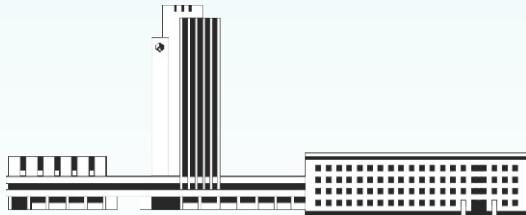


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 21, ВИПУСК 1, 2023



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, NANOTECHNOLOGII’
Щоквартальний збірник наукових праць ♦ Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

B. A. Татаренко	головний редактор, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. A. Tatarenko	<i>Editor-in-Chief,</i> Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. M. Мордюк	заступник головного редактора, д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	B. M. Morduk	<i>Associate Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. V. Лізунов	відповідальний секретар редакції, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. V. Lizunov	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.) , Prof., G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
C. A. Беспалов	д.т.н., с.н.с., СФТМН НОВ Президії НАН України	S. A. Bespalov	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, SPhTMS of Sci.- Org. Dept. of Presidium of the N.A.S. of Ukraine
M. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізикій напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України	M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
П. П. Горбик	д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України	P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O. O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбії та проблем ендокоології НАН України	V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endocrinology of the N.A.S. of Ukraine
Б. Заїді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерії, Ун-т Баттін 1 Хаджі Лахдар, Баттін, Алжир	Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
В. Л. Карбієвський	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. L. Karbiivskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський акаадемічний ун-т	O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
С. О. Котречко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	S. O. Kotrechko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
М. П. Кулиш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України	M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України	B. I. Lev	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., M. M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
Є. Г. Лен	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	E. G. Len	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Ю. А. Малетін	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбії та проблем ендокоології НАН України	Yu. A. Maletin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endocrinology of the N.A.S. of Ukraine
В. С. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України	R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
В. І. Пехньо	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальній та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України	V. I. Pekhnyo	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
О. Д. Погребняк	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	O. D. Pogrebniak	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Ю. І. Прылуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського національного ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України	Yu. I. Prylutsky	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
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України	V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
Т. М. Радченко	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
П. С. Стрижак	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаркевського НАН України	P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L. V. Pisarchevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
В. Й. Сугаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України	V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т	L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Suny State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G. V. Kurdymov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України	O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України	D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. В. Хоменко	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	O. V. Khomenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

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

**НАНОСИСТЕМИ,
НАНОМАТЕРІАЛИ,
НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 21, ВИПУСК 1**



**РВВ ІМФ
КИЇВ — 2023**

УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 21, вип. 1. — Київ: РВВ ІМФ, 2023. — XVIII с. + 232 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 характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*С. А. Беспалов, М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді,
В. Л. Карбівський, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Кулиш,
Б. І. Лев, Є. Г. Лень, В. В. Лізунов (відповідальний секретар),
Ю. А. Малетін, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора),
В. Є. Панаřін, 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 21, вип. 1; 2023 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників Інформація для авторів Видавнича етика	IX XI XV
	Study of Lattice Vibrations of the Stanene Along High-Symmetry Directions <i>Kamlesh KUMAR, M. Imran AZIZ, and Rahul Kumar MISHRA</i>	1
	Атомістика впливу силового поля на довговічність карбін-графенових наноелементів та аналогічних двовимірних наноструктур <i>C. O. КОТРЕЧКО, Є. В. КОЛІВОШКО, A. M. ТИМОШЕВСЬКИЙ, Н. М. СТЕЦЕНКО, O. В. ОВСЯННИКОВ</i>	9
	2D Majorana Flat Bands as Reason of Topological Superconductivity in Two-Dimensional Z_2 -Quantum Spin Liquid in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ Manganites <i>F. M. BUKHANKO</i>	33
	Photoconductivity of Thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ Films <i>O. M. BORDUN, B. O. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, D. M. MAKSYMCHUK, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	49
	Photoconductive Materials for Ordered Nanoobjects Based on Templates <i>M. A. ZABOLOTNYY, M. Yu. BARABASH, Ye. M. BOBOSHKO, D. O. GRYNKO, A. A. KOLESNICHENKO, R. V. LYTVYN, A. Yu. SEZONENKO, T. V. LOSKUTOVA, L. I. ASLAMOVA, and N. V. MINITSKA</i>	57
	Умови синтези наноструктур оксиду Цинку з продуктів деструкції перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку в кисні під опромінюванням підкладинки ультрафіолетовим випроміненням	

<i>O. К. ШУАІБОВ, О. Й. МИНЯ, Р. В. ГРИЦАК, А. О. МАЛІНІНА, О. М. МАЛІНІН, З. Т. ГОМОКІ, М. І. БАТРАЛА, В. В. СУРАН</i>	73
Simulation Analysis of Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solar Cells as Function of Thickness and Defects of Absorber Layer, Hole and Electron Transport Layer Under SCAPS-1D <i>Ourida OURAHMOUN</i>	87
Одержання, структурні та сорбційні характеристики шаруватих подвійних гідроксидів $M_xAl_y(OH)_z$ (де $M = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}$) <i>I. БЕЙ, О. СЛІСЕНКО, В. БУДЗІНСЬКА, О. ТОЛСТОВ</i>	99
Design and Augmentation of the Optical and Electronic Characteristics of BaTiO ₃ -Nanostructures-Doped PVA/PEG for Electronics Nanodevices <i>Batool MOHAMMED, Hind AHMED, and Ahmed HASHIM</i>	113
Improved Dielectric Properties of PVA/PEG/TiN Nanocomposites for Electronics Applications <i>Ahmed HASHIM, Bahaa H. RABEE, Majeed Ali HABEEB, Aseel HADI, Mohammed Hashim ABBAS, and Musaab Khudhur MOHAMMED</i>	125
Investigation of the Dielectric Properties of PVA/PVP/SiC Nanostructures <i>Haitham Ahmed JAWAD and Ahmed HASHIM</i>	133
Influence of Carbon Fibres on Properties of Composites Based on Sulfaryl-BSP-7 Copolymer <i>M. A. GRASHCHENKOVA, A.-M. V. TOMINA, O. I. BURYA, S. V. KRASNOVYD, A. A. KONCHITS, and B. D. SHANINA</i>	139
Recent Review on Metal-Oxide-Nanoparticles-Doped Polymethyl Methacrylate (PMMA) for Modern Fields <i>Ola Basim FADIL and Ahmed HASHIM</i>	153
Studies on Ceramic-Nanoparticles-Doped Polymer for Modern Applications: Recent Review <i>Wissam Obeis OBAID and Ahmed HASHIM</i>	163
Synthesis of Silver Nanoparticles from <i>Oroxylum indicum</i> <i>K. A. MADHUSHREE, POORNIMA, R. MAHESH, Raviraj KUSANUR, and H. G. Ashok KUMAR</i>	173
Electrochemical Sensors Based on Carbon Allotrope Graphene: A Review on Their Environmental Applications <i>N. V. KRISHNA PRASAD, K. CHANDRA BABU NAIDU, T. ANIL BABU, S. RAMESH, and N. MADHAVI</i>	185
Preparation, Morphological and Antibacterial Activity of PS-PC/MnO ₂ -SiC Nanocomposites for Biomedical Applications <i>Mohanad H. METEAB, Ahmed HASHIM, and Bahaa H. RABEE</i>	199

Systematic Review on Thiazole Compounds as
Nanoparticles: Chemistry, Synthesis, Antimicrobial
Activities, Therapeutic Investigation
*Soliman SOLIMAN, Ali SOLIMAN, Khalid ALZOUBAR,
Joumaa MERZA, and Ali ALASMI*

209

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*
Відповідальний секретар редакційної колегії — *В. В. Лізунов*

Редактори-коректори: *I. O. Головащич, D. C. Леонов, H. A. Леонова*

Технічний редактор — *D. C. 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

Затверджене до друку вченю 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 **31.03.2023** р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф.

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

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

Тел.: +380 44 4241221, +380 44 4249042; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальної групи — *Л. I. Малініна*

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. **2023.** Т. 21, вип. 1

V

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 21, Issue 1 (2023)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers Information for Contributors Publication Ethics	X XIII XVI
	Study of Lattice Vibrations of the Stanene Along High-Symmetry Directions <i>Kamlesh KUMAR, M. Imran AZIZ, and Rahul Kumar MISHRA</i>	1
	Atomism of the Force-Field Influence on the Durability of Carbyne–Graphene Nanoelements and Similar Two-Dimensional Nanostructures <i>S. O. KOTRECHKO, Eu. V. KOLYVOSHKO, A. M. TIMOSHEVSKII, N. M. STETSENKO, and O. V. OVSIANNIKOV</i>	9
	2D Majorana Flat Bands as Reason of Topological Superconductivity in Two-Dimensional Z_2 -Quantum Spin Liquid in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ Manganites <i>F. M. BUKHANKO</i>	33
	Photoconductivity of Thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ Films <i>O. M. BORDUN, B. O. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, D. M. MAKSYMCHUK, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	49
	Photoconductive Materials for Ordered Nanoobjects Based on Templates <i>M. A. ZABOLOTNYY, M. Yu. BARABASH, Ye. M. BOBOSHKO, D. O. GRYNKO, A. A. KOLESNICHENKO, R. V. LYTVYN, A. Yu. SEZONENKO, T. V. LOSKUTOVA, L. I. ASLAMOVA, and N. V. MINITSKA</i>	57
	Conditions for the Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures from the Destruction Products of Overvoltage Nanosecond Discharge Between Zinc Electrodes in Oxygen Under Ultraviolet Irradiation of	

the Substrate <i>O. K. SHUAIBOV, O. Y. MYNIA, R. V. HRYTSAK, A. O. MALININA, O. M. MALININ, Z. T. HOMOKI, M. I. VATRALA, and V. V. SURAN</i>	73
Simulation Analysis of Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solar Cells as Function of Thickness and Defects of Absorber Layer, Hole and Electron Transport Layer Under SCAPS-1D <i>Ourida OURAHMOUN</i>	87
Preparation, Structural and Sorption Characteristics of Layered Double Hydroxides $M_xAl_y(OH)_z$ ($M = Zn^{2+}, Mg^{2+},$ Ni^{2+}) <i>I. BEI, O. SLISENKO, V. BUDZINSKA, and O. TOLSTOV</i>	99
Design and Augmentation of the Optical and Electronic Characteristics of BaTiO ₃ -Nanostructures-Doped PVA/PEG for Electronics Nanodevices <i>Batool MOHAMMED, Hind AHMED, and Ahmed HASHIM</i>	113
Improved Dielectric Properties of PVA/PEG/TiN Nanocomposites for Electronics Applications <i>Ahmed HASHIM, Bahaa H. RABEE, Majeed Ali HABEEB, Aseel HADI, Mohammed Hashim ABBAS, and Musaab Khudhur MOHAMMED</i>	125
Investigation of the Dielectric Properties of PVA/PVP/SiC Nanostructures <i>Haitham Ahmed JAWAD and Ahmed HASHIM</i>	133
Influence of Carbon Fibres on Properties of Composites Based on Sulfaryl-BSP-7 Copolymer <i>M. A. GRASHCHENKOVA, A.-M. V. TOMINA, O. I. BURYA, S. V. KRASNOVYD, A. A. KONCHITS, and B. D. SHANINA</i>	139
Recent Review on Metal-Oxide-Nanoparticles-Doped Poly- Methyl Methacrylate (PMMA) for Modern Fields <i>Ola Basim FADIL and Ahmed HASHIM</i>	153
Studies on Ceramic-Nanoparticles-Doped Polymer for Modern Applications: Recent Review <i>Wissam Obeis OBAID and Ahmed HASHIM</i>	163
Synthesis of Silver Nanoparticles from <i>Oroxylum indicum</i> <i>K. A. MADHUSHREE, POORNIMA, R. MAHESH, Raviraj KUSANUR, and H. G. Ashok KUMAR</i>	173
Electrochemical Sensors Based on Carbon Allotrope Graphene: A Review on Their Environmental Applications <i>N. V. KRISHNA PRASAD, K. CHANDRA BABU NAIDU, T. ANIL BABU, S. RAMESH, and N. MADHAVI</i>	185
Preparation, Morphological and Antibacterial Activity of PS-PC/MnO ₂ -SiC Nanocomposites for Biomedical Applications	

CONTENTS, Iss. 1 (Vol. 21)

<i>Mohanad H. METEAB, Ahmed HASHIM, and Bahaa H. RABEE</i>	199
Systematic Review on Thiazole Compounds as Nanoparticles: Chemistry, Synthesis, Antimicrobial Activities, Therapeutic Investigation	
<i>Soliman SOLIMAN, Ali SOLIMAN, Khalid ALZOUBAR, Joumaa MERZA, and Ali ALASMI</i>	209

Scientific Editor of the Issue—*V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editor—*D. S. Leonov*

Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

Редакція щоквартального збірника наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»
(CODEN: NNNAAAT; 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

ППН 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ
ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передоплата 100%

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

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна,
04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁹)
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 4241221, +380 44 4249042

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

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

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

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

для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40
US\$ (36 EUR), 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-імпортний банк України» в м. Києві

(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁹)

на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067, 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»	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 make the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

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

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

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. UA60322313000002530800000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11th Bulvarno-Kudriavskaya 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 иnanoструктур (апатитоподобных и др. биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, nanoструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: **англійськом** или **українськом**.

Статьи, в оформлении которых не соблюдаены следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.)

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

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

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

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

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

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать **5–7 індексов PACS** (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 **англійському** языку. 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.tif. Качество **ілюстрацій** (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 рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркёры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных 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 ідентификатора DOI**, если таковой имеется у соответствующей публикации (и указан на её интернет-странице издательства):

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

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, *Printsyipy 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. V. Karporvych 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, *Vplyu Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitykh 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.sloynyk.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 НИН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое **только** в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и **официальное** транслитерированное название сборника (см. также сайт).

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

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию НИН 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 'папо').

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

Угода про передачу авторського права

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

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

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, *Printsyipy 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 Defektnoi Struktury na Transportni Vlastyvosti*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

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

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully 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.tif) 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, Nanotekhnologii' 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)

XIV

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

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 відхиlena.
- 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 plagiatом.

