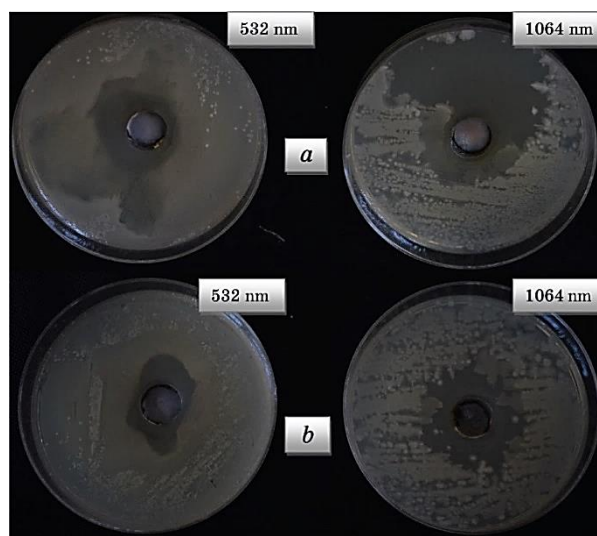


Fig. 6. Presence of *E. coli* Ag NPs treated at applied laser wavelengths of (a) 532 nm and (b) 1064 nm.

the creation of Ag NPs. Produced samples have been examined for the presence of *E. coli* and *Staphylococcus aureus* (*E*). Incubation was taking place for 24 hours on each of the samples. The absence of bacterial cell growth near Ag NP drops shows that Ag NPs have antibacterial properties. To test the Ag antibacterial potency, measurements were taken near where it diffuses. Increases in the inhibition zone breadth have resulted in increased Ag NP activity, which can be seen in the images of the inhibition zone (Fig. 6).

E. coli was more resistant to Ag NPs than *Staphylococcus*. A growing number of microbicidal treatments employ silver nanoparticles' interactions with biosystems, which are just now becoming evident. Silver nanoparticles with the same surface area, but different active facets will have different effective surfaces. Silver nanoparticles' capacity to kill germs is linked to their effective surface areas and size, both of which are critical.

6. CONCLUSION

Laser ablation of pure silver sheets in a liquid may be used to create silver nanoparticles, if the proper laser characteristics are employed. A shorter laser wavelength produced silver nanoparticles with lower concentrations that were smaller. While the longer laser wavelength may be used to make larger sizes with higher concentrations, low laser energy also leads to larger elliptical-shaped sizes.

These nanoparticles have antibacterial action against microorganisms including *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. Silver nanoparticles may be synthesized successfully using only an Nd:YAG laser. Using 355 nm laser settings, researchers were able to synthesize 10 nm size nanoparticles with high energy density and high density per square centimetre of 25 J/cm². Laser ablation particle size may be changed by changing the number of laser pulses. If the laser is changed from 1064 to 355 nm, the particle size of colloids generated by laser ablation may be controlled that we observed. This technique may be used to make the appropriate size colloids in solutions using a solution. As the laser wavelength is reduced, the mean particle size decreases from 27 to 8 nm, as seen by TEM.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to acknowledge the Iraqi Ministry of Higher Education and Scientific Research and Laboratory of laser, Department of physics, University of Baghdad for their generous support.

REFERENCES

1. Y. Ying, R. M. Rioux, C. K. Erdonmenz, S. Hughes, G. A. Somorjai, and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**: 711 (2004).
2. X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z. L. Wang, *Science*, **303**: 1348 (2004).
3. J. Pflieger, P. Smejkal, B. Vlckova, and M. Slouf, *Proc. SPIE5122*, p. 198 (2003).
4. R. Baruse, H. Moltgem, and K. Kleinermanns, *Appl. Phys. B*, **75**: 711 (2002).
5. A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **97**: 5457 (1993).
6. A. Kawabata and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**: 1765 (1966).
7. S. Eustis, G. Krylova, A. Eremenva, A. W. Schill, and M. EL-Sayed, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**: 154 (2005).
8. T. Tsuji, K. Jryo, Y. Nishimura, and M. Tsuji, *J. Photochem. Photobiol. A*, **145**: 201 (2001).
9. S. Link, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. A. EL-Sayed, *J. Phys. Chem.*, **103**: 1165 (1999).
10. M. Kerker, *J. Colloid Interf. Sci.*, **105**: 297 (1985).
11. F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 9111 (2000).
12. T. Tsuji, K. Iryo, H. Ohta, and Y. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt. 2: 981 (2000).
13. Y. H. Chen and C. H. Yeh, *Colloids Surf. A*, **197**: 133 (2002).

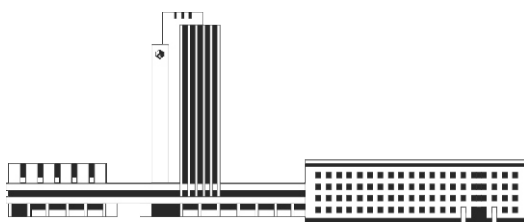
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 20
випуск 3
(2022)

Підписано до друку 29.09.2022. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 19,50. Обл.-вид. арк. 17,94.
Наклад 64 прим. Зам. № 3

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Передплатний індекс 94919

ISSN 1816-5230

Інформація про передплату на збірник наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

Редакція щоквартального збірника наукових праць

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;

у «Каталозі видань України» передплатний індекс: 94919)

повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).

Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати

у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

код банку 820172

код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво платника податку № 36283185

ПІН 054173326066

Код ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ

ІМФ НАНУ

ПідСТАВА: передоплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України»:

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ

ІМФ НАНУ

ПідСТАВА: передоплата 100%

За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою:

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

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

дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а за потреби — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому — 1248 грн.;

для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому — 144 US\$;

для іноземних передплатників за кордоном СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US\$ (36 EUR), тому — 160 US\$ (144 EUR).



Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

«ОТРИМУВАЧ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві

(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ

«ПЛАТНИК»:

ПідСТАВА: передоплата 100%

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