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до 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 обґрунтувати 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 аналізи досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви прирівнюються до неетичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати оригінальні 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.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

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 contentious 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: 63.10.+a, 63.20.D-, 63.20.dh, 63.22.Np, 63.22.Rc

Study of Lattice Vibrations of the Stanene Along Highly Symmetry Directions

Kamlesh Kumar, M. Imran Aziz, and Rahul Kumar Mishra

*Physics Department,
Shibli National Postgraduate College,
Azamgarh, India*

Lattice vibrational properties of single-layer two-dimensional honeycomb lattices of stanene is one of the important areas of research due to their potential for integration into next-generation electronic industry. Stanene exhibits ductile nature and hence could be easily incorporated with existing technology in semiconductor industry on substrates in comparison to graphene. We focus on the lattice vibrational properties of stanene, try to understand them from its honeycomb, and buckled lattice structures. At present, we find the vibrational frequencies at Γ point along symmetry directions using the adiabatic bond-charge model with the help of Python program. The acoustical and optical contributions to the phonon frequencies are also discussed. We hope that phonon frequencies along Γ -M direction of stanene 2D materials will have reasonably similar result as obtained by other researchers.

Коливні властивості гратниці одношарових двовимірних стільникоподібних гратниць станену є одним з важливих напрямів досліджень завдяки їхньому потенціялу для інтеграції в електронну промисловість наступного покоління. Станен демонструє пластичний характер і, отже, може бути легко включений з існуючими технологіями в напівпровідниковій промисловості на підкладинки у порівнянні з графеном. Ми зосереджуємося на коливних властивостях гратниці станену та намагаємося зрозуміти їх з його стільникоподібних і покороблених гратницевих структур. В даний час ми знаходимо коливні частоти в точках Γ вздовж напрямків симетрії за допомогою адіабатичного моделю зарядів на зв'язках за допомогою мови програмування Python. Також обговорюється акустичний і оптичний внески у фононні частоти. Сподіваємося, що фононні частоти вздовж напрямку Γ -M станенових 2D-матеріалів матимуть достатньо аналогічний результат як одержаний іншими дослідниками.

Key words: bond-charge model, lattice vibrations of stanene, phonon fre-

quencies.

Ключові слова: модель зарядів на зв'язках, коливання гратниці stanene, фононні частоти.

(Received 5 August, 2022)

1. INTRODUCTION

The use of phenomenological models in the study of the vibrational properties of stanene allows a complete and straightforward description of the phonon dispersion and phonon eigenvectors in the whole Brillouin zone (BZ) with clear physical ingredients and a small computational effort. Stanene, the other group-IV 2D material, with honeycomb and buckled lattice structures has been discovered by epitaxial growth on substrates [1, 2]. The lattice vibrations are responsible for the characteristic properties of solid such as phonon properties, phonon group velocities, phonon scattering mechanism, thermal conductivity, elastic and dielectric properties, *etc.* The atoms in a solid are executing oscillations about their equilibrium positions with energy governed by the temperature of the solid; such oscillations in crystals are called the lattice vibrations. The vibration of the atoms depends on the interatomic interaction within the crystal. The adiabatic bond-charge method (BCM) was originally developed by Weber [3]. Very recently, the researchers have investigated that, among group-IV elements, there are not only graphene but also silicene, germanene and stanene as stable honeycomb structures with 2D nanostructure [4, 5]. To determine the vibrational frequencies and the corresponding modes, one needs to calculate the eigenvalues and the eigenvectors of the so-called dynamical matrix, which can be obtained from the interatomic-interaction potential [7–10]. If the dynamical matrix is known, the eigenvalues' problem is straightforward. There have been several theoretical attempts to understand the lattice vibrations and thermal properties of stanene [11–13], which usually employing the force-constants' model, the rigid-ions' model, the rigid-shells' model, the dipole approximation, *etc.*, but bond-charge model is showing best results for the IV-th group of semiconductors.

The total energy per honeycomb-structure unit cell is as follows:

$$\Phi_{total} = 3[\varphi_{ii}(t) + \varphi_1(r_1) + \varphi_2(r_2)] - \\ - a_M^{eff} \frac{(3Z)^2 e^2}{\varepsilon t} + 3[V_{bb}^1 + V_{bb}^2 + \psi_1(r_{bb}^1) + \psi_2(r_{bb}^2)] + \frac{1}{2} h\omega_j(\mathbf{q}). \quad (1)$$

The Fourier transform of modified adiabatic bond-charge model

equations of motion is as follows:

$$m\omega^2 u = \left[R + 9 \frac{(Ze)^2}{\varepsilon} C_R \right] u + \left[T - 6 \frac{(Ze)^2}{\varepsilon} C_T \right] v. \quad (2)$$

The condition for the non-trivial solutions for this wave equation leads to the characteristic or secular equation:

$$|D^{eff}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q})mI| = 0, \quad \omega = \omega_j(\mathbf{q}), \quad j = 1, 2, 3, \dots, 2n. \quad (3)$$

This secular equation of 2×2 dimensions can be further extended as

$$-\omega^2 m I U = [D(0,0) + D(0,1)D(1,1)^{-1}D(1,0)]U, \quad (4)$$

where

$$D(0,0) = \begin{pmatrix} D_{xx}(0,0) & D_{xy}(0,0) \\ D_{yx}(0,0) & D_{yy}(0,0) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$D(1,0) = \begin{pmatrix} D_{xx}(1,0) & D_{xy}(1,0) \\ D_{yx}(1,0) & D_{yy}(1,0) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$D(0,1) = \begin{pmatrix} D_{xx}(0,1) & D_{xy}(0,1) \\ D_{yx}(0,1) & D_{yy}(0,1) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$D(1,1) = \begin{pmatrix} D_{xx}(1,1) & D_{xy}(1,1) \\ D_{yx}(1,1) & D_{yy}(1,1) \end{pmatrix}. \quad (8)$$

The elements of dynamical matrix are defined as

$$D_{\alpha\beta}(k, k')(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l' - l; kk') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(lk, l'k')). \quad (9)$$

The above-mentioned equation in matrix form is solved by MATLAB program, and the result is investigated along hexagonal Brillouin zone with symmetry points $\Gamma(0,0)$, $M(2\pi/(a\sqrt{3}), 0)$.

The vibrational frequencies along symmetry line $\Gamma-M$ with coupling constant $\gamma_j = 8.4 \cdot 10^{-3}\gamma$ for stanene are deduced as follow:

$$\omega_1^2 = \gamma_j \left[1 - \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_y a\right) \right], \quad (10)$$

$$\omega_2^2 = 3\gamma_j \left[1 - \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_y a\right) \right], \quad (11)$$

$$\omega_3^2 = \gamma_j \left[\frac{3}{2} - \frac{5}{4} - \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_x a\right) \right], \quad (12)$$

$$\omega_4^2 = \gamma_j \left[\frac{3}{2} + \frac{5}{4} + \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_x a\right) \right], \quad (13)$$

$$\omega_5^2 = 0, \quad (14)$$

$$\omega_6^2 = 3\gamma_j. \quad (15)$$

3. PHONON-DISPERSION CURVE

Using the phonon dispersion at $a = 4.67 \text{ \AA}$, we computed the different modes as shown in Table with help of Python program.

The phonon-dispersion relations have been computed by solving the secular equation for the six vibrational frequencies corresponding to the phonon wave vectors along the principal symmetry direction $\Gamma-M$.

The phonon-dispersion curves have been obtained by plotting the vibrational frequencies (ω) against the wave vector (\mathbf{q}) with the help of Python program, and following points are investigated from the careful analysis of phonon-dispersion curve for stanene along high-

TABLE. Calculated phonon frequencies (THz) for stanene.

Wave vector \mathbf{q}	Transverse-acoustic mode (TA)	Longitudinal-acoustic mode (LA)	Z-direction-acoustic mode (ZA)	Longitudinal-optical mode (LO)	Z-direction-optical mode (ZO)	Transverse-optical mode (TO)
0.0	0.000000	0.000000	3.964215	5.803016	0	5.190376
0.1	0.757665	1.312314	4.035970	5.753342	0	5.190376
0.2	1.490915	2.582341	4.235307	5.608224	0	5.190376
0.3	2.176125	3.769159	4.522225	5.379543	0	5.190376
0.4	2.791214	4.834525	4.848286	5.087644	0	5.190376
0.5	3.316363	5.744109	5.168488	4.762010	0	5.190376
0.6	3.734650	6.468604	5.446339	4.441552	0	5.190376
0.7	4.032598	6.984664	5.654807	4.172907	0	5.190376
0.8	4.200604	7.275659	5.775818	4.003739	0	5.190376

symmetry direction. The dispersion of the longitudinal phonons exhibits oscillatory behaviour in large wave-vector region. In contrast, for the ω - \mathbf{q} curves of the transverse phonons, the oscillatory behaviour seems quite insignificant for the higher \mathbf{q} value. This indicates that the transverse phonons undergo large thermal motion than do for the longitudinal phonons. The ω - \mathbf{q} curves for the longitudinal phonons attain maxima at the higher \mathbf{q} value.

Figure shows the calculated phonon dispersions for stanene, which are in agreement with previous works [15–17]. Similar to other 2D materials, the longitudinal acoustic (LA) and transverse acoustic (TA) branches for the group-IV materials are linear near the Γ point [14]. Three-body interactions have influenced LO and TO branches much more than the acoustic LA and TA branches in this group-IV semiconductor 2D material. For wave vectors along the $\Gamma(0,0)$ – $M(2\pi/(a\sqrt{3}),0)$ symmetry direction, both of the LA and TA modes are degenerate. There is apparent near crossing in mid points, called anti-crossing of the LO and TO modes along the $\Gamma(0,0)$ – $M(2\pi/(a\sqrt{3}),0)$ direction. This phenomenon is dominant in stanene. In high-symmetry situations, it is possible to separate LO modes from TO modes.

Note that the main characteristic of the dispersion curve is a separation of the optical and acoustic modes' frequencies across the range of wave vectors. This is because of the association of optical vibrations with electric moments. Indeed, the transverse modes show a separation of the optical and acoustic modes, but there is a crossing of the LA and TA modes at 3.8788 THz and 4.4848 THz. Optical vibrations are important chiefly for the stanene owing to the strong electric moments associated with motion. Lattice vibrations with wave vector ended in $M(2\pi/(a\sqrt{3}),0)$ are showing LO modes moving in opposite directions parallel to $M(2\pi/(a\sqrt{3}),0)$, and

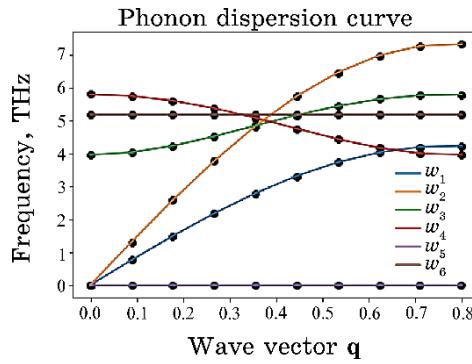


Fig. Phonon frequencies along the high-symmetry direction Γ – M for stanene.

the TO modes moving in opposite directions perpendicular to $M(2\pi/(a\sqrt{3}), 0)$. At $\Gamma[0,0]$, the both types of motion become exactly equivalent; in this case, the LO and TO frequencies would be equal at 5 THz. But as shifting from $[0,0]$ to $M(2\pi/(a\sqrt{3}), 0)$, the long-wavelength optical modes generate electric fields, which are either parallel or perpendicular to the direction of propagation of the optical mode and will have a significant effect on the frequency of the mode. The dispersion relations along symmetry line show the behaviour, as, at $M-K$ points, all four branches are non-degenerate. It should be also noticed that the LA branch (highest longitudinal phonon branch at the M point) remains the same with or without the LO–LA coupling, which is similar to the LO branch.

4. RESULTS

We study the relation between structural and vibrational/thermal properties. We computed lattice dynamical model (BCM) based on calculations of the phonon spectrum with the help of MATLAB. Based on these calculations, using the quasi-harmonic approximation (QHA), we obtained the vibrational frequencies of stanene 2D materials. For the dynamical properties, we need a large unit cell to treat the long-range interaction, which is important for the long wavelength, low frequency phonons near Γ . The vibrational and thermal properties are computed using Python–QHA script.

The calculated phonon dispersion relations along high-symmetry lines within the Brillouin zone are shown in Figure. The dispersion lines are similar due to the honeycomb lattice structures. The acoustic and optical modes along Z direction (ZA and ZO) do not couple with other phonon modes, resulting in crossings of dispersion lines for stanene along high-symmetry direction because of larger buckling. This results in the development of phonon band gaps and the decrement in phonon group velocity. Further, both of them reduce effectively the phonon thermal conductivity. Interestingly, the large buckling in stanene results in a larger Γ point ZO frequency for stanene, and the ZA mode is very low near Γ points. This means that the applied strain should be small enough, otherwise harmonic approximation is not valid anymore.

5. CONCLUSION

In this paper, we have systematically reported phonon-dispersion curves, combined density of states for stanene. Based on overall fair agreement, it may be concluded that, in the present model, three types of interactions: (i) Coulomb interactions, (ii) short-range cen-

tral force interactions, and (iii) a rotationally invariant Keating-type bond-bending interaction depending on angle are adequately capable to describe the lattice dynamics of stanene [15–18]. The inclusion of van der Waals interaction (vWI) [5] has influenced both the longitudinal and transverse optical modes much more than acoustic branches.

The agreement between theory and experimental data at Γ point is also excellent.

Another striking feature of the present model is noteworthy from the excellent reproduction of almost all branches. The computed phonon-dispersion curves displayed in Figure show that the inclusion of zero-point energy has improved the results. Here, in this paper, lattice vibrational properties of stanene are compared with other researchers. The theoretical predictions achieved for the vibrational frequencies of stanene are in reasonably good agreement with other researchers [19, 21]. The stanene has very high Grüneisen parameter and low group velocity [22], thereby, indicating significantly high harmonicity in this material.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the computer centre, S.N.C., Azamgarh for computational assistance. They are also indebted to Prof. R. S. Singh, DDU Gorakhpur University, for many useful discussions.

REFERENCES

1. A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. Koppens, V. Palermo, N. Pugno et al., *Nanoscale*, **7**: 4598 (2015).
2. K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *Nature*, **490**: 192 (2012); <https://doi.org/10.1038/nature11458>
3. W. Weber, *Phys. Rev. B*, **15**: 4789 (1977); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4789>
4. K. C. Rustagi and W. Weber, *Sol. Stat. Comm.*, **18**: 673 (1976).
5. M. I. Aziz, *PhD Thesis* (Jaunpur: V.B.S.P.U.: 2010).
6. R. K. Singh, *Physics Reports (Netherland)*, **85**: 259 (1982).
7. A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. Series ‘Solid State Physics’* (Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull) (New York: Academic Press: 1971), vol. 3.
8. P. Brügel, *Phonons: Theory and Experiments I (Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces)*. Springer Series ‘Solid State Science’ (Eds. M. Cardona, P. Fulde, and H.-J. Queisser) (Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag: 1982), vol. 34.
9. S. P. Hepplestone and G. P. Srivastava, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 231906 (2005);

- <https://doi.org/10.1063/1.2138790>
- 10. S. P. Hepplestone and G. P. Srivastava, *Nanotechnology*, **17**, No. 13: 3288 (2006); doi:[10.1088/0957-4484/17/13/035](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/13/035)
 - 11. Seymur Cahangirov, Hasan Sahin, Guy Le Lay, and Angel Rubio, *Introduction to the Physics of Silicene and Other 2D Materials* (Springer: 2016).
 - 12. M. Maniraj, B. Stadtmüller, D. Jungkenn, M. Düvel, S. Emmerich, W. Shi, J. Stöckl, L. Lyu, J. Kollamana, Z. Wei, A. Jurenkow, S. Jakobs, B. Yan, S. Steil, M. Cinchetti, S. Mathias, and M. Aeschlimann, *Communications Physics*, **2**, Article number 12 (2019).
 - 13. Sumit Saxena, Raghvendra Pratap Chaudhary, and Shobha Shukla, *Scientific Reports*, **6**: 31073 (2016).
 - 14. Gour P. Dasa, Parul R. Raghuvanshi, and Amrita Bhattacharya, *9th International Conference on Materials Structure and Micromechanics of Fracture Phonons and Lattice Thermal Conductivities of Graphene Family* (2019), vol. **23**, p. 334.
 - 15. Md. Habibur Rahman, Md. Shahriar Islam, Md. Saniul Islam, Emdadul Haque Chowdhury, Pritom Bose, Rahul Jayan, and Md. Mahbubul Islam, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**: 11028 (2021).
 - 16. Bo Peng, Hao Zhang, Hezhu Shao, Yuchen Xu, Xiangchao Zhang, and Heyuan Zhu, *Scientific Reports*, August (2015).
 - 17. Wu, Liyuan Lu, Pengfei Bi, Jingyun Yang, Chuanghua Song, Yuxin Guan, Pengfei Wang, and Shumin, *Nanoscale Research Letters*, **11**: 525 (2016).
 - 18. Bo Peng, Hao Zhang, Hezhu Shao, Yuanfeng Xu, Gang Ni, Rongjun Zhang, and Heyuan Zhu, *Phys. Rev. B*, **94**: 245420 (2016).
 - 19. Bo Peng, Hao Zhang, Hezhu Shao, Yuchen Xu, Xiangchao Zhang, and Heyuan Zhu, *Sci. Rep.*, **6**: 20225 (2016).
 - 20. Kamlesh Kumar and Mohammad Imran Aziz, *American Journal of Nanosciences*, **8**, Iss. 1: 12 (2022); doi:[10.11648/j.ajn.20220801.12](https://doi.org/10.11648/j.ajn.20220801.12)
 - 21. Xu-Jin Ge, Kai-Lun Yao, and Jing-Tao Lü, *Phys. Rev. B*, **94**: 165433 (2016).
 - 22. Kamlesh Kumar, M. Imran Aziz, and Nafis Ahmad, *IJSRST*, **9**, No. 2: 323 (2022).
 - 23. Kamlesh Kumar, Mohammad Imran Aziz, and Khan Ahmad Anas, *American Journal of Nanosciences*, **8**, Iss. 2: 13 (2022); doi:[10.11648/j.ajn.20220802.11](https://doi.org/10.11648/j.ajn.20220802.11)

PACS numbers: 34.20.Cf, 36.40.Qv, 61.46.-w, 62.23.-c, 62.25.-g, 63.22.Kn, 81.05.U-

Атомістика впливу силового поля на довговічність карбін-графенових наноелементів та аналогічних двовимірних наноструктур

С. О. Котречко^{1,2,3}, Є. В. Коливошко¹, А. М. Тимошевський¹,
Н. М. Стеценко¹, О. В. Овсянніков¹

¹*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

²*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вулиця Володимира, 64,
01601 Київ, Україна*

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

Розглянуто атомні механізми флюктуаційно-індукованого розриву контактних зв'язків у карбін-графенових наноелементів в умовах дії силового поля. Встановлено наявність двох складових ефекту впливу силового поля на довговічність карбін-графенових наноелементів та аналогічних двовимірних наноструктур, а саме, (i) пониження висоти енергетичного бар'єру під дією сили та (ii) зменшення енергетичних витрат на розрив зв'язку за рахунок вивільнення накопиченої в наноелементі енергії пружніх деформацій. На прикладі карбін-графенового наноелементу показано, що вплив силового поля може спричиняти падіння довговічності на десятки порядків. Це є проявом синергії впливів температури та силового поля на стабільність і довговічність наноструктур. Одержано наближені аналітичні залежності, які уможливлюють із достатньою точністю прогнозувати довговічність таких двовимірних наноструктур, зокрема елементів стрейнтроніки. В теоретичному плані запропонований підхід можна розглядати як узагальнення Арреніюсо-вої теорії реакцій на випадок дії силового поля.

Atomic mechanisms of the fluctuation-induced breaking of contact bonds in carbyne-graphene nanoelements under the force-field conditions are considered. Existence of two components of the force-field effect on the durability of carbyne-graphene nanoelements and similar two-dimensional nanostructures is ascertained, namely, (i) a decrease in the energy-barrier height un-

der the force action and (ii) a decrease in expenditure of energy for breaking the bond due to the release of elastic-deformations' energy accumulated within the nanoelement. As shown using the example of a carbyne-graphene nanoelement, the impact of the force field can cause a drop in durability by tens of orders of magnitude. This is a manifestation of the synergy of the temperature and force-field effects on the stability and durability of nanostructures. Approximate analytical dependences are derived, which enable predicting the durability of such two-dimensional nanostructures, in particular, as straintronics elements, with sufficient accuracy. From a theoretical point of view, the proposed approach may be considered as a generalization of the Arrhenius theory of reactions to the case of force-field action.

Ключові слова: карбін, карбін-графенові наноелементи, низьковимірна наноструктура, міцність, довговічність, Арреніюсова теорія.

Key words: carbyne, carbyne-graphene nanoelements, low-dimensional nanostructure, strength, durability, Arrhenius theory.

(*Отримано 13 грудня 2022 р.*)

1. ВСТУП

Особливістю сучасного етапу розвитку нанотехнологій є перехід до практичного використання наноелементів і наноструктур. Тому актуальною є проблема розвитку фізичних уявлень про мікромеханізми, що визначають їхні стабільність і довговічність за термомеханічного навантаження. На сьогодні молекулярна динаміка (МД) є найбільш адекватним інструментом для вирішення цієї проблеми, проте, часовий масштаб явищ, які можуть бути змодельовані МД, не перевищує кількох мікросекунд. Але слід зазначити, що терміни функціонування нанопристроїв вимірюються роками. У такій ситуації молекулярна динаміка може бути використана для встановлення закономірностей атомістики розриву атомових зв'язків у наноелементах, які можуть бути покладені в основу аналітичних моделей стабільності та довговічності наноелементів.

Зазвичай для оцінки ймовірності розриву міжатомового зв'язку використовуються Арреніюсова теорія реакцій [1] або її модифікації [2].

Дещо вдосконалений статистичний модель розриву зв'язків у наноелементах був запропонований у [3]. Цей модель уможливлює оцінити середній час очікування міграції контактного зв'язку в карбін-графеновому наноелементі (КГН) за високих температур (1200–2000 К), а також середній час розриву міжатомового зв'язку в центральній частині карбінового ланцюжка. На відміну від Арреніюсової теорії реакцій, він не вимагає підганяння

ня констант. Для розрахунків необхідно знати лише статичний потенціял на шляху мінімальної енергії. Для наноструктур цей потенціял можна одержати з першопринципних розрахунків (DFT). У [4] використали цей модель для аналізи впливу газоподібного середовища на термін служби карбінових і золотих ланцюжків за різних температур.

Особливістю цього та більшості інших подібних моделів є те, що вони призначені для оцінювання терміну служби механічно навантажених наносистем. В більшості випадків наявність силових полів зумовлено умовами експлуатації наноелементів (термосилове навантаження). Крім того, деформація ґратниці використовується з метою зміни функціональних (електричних, магнетичних тощо) властивостей наноелементів. Цей перспективний напрям у нанофізиці називається «деформаційна електроніка» (straintronics) [5–7].

Основна ідея загальноприйнятого підходу до врахування впливу механічного навантаження на флюктуаційний розрив атомових зв'язків полягає в тому, що висота енергетичного бар'єру зменшується під дією силового поля. В цьому випадку постулюється лінійна залежність висоти енергетичного бар'єру від величини діючого напруження. Коефіцієнт перед напруженням розглядається як константа матеріяла — активаційний об'єм.

Цей підхід був розроблений для прогнозування довговічності макроскопічних твердих тіл [8]. В даний час робляться спроби перенести такий підхід на нанооб'єкти [9, 10]. Проте особливістю нанооб'єктів є саме нелінійна залежність висоти енергетичного бар'єру від механічного напруження [11, 12]. Принципово інший підхід запропоновано у [13]. Відповідно до цього підходу, величина критичної флюктуації, яка спричиняє розрив атомового зв'язку, не є постійною, а визначається рівнем діючого силового поля. Такий підхід уможливлює прогнозувати середній час очікування розриву міжатомового зв'язку в залежності від температури та величини механічного навантаження. Він був використаний для прогнозування тривалої довговічності карбін-графенових наноелементів, що складаються з графенових листів, з'єднаних карбіновим ланцюжком. Ключовою особливістю таких структур є наявність контактних зв'язків. Саме наявність цих зв'язків є причиною появи «зони нестабільності» (ZN) на деформаційних крихих. Зони відіграють ключову роль під час руйнування наноелементу та визначають його довговічність [13, 14]. Причиною появи цих зон є те, що контактні зв'язки мають найменшу міцність; тому втрата їхньої стабільності (точка A на рис. 1) спричиняє вивільнення накопиченої в наноелементі енергії пружніх деформацій. Ця енергія витрачається на роботу з розриву контактного зв'язку, що сприяє його розриву, тобто відбувається своєрідне «закачуван-

ня» накопиченої енергії у контактний зв'язок.

В результаті довжина контактного зв'язку збільшується, а довжини сусідніх зв'язків, навпаки, зменшуються (рис. 1). Повна

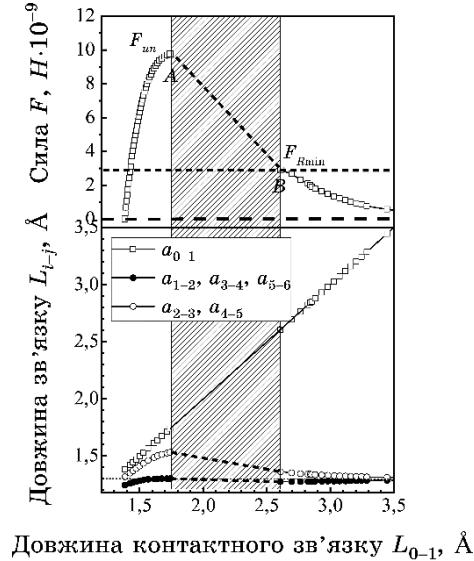


Рис. 1. Залежність сили F від довжини контактного зв'язку L_{0-1} та закономірності зміни довжин L_{i-j} зв'язків у ланцюжку.¹

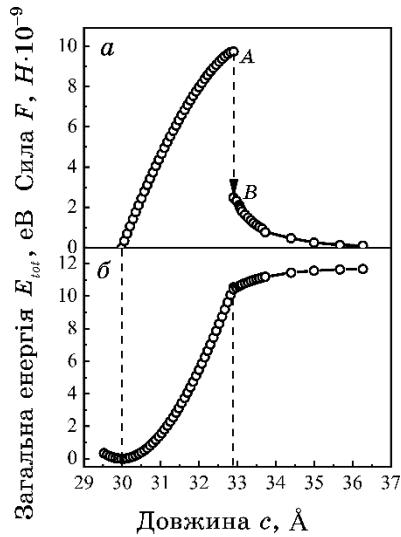


Рис. 2. Залежності значення загальної енергії КГН E_{tot} (а) та сили F (б) від довжини КГН.²

енергія системи залишається незмінною (рис. 2).

Ширина ЗН не є сталою і залежить від рівня прикладеної сили F . Розрахунки за DFT дають змогу визначити мінімальне значення нижньої межі ЗН $F_{R\min}$ за максимального значення сили $F = F_{un}$ (де F_{un} — міцність зв'язку (рис. 1)). Перше наближення для силового впливу на нижню межу ЗН F_R є наступним [13]:

$$F_R = \sqrt{F_{un}^2 - \alpha F^2}, \quad (1)$$

де α — коефіцієнт, що характеризує частину накопиченої енергії, яка витрачається на розрив контактного зв'язку. Величина α залежить від параметрів атомарної структури наноелементів і визначається за результатами розрахунків згідно з DFT.

Основним недоліком запропонованого моделю є необхідність використання чисельних методів для прогнозування ймовірності розриву контактного зв'язку і, відповідно, довговічності наноелементу. Це ускладнює встановлення основних закономірностей впливів температури та силового поля на стабільність і довговічність карбін-графенових наноелементів і аналогічних низьковимірних наноструктур, що складаються з комбінації одно- та двовимірних об'єктів.

Роботу спрямовано на встановлення ключових закономірностей, які контролюють довговічність карбін-графенових наноелементів, та одержання аналітичних залежностей для прогнозування їхньої довговічності у широкому діапазоні температур і рівнів механічного навантаження. Ці закономірності можуть бути поширені на інші наноелементи, які складаються з комбінації одно- та двовимірних наноструктур.

2. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Флюктуаційний модель

Для флюктуаційно-індукованого розриву контактного зв'язку в умовах дії силового поля атом, який зазнав критичного відхилу від рівноважного стану, має бути «підхоплений» прикладеною силою. Це означає, що величина критичної флюктуації міжатомової віддалі δ_c задається рівнем прикладеної сили F . Відповідно до флюктуаційного моделю, запропонованого у [13], перше наближення для ймовірності розриву контактного зв'язку таке:

$$P(\delta \geq \delta_c) = \frac{1}{Z} \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \epsilon(\delta)] d\delta, \quad (2)$$

де Z — статистична сума:

$$Z = \int_0^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon(\delta)] d\delta, \quad (3)$$

у якій

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (4)$$

де k_B — Больцманнова стала, T — температура, $\varepsilon(\delta)$ — флюктуація потенціяльної енергії:

$$\varepsilon(\delta) = E(u_f + \delta) - E(u_f), \quad (5)$$

де $E(u_f)$ та $E(u_f + \delta)$ — значення енергії за зміщені атомів u_f внаслідок прикладеної сили F і флюктуації δ відповідно; δ_c — критичне значення флюктуації; δ_{br} — величина флюктуації, необхідної для розриву атомового зв'язку за «нульового» значення прикладеної сили.

Коли контактний зв'язок втрачає стабільність, потенціяльна енергія, накопичена в системі, вивільняється, і це зменшує роботу зовнішніх сил, яка витрачається на розрив міжатомового зв'язку.

У загальному вигляді величина потенціяльної енергії визначається як

$$E(u) = \begin{cases} E(u_f), & \text{якщо } u \leq u_{un}, \\ E(u_{un}), & \text{якщо } u_{un} \leq u \leq u_R, \\ E(u_f) - [E(u_R) - E(u_{un})], & \text{якщо } u \geq u_R. \end{cases} \quad (6)$$

де $E(u_{un}) \equiv E_{un}$ — величина потенціяльної енергії в точці нестабільності (що відповідає зміщеню атома u_{un}); $E(u_R) \equiv E_R(F)$ — величина потенціяльної енергії за переміщення, яка відповідає нижній межі ЗН.

Відповідно, робота внутрішніх сил визначається ріжницею:

$$A_R(F) = E_R(F) - E_{un}. \quad (7)$$

2.2. Два механізми розриву контактного зв'язку

Залежно від співвідношення між величиною прикладеної сили F і нижньою межею ЗН F_R , можливі два механізми розриву контактного зв'язку — «високоенергетичний» для $F \leq F_R$ і «низькоенергетичний» для $F > F_R$ [13].

Для $F \leq F_R$ значення критичної флюктуації δ_c , необхідної для

роздріву контактного зв'язку, задається рівнем прикладеної сили F . У цьому випадку вираз для ймовірності реалізації критичної флюктуації описується залежністю

$$P_I = P(\delta \geq \delta_c) = \frac{1}{Z} \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta)] d\delta, \quad (8)$$

де $\varepsilon_{IZ}(\delta)$ — флюктуація енергії з урахуванням роботи внутрішніх сил $A_R(F)$:

$$\varepsilon_{IZ}(\delta) = \varepsilon(\delta) - A_R(F). \quad (9)$$

З реалізацією другого («низькоенергетичного») механізму (для $F > F_R$) після флюктуаційно-індукованої втрати стабільності контактного зв'язку величина сили, що діє в цьому зв'язку, не може перевищувати F_R . В результаті величина критичної флюктуації в цьому випадку визначається як

$$\delta_c \equiv \delta_R = u_R - u_f. \quad (10)$$

Відповідно,

$$P_{II} = P(\delta \geq \delta_c) = \frac{1}{Z} \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta)] d\delta. \quad (11)$$

В обох випадках вираз для суми Z має такий вигляд:

$$Z = \int_0^{\delta_{un}} \exp[-\beta \varepsilon(\delta)] d\delta + (\delta_R - \delta_{un}) \exp[-\beta \varepsilon(\delta_{un})] + \int_{\delta_R}^{\delta_{br}} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta)] d\delta, \quad (12)$$

де $\delta_{un} = u_{un} - u_f$.

Перехід від першого до другого механізму відбувається за умови, що величина прикладеної сили сягає нижньої межі ЗН. Відповідно до (1), значення цієї сили F^* дорівнює

$$F^* = \frac{F_{un}}{\sqrt{1 + \alpha}}. \quad (13)$$

У загальному випадку залежності $E(u)$ та $F(u)$ можна одержати шляхом DFT-розрахунків, що дає змогу шляхом чисельного інтегрування одержати ймовірність розриву контактного зв'язку та, відповідно, розрахувати середній час очікування цієї події τ , тобто передбачити довговічність наноелементів:

$$\tau = \tau_0 / P(\delta \geq \delta_c), \quad (14)$$

де τ_0 — період коливань.

2.3. Наближені залежності для ймовірності розриву контактного зв'язку

Для аналізи ключових чинників, що визначають довговічність наноелементів, і для спрощення розрахунків одержано наближені залежності для $P(\delta \geq \delta_c)$.

1. За відсутності ЗН наближений вираз для ймовірності розриву контактного зв'язку можна одержати наступним чином. Підінтегральну функцію розвинемо в ряд в околах $\delta = \delta_c$ та $\delta = 0$, обмежившись першими двома членами ряду:

$$\varepsilon(\delta) \cong \varepsilon(0) + \varepsilon'(0)\delta = \varepsilon'(0)\delta, \quad \varepsilon(\delta) \cong \varepsilon(\delta_c) + \varepsilon'(\delta_c)(\delta - \delta_c) \equiv \varepsilon_c(\delta). \quad (15)$$

Тоді значення відповідного інтеграла в (2) дорівнює

$$\begin{aligned} \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon(\delta)]d\delta &\cong \int_{\delta_c}^{\delta_{br}} \exp\{-\beta[\varepsilon(\delta_c) + \varepsilon'(\delta_c)(\delta - \delta_c)]\}d\delta = \\ &= -\frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)] \exp[-\beta\varepsilon'(\delta_c)(\delta - \delta_c)] \Big|_{\delta_c}^{\delta_{br}} = \quad (16) \\ &= [\exp[-\beta\varepsilon'(\delta_c)(\delta_{br} - \delta_c)] \ll \exp[0]] \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)]. \end{aligned}$$

Значення статистичної суми у рівнянні (3) стане таким:

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon(\delta)]d\delta \cong \int_0^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon'(0)\delta]d\delta = \quad (17) \\ &= -\frac{1}{\beta\varepsilon'(0)} \exp[-\beta\varepsilon'(0)\delta] \Big|_0^{\delta_{br}} = [\exp[-\beta\varepsilon'(0)\delta_{br}] \ll \exp[0]] \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(0)}. \end{aligned}$$

Відповідно, з формули (2) одержуємо такий наближений вираз для ймовірності розриву контактного зв'язку:

$$P(\delta \geq \delta_c) \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)] \beta\varepsilon'(0) = \frac{\varepsilon'(0)}{\varepsilon'(\delta_c)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)]. \quad (18)$$

З умови сталості прикладеної сили $\varepsilon'(\delta_c) \equiv \varepsilon'(0) = F$ маємо:

$$P(\delta \geq \delta_c) \cong \exp[-\beta\varepsilon(\delta_c)]. \quad (19)$$

2. За наявності «високоенергетичної» ЗН всі міркування, пов'язані з формулою (2), є справедливими і для формули (8),

якщо $\varepsilon(\delta)$ замінити в ній на $\varepsilon_{IZ}(\delta) = \varepsilon(\delta) - A_R(F)$, що враховує роботу внутрішніх сил. Тобто значення інтеграла в (8) буде таким:

$$\int_{\delta_C}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon_{IZ}(\delta)]d\delta \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'_{IZ}(\delta_C)} \exp[-\beta\varepsilon_{IZ}(\delta_C)]. \quad (20)$$

3. Наявність «низькоенергетичної» зони нестабільності (див. формулу (11)). Підінтегральну функцію розвинемо в ряд в околі $\delta = \delta_R$; подібно до (15),

$$\varepsilon(\delta) \cong \varepsilon(\delta_R) + \varepsilon'(\delta_R)(\delta - \delta_R) \equiv \varepsilon_R(\delta). \quad (21)$$

Отже, значення відповідного інтеграла в (11) дорівнює:

$$\begin{aligned} \int_{\delta_R}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon_R(\delta)]d\delta &\cong \int_{\delta_C}^{\delta_{br}} \exp\left\{-\beta[\varepsilon(\delta_R) + \varepsilon'(\delta_R)(\delta - \delta_R)]\right\}d\delta = \\ &= -\frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_R)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)] \exp[-\beta\varepsilon'(\delta_R)(\delta - \delta_R)] \Big|_{\delta_R}^{\delta_{br}} = \\ &= [\exp[-\beta\varepsilon'(\delta_R)(\delta_{br} - \delta_R)] << \exp[0]] \cong \frac{1}{\beta\varepsilon'(\delta_R)} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)]. \end{aligned} \quad (22)$$

Враховуючи, що $\varepsilon'(\delta_R) = F_R$, одержуємо:

$$\int_{\delta_R}^{\delta_{br}} \exp[-\beta\varepsilon_R(\delta)]d\delta \cong \frac{1}{\beta F_R} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)]. \quad (23)$$

4. За наявності будь-якої ЗН статистична сума (12) перетворюється на

$$Z \cong \frac{1}{\beta F} + (\delta_R - \delta_{un}) \exp[-\beta\varepsilon(\delta_{un})] + \frac{1}{\beta F_R} \exp[-\beta\varepsilon(\delta_R)]. \quad (24)$$

Безпосереднє числове інтегрування для обчислення статистичної суми показує, що другий і третій доданки на багато порядків менші від першого (за температури у 600 К: другий доданок — приблизно на 20 порядків, третій доданок — на 13 порядків); отже, ними можна нехтувати:

$$Z \cong (\beta F)^{-1}. \quad (25)$$

Ймовірність розриву контактного зв'язку за 1-го механізму становить

$$P_I = P(\delta \geq \delta_C) \cong \exp[-\beta\varepsilon_{IZ}(\delta_C)] = \exp\{-\beta[\varepsilon(\delta_C) - A_R(F)]\}. \quad (26)$$

Ймовірність розриву контактного зв'язку за 2-м механізмом становить

$$P_{II} = P(\delta \geq \delta_c) \cong \frac{\beta F}{\beta F_R} \exp[-\beta \varepsilon_{IZ}(\delta_R)] = \frac{F}{F_R} \exp\{-\beta [\varepsilon(\delta_R) - A_R(F)]\}, \quad (27)$$

де F_R визначається за формулою (1).

Порівняння точної та наближеної залежностей показує, що в наближеному варіанті $P(\delta \geq \delta_c)$ дорівнює підінтегральній функції в (2) та (8) відповідно. Особливістю залежності (27) є те, що вона чисельно дорівнює підінтегральній функції в (11), помноженій на відношення активної сили до сили на нижній межі ЗН.

Коли немає ЗН (залежність (19)) і маємо $P(\delta \geq \delta_c)$, то з урахуванням (4) для β маємо:

$$P(\delta \geq \delta_c) \cong \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (28)$$

що збігається з виразом для ймовірності термоіндукованого подолання енергетичного бар'єру за Арреніусовою теорією реакцій.

Відповідно до формул (14) і (19), (26), (27) середній час очікування розриву контактного зв'язку (тривалість довговічності) становить:

у разі відсутності ЗН

$$\tau \cong \tau_0 \exp[\beta \varepsilon(\delta_c)]; \quad (29)$$

для 1-го механізму

$$\tau \cong \tau_0 \exp\{\beta [\varepsilon(\delta_c) - A_R(F)]\}; \quad (30)$$

для 2-го механізму

$$\tau \cong \tau_0 \frac{F_R}{F} \exp\{\beta [\varepsilon(\delta_c) - A_R(F)]\}. \quad (31)$$

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Перевірка моделю

Для верифікації запропонованого моделю й оцінювання точності наближених залежностей ймовірності розриву контактного зв'язку використано результати молекулярно-динамічного моделювання деформації та руйнування карбін-графенового наноелементу, що складається з двох листів графену, з'єднаних карбіно-

вим ланцюжком із десятьох атомів (рис. 3). Температура моделювання становила 750 К. Цей вибір температури дав змогу перевірити запропонований модель як для низькоенергетичного, так і для високоенергетичного механізму розриву зв'язку. Деталі техніки МД-моделювання описано в [15].

Згідно з даними на рис. 4 наближена аналітична залежність з достатньою точністю збігається з даними МД-моделювання. Ця залежність також добре узгоджується з результатами чисельного інтегрування в діапазоні значень прикладеної сили F від $\approx 0,2F_{un}$ до $\approx 0,98F_{un}$ (тут F_{un} — міцність контактного зв'язку).

Слід зазначити, що запропонований модель не дає змогу спрогнозувати термін служби з'єднання за відсутності навантаження. Якщо $F = 0$, значення критичної флюктуації $\delta_c = \delta_R$. У цьому випадку ймовірність $P(\delta \geq \delta_c)$ реалізації такої флюктуації дорівнює 0, оскільки верхня та нижня межі інтегрування однакові (залежність (8)). Відповідно, час очікування розриву контактного зв'язку пряме до нескінченності. З фізичної точки зору це

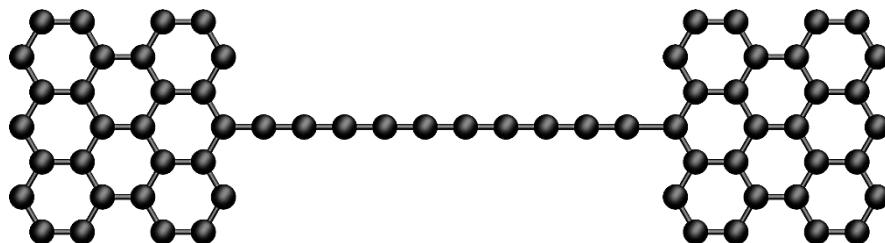


Рис. 3. Карбін-графеновий наноелемент з ланцюжком із 10 атомів.³

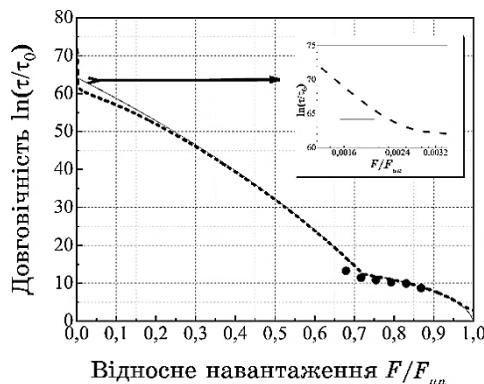


Рис. 4. Залежність часу довговічності $\ln(t/\tau_0)$ від відносного навантаження F/F_{un} за температури $T = 750$ К [15]: --- — результат чисельного інтегрування рівнянь (8) і (11); — — наближені залежності (30), (31); ● — результат МД-моделювання.⁴

означає, що немає сили, яка має «підхопити» цю флюктуацію.

Як підкреслювалося вище, за навантажень, близьких до міцності зв'язку, запропонований модель дещо переоцінює термін служби, оскільки не враховує динамічні ефекти в ЗН (низькоенергетичний механізм). Як не дивно, наближена аналітична залежність не має цих недоліків. Для $F = 0$ вона дає скінчений час очікування критичної флюктуації і, як було показано вище, вона збігається із Арреніусовою залежністю, а за максимального значення прикладеної сили $F = F_{un}$ дає правильне значення ймовірності: $P(\delta \geq \delta_c) = 1$; відповідно, $\ln(\tau/\tau_0) = 0$.

3.2. Наближення Морзе

Особливістю атомарної структури наноелементів, які складаються з комбінації одно- та двовимірних наноструктур, є наявність контактних зв'язків між цими структурами. У [16] це продемонстрували на прикладі 2D- та 3D-наноструктур, які можна сконструювати за допомогою графенових листів і карбінових ланцюжків. Як підкреслювалося вище, особливістю цих контактних зв'язків є те, що вони є найменш міцними, а отже, довговічність всього наноелементу визначається часом очікування розриву контактного зв'язку. В окремих ланцюжках зовнішні зв'язки мають найбільшу довжину і, отже, найменшу міцність. Дослідження показали, що за деформацій розтягу енергію міжатомової взаємодії в контактному зв'язку та діяграму його деформації можна з достатньою точністю апроксимувати потенціялом Морзе. Це уможливлює в явному вигляді одержати залежність висоти енергетичного бар'єру від величини прикладеної сили та з'ясувати закономірності впливу як міцності, так і енергії зв'язку на довговічність.

На рисунку 5 наведено результати DFT-розрахунків та апроксимацію їх для КГН з десятиатомовим карбіновим ланцюжком. Подібні залежності одержано також для КГН, що містить карбінові ланцюжки з числом атомів N від 3 до 10.

Залежність енергії взаємодії атомів від збільшення довжини контактного зв'язку описувалася виразом

$$E(u) = E_0 [\exp(-2bu) - 2 \exp(-bu)], \quad (32)$$

а кривої «напруження–деформація» —

$$F(u) = \frac{dE(u)}{du} = 2bE_0 [\exp(-bu) - \exp(-2bu)], \quad (33)$$

де E_0 — енергія контактного зв'язку, b — параметр, що характеризує

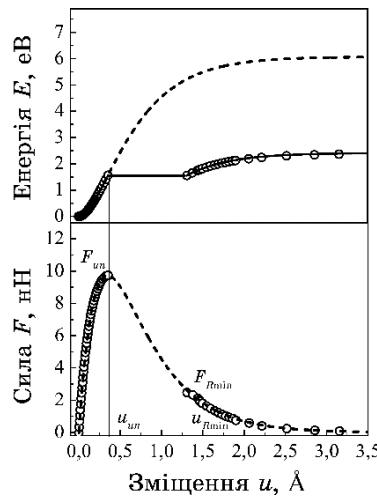


Рис. 5. Залежності потенціальної енергії E та сили F від видовження контактного зв'язку КГН u : \circ — DFT-розрахунки; — — наближення Морзе.⁵

теризує ширину потенціальної ями.

Для апроксимації використовувалося значення енергії E_0 , одержане за результатами DFT-розрахунків (рис. 5), а «ширина» потенціальної ями b , використовувалася як параметр підганяння. З урахуванням наявності ЗН спочатку апроксимовано криву «напруження–деформація» (33) і знайдено значення параметра b . Потім цю криву інтегрували по області u_{un} до u на «хвості» залежності.

Згідно з одержаними даними (рис. 6) для КГН значення параметра b практично не залежить від кількості атомів у карбіновому ланцюжку та дещо зростає від $b \approx 2,00 \text{ \AA}^{-1}$ до $\approx 2,05 \text{ \AA}^{-1}$ з переходом від КГН з парною кількістю атомів до КГН з непарною кількістю атомів. У цьому проявляється одна з особливостей взаємодії атомів у контактних зв'язках КГН.

З іншого боку, це значно спрощує розрахунки, оскільки для побудови деформаційних залежностей як енергії, так і сили взаємодії атомів у контактному зв'язку достатньо знати лише значення енергії зв'язку E_0 .

Ширина ЗН характеризується параметром α . Згідно з (1)

$$\alpha = 1 - \left(\frac{F_{R\min}}{F_{un}} \right)^2, \quad (34)$$

де $F_{R\min}$ — нижня межа ЗН, яка, як і F_{un} , визначається за результатами DFT-розрахунків (рис. 5).

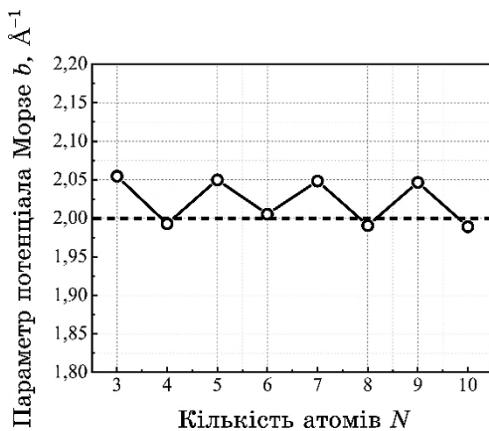


Рис. 6. Залежність значення параметра потенціялу Морзе b від кількості атомів у ланцюжку КГН.⁶

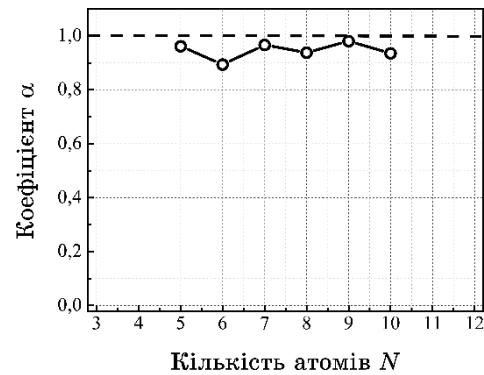


Рис. 7. Залежність значення параметра α від кількості атомів у ланцюжку КГН.⁷

Згідно з DFT-розрахунками для КГН значення α залежить від того, парним чи непарним є число атомів у ланцюжку. Його величина лежить у вузькому інтервалі від 0,89 до 0,98 (рис. 7).

Використання потенціялу Морзе уможливлює одержати вирази для часу довговічності в явному вигляді. Для того, щоб одержати формули для часу довговічності (29)–(31) як функції прикладеної сили, спочатку потрібно одержати вирази як для довжини критичної флюктуації контактного зв'язку, необхідної для його розриву, так і для відповідних флюктуацій енергії, а також роботи внутрішніх сил, що входять до наведених вище формул. Потенціял Морзе в диференціальній формі (33) був використаний для відповідних розрахунків.

Для цього рівняння було розв'язано відносно значення переміщення u :

$$E'(u) = F(u) = F, \quad (35)$$

і одержано два корені — $u_1(F)$ і $u_2(F)$:

$$u_{1,2}(F) = \left(-\frac{1}{b} \right) \ln \left(0,5 \pm 0,5\sqrt{1 - \bar{F}} \right), \quad (36)$$

де

$$\bar{F} = 2F/(bE_0) = F/F_{un}, \quad (37)$$

оскільки параметри потенціялу Морзе та величина сили нестабільності пов'язані наступним чином (з умови рівності 0 другої похідної потенціялу $d^2E(u)/du^2 = dF(u)/du = 0$):

$$F_{un} = F_{\max} = \frac{E_0 b}{2}. \quad (38)$$

Відповідно, величина критичної флюктуації довжини контактного зв'язку дорівнює

$$\delta_c(F) = u_2(F) - u_1(F) = \frac{2}{b} \tanh^{-1} \left(\sqrt{1 - \frac{2F}{bE_0}} \right) = \frac{2}{b} \tanh^{-1} (\sqrt{1 - \bar{F}}). \quad (39)$$

Вираз для величини флюктуації енергії в загальному випадку —

$$\varepsilon(F) = E_0 \left(\left\{ \exp[-b(u_f + \delta)] - 1 \right\}^2 - \left\{ \exp(-bu_f) - 1 \right\}^2 \right). \quad (40)$$

Критична флюктуація енергії (енергетичний бар'єр) — це

$$\varepsilon_c(F) = E(u_f + \delta) - E(u_f) = E_0 \sqrt{1 - \frac{2F}{bE_0}} = E_0 \sqrt{1 - \frac{F}{F_{un}}}. \quad (41)$$

Відповідно,

$$u_R(F) = -\frac{1}{b} \ln \left(0,5 - 0,5\sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha\bar{F}^2}} \right), \quad (42)$$

$$\delta_R(F) = u_R - u_f = -\frac{1}{b} \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha\bar{F}^2}}}{1 + \sqrt{1 - \bar{F}}}, \quad (43)$$

$$E_R(F) = E(u_R) = E_0 \left(0,5 + 0,5\sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha\bar{F}^2}} \right)^2, \quad (44)$$

$$\varepsilon_R(F) = E(u_R) - E(u_f) = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \bar{F}_R} \right)^2 - \left(1 - \sqrt{1 - \bar{F}} \right)^2 \right]. \quad (45)$$

Величина видовження контактного зв'язку, значення критичної флюктуації й енергія у момент нестабільності описуються наступним чином:

$$u_{un} = b^{-1} \ln 2, \quad (46)$$

$$\delta_{un}(F) = u_{un} - u_f = \frac{\ln(1 + \sqrt{1 - \bar{F}})}{b}, \quad (47)$$

$$E_{un} = E(u_{un}) = E_0/4. \quad (48)$$

Робота внутрішніх сил —

$$A_R(F) = E_R - E_{un} = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}} \right)^2 - 1 \right] \quad (49)$$

або

$$A_R = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \bar{F}_R} \right)^2 - 1 \right], \quad (50)$$

де

$$\bar{F}_R = \sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}. \quad (51)$$

Підставляючи значення (41), (45) і (49) у формули (29), (30) і (31), одержуємо відповідні формули для довговічності в явному вигляді: для випадку без ЗН —

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{E_0}{k_B T} \sqrt{1 - \bar{F}}; \quad (52)$$

для 1-го механізму —

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{E_0}{k_B T} \left\{ \sqrt{1 - \bar{F}} - \frac{1}{4} \left[\left(1 + \sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}} \right)^2 - 1 \right] \right\}; \quad (53)$$

для 2-го механізму —

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \ln \frac{\sqrt{1 - \alpha \bar{F}^2}}{\bar{F}} + \frac{1}{4} \frac{E_0}{k_B T} \left[1 - \left(1 - \sqrt{1 - \bar{F}} \right)^2 \right]; \quad (54)$$

тут

$$\bar{F} = F/F_{un}. \quad (55)$$

Згідно з цими залежностями величина логаритму часу довговічності є пропорційною відношенню енергії контактного зв'язку до кінетичної енергії та нелінійно залежить від величини прикладеної сили, нормованої на силу F_{un} . Вплив накопиченої енергії пружніх деформацій (ширина ЗН) описується значенням параметра α . У залежності (54) для 2-го механізму параметр α стоїть під логаритмом; тому вплив ширини ЗН на довговічність для 2-го механізму є значно меншим.

Застосування функції Морзе для апроксимації взаємодії атомів у контактному зв'язку дає змогу детально проаналізувати вплив температури та діяльної сили на точність наближених залежностей (30) і (31). Таку 3D-карту точності представлено на рис. 8. Висота тут характеризує величину відносної похибки логаритму тривалості довговічності:

$$r = \frac{\ln^* \frac{\tau}{\tau_0} - \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{\ln \frac{\tau}{\tau_0}} \times 100\%, \quad (56)$$

де $\ln \frac{\tau}{\tau_0}$ — логаритм часу довговічності, розрахований чисель-

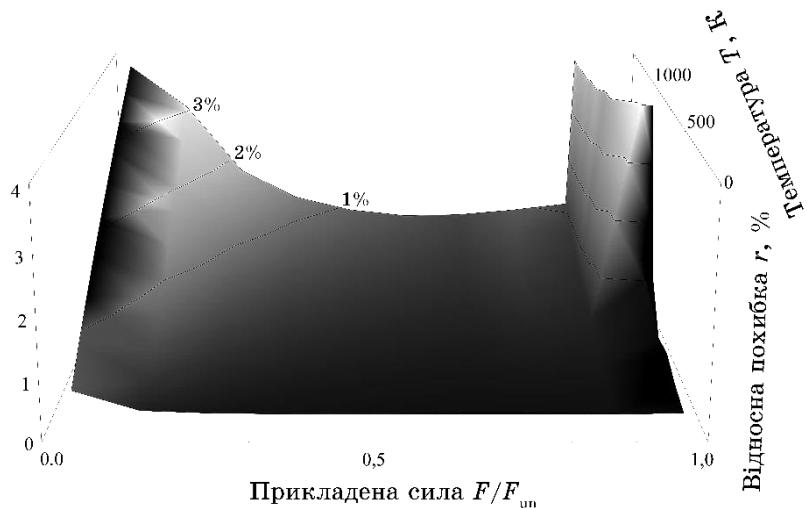
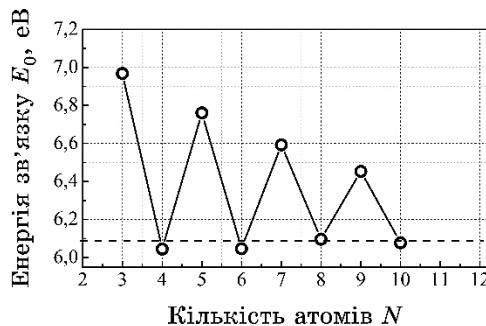
ним інтегруванням (точне значення за залежностями (8) і (11)),

$\ln^* \frac{\tau}{\tau_0}$ — логаритм часу довговічності, обчислений за наближени-

ми залежностями (30) і (31). На цьому графіку значення прикладеної сили F_{un} нормовано за міцністю зв'язку. Розрахунки проводили для значень $\alpha = 0,935$, $b = 2,00 \text{ \AA}^{-1}$ та величини енергії контактного зв'язку $E_0 = 6,07 \text{ eV}$, що відповідає КГН з 10-атомовим карбіновим ланцюжком (рис. 9). Однак одержана карта є слушною і для інших значень E_0 , оскільки довговічність залежить не від абсолютноого значення E_0 , а від $k_B T/E_0$.

Одержані дані свідчать, що використання наближених залежностей для довговічності цілком виправдане значним розкидом значення часу довговічності, що є наслідком стохастичної природи процесу розриву контактного зв'язку.

Аналіза карти похибок показує, що максимальні відхили наближеної залежності від точної спостерігаються за значення прикладеної сили, близького до нуля, та за великих значень її, які становлять 0,95–0,98 міцності контактного зв'язку. Причини цих розбіжностей обговорювалися у підрозділі «Перевірка моде-

Рис. 8. 3D-карта точності наближеної залежності.⁸Рис. 9. Вплив кількості атомів N на енергію контактного зв'язку КГН E_0 .⁹

лю». Всередині цього інтервалу збільшення величини прикладеної сили розширяє температурний діапазон, де можна використовувати наближені залежності. Зокрема, за величин прикладеної сили $F \geq 0,3F_{un}$ і температур не вище 1000 К похибка наближених залежностей становить близько 1% (область нижче відповідної ізолінії), а за похибки у 2% верхня межа температури зростає до 1500 К. Ця точність цілком достатня, враховуючи, що температурний діапазон практичного використання КГН не перевищує 1000–1500 К.

3.3. Механічна активація

Як зазначалося вище, за відсутності силового поля ($F = 0$) зале-

жність (19) перетворюється в Арреніюсів вираз, що описує термоактивований перехід через енергетичний бар'єр. Це означає, що в загальному випадку ($F \geq 0$) одержані залежності (26) і (27) уможливлюють описати додатковий ефект, який полягає в механічній активації подолання енергетичного бар'єру. Цей ефект має дві складові. Одна з них — зменшення висоти бар'єру під дією силового поля, друга — зменшення роботи розриву зв'язку в результаті вивільнення накопиченої енергії пружніх деформацій.

Зменшення висоти енергетичного бар'єру за даної сили чисельно дорівнює енергії критичної флюктуації для цього рівня сили. У термінах потенціялу Морзе цей вираз виглядає так (формула (41)):

$$\Delta E = \varepsilon_C(F) = E_0 \sqrt{1 - \frac{F}{F_{un}}}, \quad (57)$$

де вираз для F_{un} має вигляд

$$F_{un} = \frac{bE_0}{2}. \quad (58)$$

Друга складова — це робота внутрішніх сил (формули (50), (51)):

$$A_R(F) = \frac{1}{4} E_0 \left[\left(1 + \sqrt{1 - \frac{F_R}{F_{un}}} \right)^2 - 1 \right], \quad (59)$$

де F_R — нижня межа ЗН (1).

Слід зазначити, що друга складова механічної активації безпосередньо пов'язана з флюктуаційним механізмом розриву міжатомових зв'язків. Накопичена енергія пружніх деформацій виділяється лише за умови флюктуаційно-індукованої втрати стабільності контактного зв'язку. У цьому випадку теплові коливання діють як тригер, який вивільняє накопичену енергію. Цей ефект є причиною синергії впливів температури та силового поля на довговічність наноелементів. Відповідно до (59) і (1) кількість виділеної енергії може змінюватися від $A_R = 0$ (для $\alpha = 0$) до максимального значення $A_{R\max} = 3E_0/4$ (для $\alpha = 1$). Для карбінграфенових наноелементів із десятиатомовим карбіновим ланцюжком ($\alpha = 0,94$) $A_{R\max} \approx 0,6E_0$.

Кількісно вплив цих двох складових показано на рис. 10. За відсутності силового поля довговічність КГН описується Арреніусовою залежністю (крива 4). Залежність часу довговічності від величини діяльної сили з урахуванням ефекту зменшення висоти енергетичного бар'єру під дією цієї сили описується кривою 1.

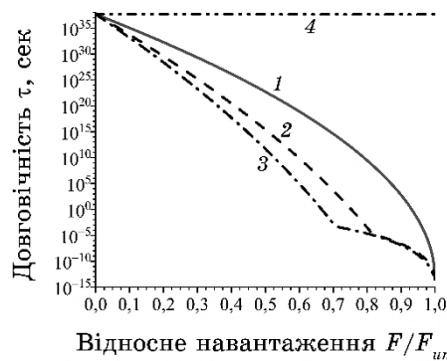


Рис. 10. Вплив значення параметра α зони нестабільності КГН на залежність часу довговічності від величини відносного навантаження. ($T = 600$ К, $E_0 = 6,07$ еВ, $\tau_0 = 0,042$ пс): 1 — без зони нестабільності ($\alpha = 0$); 2 — $\alpha = 0,5$; 3 — максимальна ширина зони нестабільності, $\alpha = 1$; 4 — Ареніюсова залежність.¹⁰

Криві 2 і 3 характеризують довговічність з урахуванням другої складової механічної активації розриву зв'язку (енергії пружніх деформацій) для двох значень параметра α . Для $\alpha = 1$ виділяється максимальна кількість «пружньої» енергії.

Відповідно до даних на рис. 10 дія силового поля може викликати значне (на десятки порядків) зменшення часу довговічності наноелементу. Внесок другої складової у падіння довговічності зростає зі збільшенням величини прикладеної сили. За відносного навантаження $F/F_{un} = 0,2$ довговічність зменшується у ≈ 100 разів, а за навантаження у 0,71 відповідне зменшення сягає $5,7 \cdot 10^{28}$ разів. У результаті за відносного навантаження $F/F_{un} = 0,71$ внесок другої складової може викликати зменшення тривалості довговічності від $3 \cdot 10^6$ років до 27 хвилин для $\alpha = 0,5$ і до 44 мкс для $\alpha = 1$.

Розглянутий ефект має ключове значення для практичного використання наноелементів. Зокрема, це, в першу чергу, важливо для елементів деформаційної електроніки (straintronics), де управління функціональними властивостями здійснюється за рахунок деформації наноелементу. З іншого боку, встановлені закономірності стосуються процесів впливу силового поля на термофлюктуаційне подолання енергетичного бар'єру. Це уможливлює також зрозуміти та кількісно описати атомістику механічної активації хемічних реакцій. Відповідно до (14) і (19) швидкість (частота v) таких реакцій описуватиметься залежностями:

$$v = \frac{1}{\tau_0} \exp \left\{ -\beta [\epsilon(\delta_c) - A_R(F)] \right\}, \quad (60)$$

$$\nu = \frac{F}{\tau_0 F_R} \exp \left\{ -\beta [\varepsilon(\delta_R) - A_R(F)] \right\}. \quad (61)$$

Феноменологічні моделі часу довговічності твердих тіл макро-розмірів зазвичай використовують лінійний закон зменшення висоти енергетичного бар'єру під дією силового поля:

$$E = E_0 - V\sigma, \quad (62)$$

де σ — діяльне напруження, V — активаційний об'єм.

Слід зазначити, що останнім часом робилися спроби перенести цю залежність на нанооб'єкти [9, 10]. Розвиваючи (57) у Тейлорів ряд, легко побачити, що лінійне наближення справедливе лише за малих значень діяльної сили:

$$E \approx E_0 - \frac{1}{b} F. \quad (63)$$

Зокрема, для карбін-графенового наноелементу ця залежність дає похибку для E менше 5–10% лише за відносної сили, що не перевищує $F \leq 0,14\text{--}0,20$ міцності зв'язку.

4. ВИСНОВКИ

1. Термін служби та термомеханічна стабільність карбін-графенових наноелементів і нанооб'єктів, що складаються з 1D-та 2D-наноструктур контролюється часом очікуванням флюктуаційно-індукованого розриву контактних зв'язків.
2. Вплив силового поля на флюктуаційний розрив контактних зв'язків зумовлений двома основними складовими: (i) зменшенням висоти енергетичного бар'єру; (ii) зменшенням енергетичних витрат на розрив зв'язку через вивільнення накопиченої енергії пружньої деформації. Зазвичай вплив другої складової не враховують у наявних моделях, але він зростає зі збільшенням сили; за сили, що перевищує половину міцності зв'язку, вплив цієї складової стає співмірним із впливом першої складової. Для карбін-графенових наноелементів вплив цієї складової може викликати зменшення довговічності від тисяч років до десятків мікросекунд.
3. Для карбін-графенових наноструктур використання лінійної залежності висоти енергетичного бар'єру від величини сили є коректним лише в області малих сил, значення яких не перевищують 15–20% міцності зв'язку.
4. Кількісно вплив силового поля на довговічність наноструктур можна з достатньою точністю описати експоненційною функцією величини енергетичного бар'єру, висота якого нелінійно зале-

жити від сили та зменшується на величину вивільненої енергії пружніх деформацій.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **4U**, No. 1: 96 (1889a) (in German); <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0408>
2. H. A. Kramers, *Physica*, **7**, No. 4: 284 (1940); [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(40\)90098-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(40)90098-2)
3. Z. Z. Lin, W. F. Yu, Y. Wang, and X. J. Ning, *Europhys. Lett.*, **94**: 40002 (2011); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/94/40002>
4. Z. Z. Lin and X. Chen, *Europhys. Lett.*, **101**: 48002 (2013); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/101/48002>
5. V. M. Pereira and A. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 046801 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.046801>
6. D. Zhan, J. Yan, L. Lai, Z. Ni, L. Liu, and Z. Shen, *Adv. Mater.*, **24**: 4055 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201200011>
7. G. G. Naumis and P. Roman-Taboada, *Phys. Rev. B*, **89**: 241404 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.241404>
8. S. N. Zhurkov, *Int. J. Fract. Mech.*, **1**: 311 (1965); <https://doi.org/10.1007/BF03545562>
9. T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach, and A. K. Gall, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 025502 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.025502>
10. X. Yang, Y. Huang, B. Cao, and A. C. To, *Physica E*, **93**: 124 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.06.006>
11. T. Dumitrica, M. Hua, and B. I. Yakobson, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, No. 16: 6105 (2006); <https://doi.org/10.1073/pnas.0600945103>
12. A. I. Slutsker, *Phys. Solid State*, **46**: 1658 (2004); <https://doi.org/10.1134/1.1799183>
13. S. Kotrechko, A. Timoshevskii, E. Kolyvoshko, Yu. Matviychuk, and N. Stetsenko, *Nanoscale. Res. Lett.*, **12**: 327 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2099-4>
14. S. Kotrechko, A. Timoshevskii, E. Kolyvoshko, Yu. Matviychuk, N. Stetsenko, and B. Zhang, *Eur. Phys. J. Plus.*, **134**: 182 (2019); <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12611-5>
15. S. Kotrechko, A. Timoshevskii, E. Kolyvoshko, Y. Matviychuk, and N. Stetsenko, *Procedia. Struct. Integr.*, **28**: 116 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.10.015>
16. A. Timoshevskii, S. Kotrechko, and Yu. Matviychuk, *Comput. Mater. Sci.*, **128**, No. 15: 223 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.11.037>

¹G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,
37, Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ **Fig. 1.** Dependence of force F on the bond length L_{0-1} , and the regularities of changes of length L_{i-j} in the chain.

² **Fig. 2.** Dependences of the CGN total-energy value E_{tot} (*a*) and force F (*b*) on the CGN length.

³ **Fig. 3.** Carbyne-graphene nanoelement with 10-atoms' chain.

⁴ **Fig. 4.** Lifetime $\ln(\tau/\tau_0)$ dependence on the relative load F/F_{un} at the temperature $T = 750$ K [15]: - - - the numerical integration of (8) and (11); —— the approximate dependences (30), (31); ●—MD simulation.

⁵ **Fig. 5.** Dependences of potential energy E and force F on the CGN contact-bond elongation u : ○—DFT calculations; - - - Morse approximation.

⁶ **Fig. 6.** Dependence of parameter b on the number of atoms in a CGN chain.

⁷ **Fig. 7.** Dependence of parameter α on the number of atoms in a CGN chain.

⁸ **Fig. 8.** 3D map of errors of approximate dependences.

⁹ **Fig. 9.** CGN binding-energy E_0 dependence on the number of atoms N .

¹⁰ **Fig. 10.** CGN-lifetime dependence on the relative magnitude of applied force ($T = 600$ K, $E_0 = 6.07$ eV, $\tau_0 = 0.042$ ps) at different values of instability zone parameter α : 1—there is no the instability zone ($\alpha = 0$); 2— $\alpha = 0.5$; 3—the maximum instability-zone width, $\alpha = 1$; 4—Arrhenius's dependence.

PACS numbers: 14.80.Va, 74.10.+v, 74.20.Mn, 74.81.Bd, 75.30.Et, 75.30.Kz, 75.47.Lx

2D Majorana Flat Bands as Reason of Topological Superconductivity in Two-Dimensional Z_2 -Quantum Spin Liquid in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ Manganites

F. M. Bukhanko

*O. O. Galkin Donetsk Institute of Physics and Technology, N.A.S. of Ukraine,
46 Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

As shown, the formation and destruction of 2D Majorana flat zones in frustrated $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites occur as a result of Landau quantization of the spectrum of magnetic excitations of the Z_2 -quantum spin liquid with magnetic flux in the form of composite quasi-particles ‘spinon–gauge field’. In this work, the dynamics of the formation and destruction of 2D Majorana flat zones in frustrated manganites is also studied by analysing of the dc field $M(H)$ dependences measured in the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) measurement modes. As shown, in the processes of magnetization reversal of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ at 4.2 K, a superposition of the hump-like asymmetric features of the $M(H)$ plots is formed in the range of magnetic fields of ± 500 Oe, and non-dispersive ultra-narrow 2D Majorana flat zones of excited states of Z_2 -chiral quantum spin liquid are formed in the range of weak magnetic fields of 100–200 Oe near the zero field, similarly to flat bands in the low-dimensional topological superconductors.

В даній роботі показано, що формування та руйнування 2D-надвузьких Майоранових пласких зон у фрустрованих манганітах $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ відбувається в результаті квантування Ландау спектру магнетних збуджень кіральної Z_2 -квантової спінової рідини з магнетним потоком у вигляді композитних квазичастинок «спінон–калібрувальне поле». Цей результат добре узгоджується з результатами подібних досліджень топологічних надпровідників із 2D-пласкими зонами Майоранових ферміонів. Це дає змогу припустити, що можливою причиною локальної надпровідності у двовимірній Z_2 -квантovій спіновій рідині в манганітах $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ є утворення надвузьких зон Ландау в результаті квантування низькоенергетичного спектру Майоранових ферміонів калібрувальним полем.

Key words: 2D Majorana flat zones, Landau quantization, Z_2 -chiral quantum spin liquid, gauge field of spinon-pairs’ spectrum, topological super-

conductors.

Ключові слова: двовимірні Майоранові пласкі зони, квантування Ландай, Z_2 -хіральна квантова спінова рідина, калібрувальне поле спектру спінонних пар, топологічні надпровідники.

(Received 11 September, 2022)

1. INTRODUCTION

According to [1], in flat-band superconductors, the group velocity v_F of charge carriers is extremely small that leads to freezing of the kinetic energy. Superconductivity in this case seems impossible, since, within the framework of the BCS theory, this means the disappearance of such microproperties as the coherence length of Cooper pairs, their superfluidity rigidity, and the critical current. The authors reported the existence of a group velocity of free charge carriers in the two-layer graphene studied by them, which is characteristic of a graphene superlattice with a Dirac superconducting flat zone [2–6]. For the filling factor of the moiré superlattice in superconducting graphene $1/2 < v < 3/4$, a very small value of the group velocity $v_F \sim 1000$ m/sec was found. It is important to note that the measurement of superfluidity, which controls the electrodynamic response of a superconductor, shows that it is dominated not by kinetic energy, but by an interaction-controlled superconducting gap, which is consistent with the theories of the quantum geometric contribution [2–6]. Evidence has been found for the crossover of electron-pairs' characteristic of the BCS and Bose-Einstein condensations [7–9].

According to [10], superconductivity is traditionally considered as a low-temperature phenomenon. Within the framework of the BCS theory, this is understood because of the fact that electron pairing occurs only near the usually two-dimensional Fermi surface, which is at a finite chemical potential. Because of this, the critical temperature is exponentially low as compared with microscopic scales of energy. On the other hand, pairing of electrons around a dispersionless (flat) energy band leads to very strong superconductivity with a critical temperature that depends linearly on the microscopic coupling constant. Flat bands can usually be generated only at surfaces and interfaces where high-temperature superconductivity can occur. The flat-gap character and low dimension also mean that, despite the high critical temperature, such a superconducting state will be subject to strong fluctuations. In [11], the superconducting properties of a two-dimensional Dirac material, such as deformed graphene, which in normal state has a spectrum of free

charge carriers with a flat energy band, were considered. It is shown that, in the superconducting state, the appearance of a flat energy band of carriers caused by deformation leads to a strong increase in the critical temperature of superconductivity compared to the case without deformation, an inhomogeneous order parameter with a two-peak shape of the local density of states, and a large, almost uniform and isotropic supercurrent.

According to [12], in systems with a condensed state, when a quasi-particle is a superposition of the electron and hole excitations and its production operator γ^\dagger becomes identical to the annihilation operator γ , such a particle can be identified as a Majorana fermion. Within the Reed–Green model, the Bogolyubov quasi-particles in the bulk become dispersive Majorana fermions, and the bound state formed in the core of the vortex becomes the Majorana zero mode. The former is interesting as a new type of wandering quasi-particles, while the latter is useful as a qubit for topological quantum computing. In condensed matter, the constituent fermions are electrons. Because the electron has a negative charge, it cannot be a Majorana fermion. Nevertheless, Majorana fermions can exist as collective excitations of electrons. The resulting Majorana fermions do not retain the true Lorentz invariance of the Dirac equation, since they do not move at the speed of light. However, with proper length and time scaling, the resulting Majorana fermions also obey the Dirac equation.

Such Majorana fermions appear within the boundaries of topological superconductors or in the class of spin-liquid systems. The condensation of bosons in the form of a bound state of Majorana fermions was previously studied in topological superconductors by tunnelling spectroscopy. The tunnelling conductivity spectra of topological superconductors depend on their size and symmetry. In one-dimensional topological superconductors with time-reversal violation, there is an isolated single Majorana zero mode at each end. Tunnelling conductance due to the isolated zero mode shows a differential conductance peak dI/dV with zero offset height $2e^2/h$ [13–15]. If one Majorana zero mode is coupled to another Majorana zero mode at the other end of the superconductor, the tunnelling conductance is highly dependent on the coupling t between the Majorana modes at the different ends. When the ratio t/Γ of the coupling between modes to the width of the fermion spectrum Γ is very small, the peak shape dI/dV is realized [15]. However, in the case of significant mixing of the two Majorana modes, the differential conductivity has the form of a trough. In this case, the zero-bias conductance vanishes.

The cause of the coexistence of superconductivity and strong correlations in electron systems with flat bands was studied in [16].

Flat-band systems with a low density of charge-carrier states play an important role because the flat band-energy range is so narrow that the Coulomb interactions between free carriers $E_c \propto e^2/a$ dominate over the kinetic energy, which puts these materials in a regime with strong correlations. If the flat band is narrow in both energy and momentum, its occupation can be easily changed in a wide range from zero to full. Landau levels are a striking example of two-dimensional flat bands. They occur when a strong magnetic field acts on a 2D electron system. In this case, the electron motion is reduced by the Lorentz force to quantized cyclotron orbits. In this case, the translational degeneracy leads to completely flat zones, the width of which is completely determined by the degree of disorder. The partially-filled Landau levels, first studied in semi-conductor heterostructures, contain a rich set of competing orders, including ferromagnetism, charge-ordered band and bubble phases, and the best-known fractional quantum Hall liquids. The essential feature of these states is their intrinsic Berry curvature, which underlies their topological character and leads to integer and fractional quantum Hall effects. Twisted bilayer graphene has recently been found to exhibit highly correlated states and superconductivity. Thus, the formation of flat bands of Majorana fermions is a characteristic mechanism of topological superconductivity, the BCS and Bose–Einstein condensations of bosons in the form of a bound state of 2D Majorana fermions and Dirac superconducting flat zone. The crossover of electron-pairs’ characteristic of the BCS and Bose–Einstein condensations of bosons in the form of a bound state of Majorana fermions (Majorana zero mode) was also studied in topological superconductors.

The phase transition of the quantum spin liquid (QSL) to a chiral state in 2D frustrated antiferromagnets (AFMs) with different types of crystal lattice, caused by an external magnetic field close to $H=0$ Oe, has attracted great interest among theoreticians and experimenters [17–32]. It was shown that the transition of the QSL to the chiral state induced by an external magnetic field is accompanied by a phase transition into a phase with a topological order and excitation of fractional fermions (Majorana fermions). Kitaev was the first who constructed a quantitative model of the so-called Z_2 -quantum spin liquid (a spin liquid with a local Z_2 -magnetic flux in the unit cell) for spins $S = 1/2$ located at the nodes of a quasi-two-dimensional hexagonal lattice [17]. The Kitaev’s Hamiltonian of the QSL describes the states of both gapped and gapless quantum spin liquids, which correspond to low-energy fractional excitations. According to Kitaev’s model, there is a strong anisotropic exchange between spins in the nearest neighbourhood of sites in a simple Ising form, but, because different bonds use different spin components, the ground magnetic state of the system becomes highly frustrated. According to the mod-

el, the ground state of such a system of spins in a zero magnetic field is a gapless quantum spin liquid, which can pass into a gap topological phase because of the action of perturbations that breaks the time reversal symmetry. One of such perturbations can be an external magnetic field perpendicular to the hexagonal layer. In Kitaev's theory, the phase transition of the QSL to the gap state is accompanied by the excitation of Majorana fermions (MF).

In elementary particle physics, a Majorana fermion is a particle that coincides with its antiparticle. In condensed matter physics, the concept of a Majorana fermion changes slightly: a Majorana fermion is a quasi-particle whose creation operator coincides with its annihilation operator. Interest in such quasi-particles is because they can theoretically be used in qubits for a topological quantum computer, while, due to their nonlocal nature, they are less sensitive to the influence of the environment. In one-dimensional systems, one speaks not of Majorana fermions, but of Majorana bound states, which do not move freely in the system, due to which they retain their properties. The possible experimental detection of such objects in combined semi-conductor-superconductor nanosystems in a magnetic field requires independent confirmation due to the complexity of detection and the existence of possible alternative explanations. The Hamiltonian used by Kitaev is very simple, since it contains exchange between nearest neighbours.

In this paper, results of study of spin (QSL) and superconducting (SC) quantum liquids in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ are considered, which indicate the decisive role of flat Majorana-fermion bands' formation in this compound for the existence of these liquids and quantum phase transitions caused by external influences.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Samples of self-doped $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites ($\delta \approx 0.1$) were obtained from high-purity oxides of lanthanum, samarium and electrolytic manganese taken in a stoichiometric ratio. The synthesized powder was pressed under pressure of 10 kbar into discs of 6 mm in diameter, of 1.2 mm in thick and sintered in air at a temperature of 1170°C for 20 h followed by a decrease in a temperature at a rate of 70°C/h. The resulting tablets were single-phase ceramic according to x-ray data. X-ray studies were carried out at 300 K on DRON-1.5 diffractometer in $\text{Ni}K_{\alpha_1+\alpha_2}$ radiation. Symmetry and parameters of the crystal gratings were determined by the position and character splitting reflections of the pseudo-cubic perovskite-type lattice. Temperature and field dependences of dc magnetization were obtained in the ZFC- and FC-measurement modes in the range of fields $-5 \text{ kOe} \leq H \leq 5 \text{ kOe}$ at 4.2 K using a non-industrial magne-

tometer.

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

The evolution of the Landau quantization by a gauge field of the spinon-pairs' spectrum in frustrated $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites with

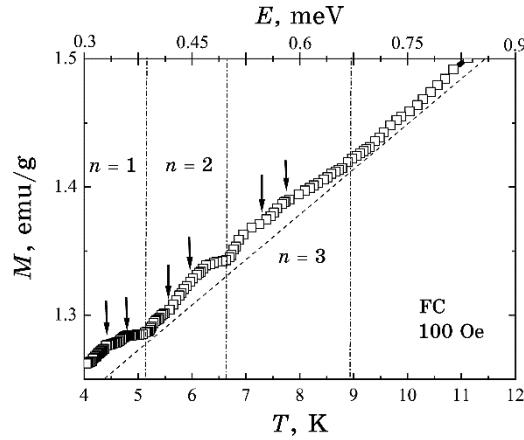


Fig. 1. Quantum oscillations of the temperature dependence of the magnetization of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ measured in a magnetic field $H = 100$ Oe in the temperature range 4.2–12 K.

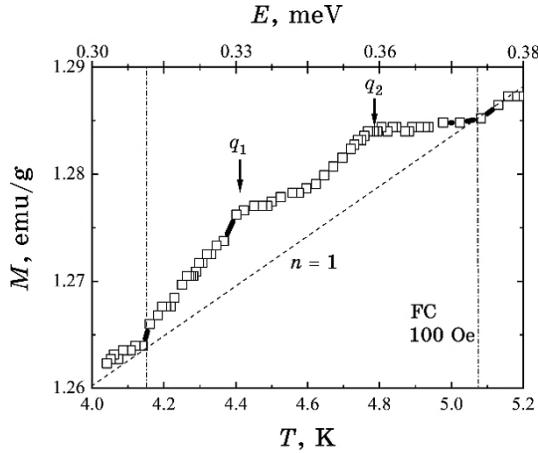


Fig. 2. Symmetrical doublet consisting of two overlapping peaks of the temperature dependence of the $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ magnetization measured in the Landau zone with number $n = 1$ in a magnetic field $H = 100$ Oe in the temperature range 4.0–5.2 K.

spinon Fermi surface was first researched in [33]. In the temperature range 4.2–12 K, the quantization of the spectrum of pairs of low-energy magnetic excitations Z_2 of a quantum spin liquid with magnetic flux in the form of composite quasi-particles of the spinon-gauge field was found in a weak Mott insulator $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ (Figs. 1, 2). In magnetic fields with $H = 100$ Oe, 350 Oe, 1 kOe, the spectrum has view of three narrow zones consisting of overlapping dual peak features of the magnetization equal to intensity near equidistant temperatures.

This made it possible to separate the detected continuous thermal excitations of magnetization into narrow overlapping zones $n = 1$, $n = 2$ and $n = 3$ with a width of $\approx 0.08\text{--}0.24$ meV. Formation of the continuous excitation spectrum of a quantum spin liquid in the regime of ‘weak magnetic fields’ with $H = 100$ Oe, 350 Oe, 1 kOe is explained in terms of the Landau quantization models for the spectrum of composite quasi-particles with fractional values of the filling factor v for three overlapping Landau zones. In the regime of a ‘strong external magnetic field’ with $H = 3.5$ kOe, new quantum oscillations of the temperature dependences of the magnetization of an incompressible liquid of spinons were found in the form of three narrow steps (plateaus) corresponding to the complete filling of non-overlapping Landau bands with integer values of the filling factor. The results of our study of the temperature dependences of $M(T)$ for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ are in a qualitative agreement with the results of the Balents study of Landau zones and superconductivity in moiré flat bands [16].

In this work, we have also studied the dynamics of the formation and destruction of 2D Majorana flat zones in frustrated manganites by analysing of the samples’ dc field dependences $M(H)$ measured in the ZFC- and FC-measurement modes (Figs. 3–8). In the processes of magnetization reversal of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ at 4.2 K in the ZFC- and FC-measurement modes, the sample magnetization $M(H)$ grows linearly with increasing magnetic-field strength in a wide range of magnetic field ± 5 kOe, which is typical for paramagnets and anti-ferromagnets. However, the dc magnetization has clearly pronounced unusual features near zero field caused by the appearance of an additional supermagnetization during the transition of the QSL to a phase with a topological order. The strong field hysteresis is also unusual, the width of which in the FC-measurement mode is much larger than in the ZFC-mode. As can be seen in Fig. 3, in the process of magnetization reversal in the ZFC-mode near the critical fields $H_{c1} \approx -50$ Oe and $H_{c2} \approx 50$ Oe, thresholds’ features are formed for the magnetization isotherm 1 and demagnetization 2, respectively, followed by a smooth decrease in the supermagnetization of the sample to zero. Figure 3 clearly shows how the hump-like

asymmetric feature of the $M(H)$ plots is formed in the range of magnetic fields of ± 500 Oe with increasing magnetic-field strength in the positive direction.

It is clearly seen that this unusual feature is a superposition of a relatively narrow threshold feature of magnetization near the criti-

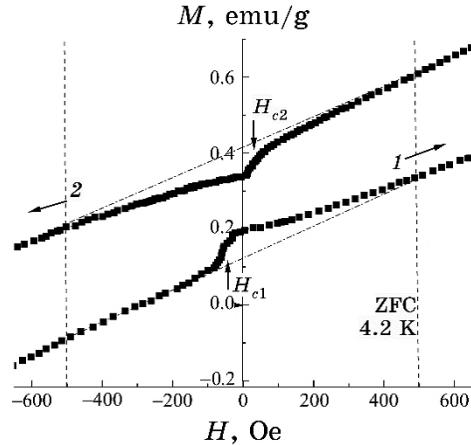


Fig. 3. Formation of the features of $M(H)$ plots for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in ZFC-measurement mode at 4.2 K in the range of magnetic fields ± 500 Oe with an increase in the magnetic-field strength in the positive direction (isotherm 1) and in the negative direction (isotherm 2).

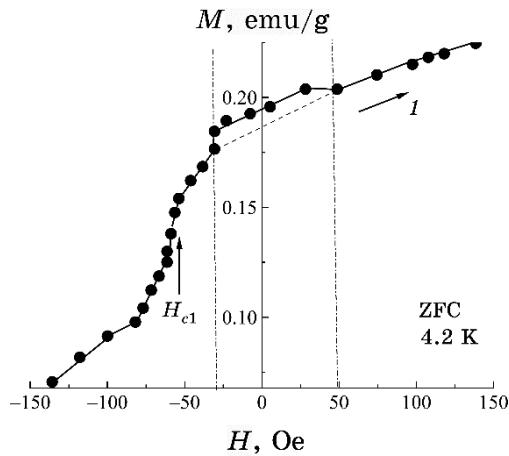


Fig. 4. Fragment of the field-dependent magnetization isotherm 1 $M(H)$ for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the ZFC-measurement mode in the range of magnetic fields of ± 150 Oe. Formation of the hump-like and plateau-like features of the $M(H)$ plots.

cal field $H_{c1} \approx -50$ Oe of the phase transition of the QSL to the state with topological order, which is superimposed on a smooth drop in the supermagnetization to zero near magnetic fields of ± 500 Oe in the form of a tail.

Figure 3 shows that the dominant contribution to the growth of supermagnetization in isotherm 1 with increasing field is made by a

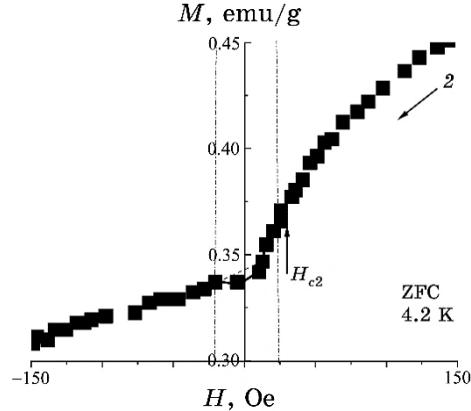


Fig. 5. Fragment of the field-dependent demagnetization isotherm 2 $M(H)$ for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the ZFC-measurement mode in the range of magnetic fields of ± 150 Oe. Formation of a through-like feature of the $M(H)$ plots.

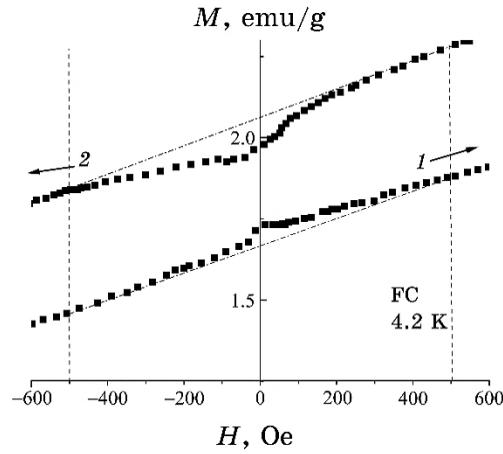


Fig. 6. Formation of ultra-narrow plateau-like feature of the $M(H)$ plots in FC-measurement mode for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the range of magnetic fields of ± 600 Oe with an increase in the magnetic-field strength in the positive direction (isotherm 1) and wide through-like feature in the negative direction (isotherm 2).

clearly pronounced positive jump in magnetization near the field $H_{c1} \neq 0$ Oe. These features are characteristic for the low-energy excitation of a wide 2D continuum of Majorana fermions during the phase transition of the chiral QSL to a state with a topological order, which was considered earlier in [17–32].

However, according to Fig. 4, there is also an additional contribution to the magnetization in the form of a plateau-like feature located in a narrow range of fields near the zero magnetic field.

This additional new feature is shaped like a hill with a cut top. Thus, the asymmetric feature of the $M(H)$ graphs obtained by us in the range of magnetic fields of ± 500 Oe in the ZFC-mode with increasing magnetic-field strength in the positive direction (isotherm 1) consists of two contributions, which are different in shape and intensity: asymmetric hump-like feature in the range of fields of ± 500 Oe and narrower plateau-like feature near $H = 0$ Oe.

A new complex feature of the $M(H)$ plots is formed with decreasing field during reversal cycle, shown on isotherm 2 in Fig. 5.

Figure 5 clearly shows that the magnetic response of the spin system during sample demagnetization near zero field has the form of a threshold drop in supermagnetization with decreasing field near the critical value $H_{c2} \approx 50$ Oe and unusual additional a through-like feature near $H = 0$ Oe. This diamagnetic drop of magnetization may be connected with excitation of the coupled Majorana zero modes in one-dimensional topological superconductor with time reversal violation [13–15].

Critical fields, shape and intensity of a threshold low-energy excitation of quasi-particles to the total magnetization on two isotherms differ significantly, *i.e.*, there is a strong hysteresis in the processes of magnetization–demagnetization of the sample. The unusual asymmetry of the $M(H)$ curves for the left ($H < 0$ Oe) and right ($H > 0$ Oe) halves of the field dependences of the QSL magnetization in isotherms 1 and 2 should also be noted that indicates the violation of the mirror symmetry of the sample magnetization upon reversal of the sign of the external magnetic field. The magnetization reversal isotherms 1, 2 obtained in the FC-measurement mode are also of great interest (see Figs. 6–8, in which it can be seen how plateau-like and through-like features of the magnetization are formed during the magnetization reversal of the sample near zero magnetic field). As can be seen in Fig. 6, during the magnetization reversal of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ at 4.2 K, relatively narrow plateau-like features of isotherms 1 and 2 with different widths and intensities occur near $H = 0$ Oe. These features of supermagnetization, which arise when the direction of the vector \mathbf{H} is inverted, are superimposed on a smooth drop in magnetization to zero with increasing field strength near magnetic fields of ± 500 Oe.

Figure 7 shows that, during sample magnetization with increasing H (isotherm 1) near $H = 0$ Oe, there is a jump of magnetization as a very narrow plateau-like feature of $M(H)$ curves in the form of cut top of a hill. More clearly, the formation of additional feature of supermagnetization near zero magnetic field manifests itself in isotherm 2 during the demagnetization of the sample in the form of a

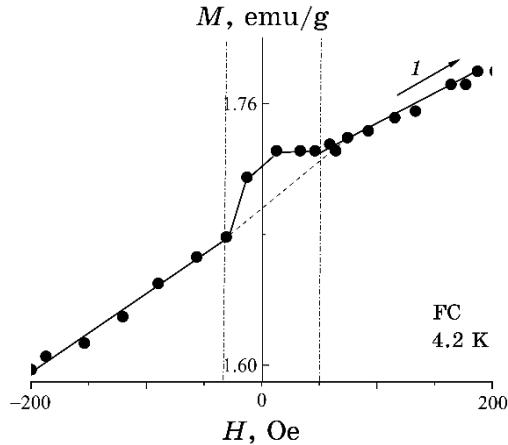


Fig. 7. Fragment of the field-dependent magnetization isotherm 1 $M(H)$ for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the FC-measurement mode in the range of magnetic fields of ± 200 Oe. Formation of an ultra-narrow plateau-like feature of the $M(H)$ plots.

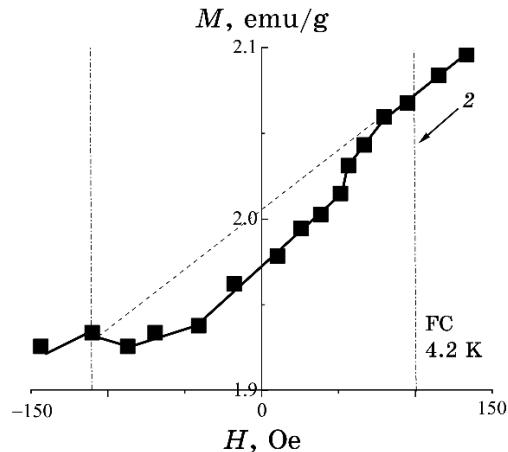


Fig. 8. Fragment of the field-dependent demagnetization isotherm 2 $M(H)$ for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the FC-measurement mode in the range of magnetic fields of ± 150 Oe.

wide trough-like drop in magnetization near $H = 0$ Oe (Fig. 8). Thus, in the processes of magnetization reversal of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ at 4.2 K in the ZFC- and FC-measurement modes in the range of weak magnetic fields of 100–200 Oe near the zero field, a non-dispersive ultra-narrow zone of excited states of the Z_2 -chiral QSL is formed similarly to flat bands in topological superconductors. We interpret these low-energy excitations of 2D Majorana fermions as the result of the Landau quantization of low-energy magnetic excitations of the Z_2 -chiral QSL by a gauge field in the form of composite quasi-particles of the spinon–gauge field with increasing temperature and external magnetic-field strength.

According to [30], the broad hump-like response of neutron scattering by a system of spins in the QSL has several different causes. First, this is scattering, in which any movement of spins with a wave vector $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ requires the creation of many magnetic excitations. Secondly, this is not a simple excitation of magnons, since only fractional magnetic excitations participate in it, which are created simultaneously, and, thus, the scattering process is multiparticle. Third, when describing the low-energy spectrum, quasi-particles are not in the first place; so, in principle, the dispersion relation $\omega = \omega(\mathbf{q})$ is insignificant. In the case of the Z_2 -spin liquid, in which the triplet excitation decays into a pair of $S = 1/2$ spinons, fractional magnetic excitations are considered as magnetic moments within the framework of the quantum dimer model. In order to be observable, each individual spinon must behave like a coherent free particle in the limit of low excitation energies. There is a possibility of quantum chirality deconfinement at the bicritical point of the phase diagram, which separates two phases with the presence of quantum spin liquid excitations' confinement [31, 32].

The deconfinement of bound states of fractional particles is accompanied by the expenditure of energy required for their decoupling. This does not exclude the possibility of formation of new discrete composite states with a finite binding energy. One such case is crushing with a very large asymmetry of excitation, in which the flow can be very heavy and slow-moving, *i.e.*, has a very small zone width. Thus, it can interact with an arbitrary number of moments with almost constant energy and, thereby, produce the conservation of extremely inefficient moments. This leads to broad features of particle excitation, which are typical for photons. The emergence of Majorana fermions is the most prominent characteristic of topological superconductors. The electron and hole excitations are superimposed in the superconducting state; so, they become indistinguishable. This makes a superconductor to obtain particle–hole symmetry, with which the topological gapless boundary excitations become Majorana fermions. Hence, if the vortices obey the conventional Bose

or Fermi statistics, the final state remains the same as the initial one. However, in a 2D chiral p -wave superconductor, due to the existence of the Majorana zero mode, the wave function of the final state is different from that of the initial state. A vortex in a superconductor contains a flux quantum $\Phi_0 = hc/(2e)$; therefore, when an electron or a hole moves around a vortex, the state acquires the same phase -1 due to the Aharonov–Bohm effect. Consequently, a quasi-particle in the superconductor, which is a superposition of an electron and a hole, acquires the same factor -1 . This means that vortices with Majorana zero modes are neither bosons nor fermions. An isolated Majorana zero mode also appears at each end point of a 1D topological superconductor [36]. In general, as discussed by Ivanov [38], an exchange of the Majorana zero modes $\gamma_0^{(i)}, \gamma_0^{(j)}$ is represented by the unitary transformation. One can exchange such Majorana zero modes in a network of 1D topological superconductors [38–48]. Again, the exchange operators of those Majorana zero modes are given by U_{ij} , and the Majorana zero mode at the end point is also a non-Abelian anyon [44, 48]. The non-Abelian anyon is expected to have an application in quantum computing [49, 50].

4. CONCLUSION

According to the experimental results presented in this paper, the formation and destruction of 2D ultra-narrow Majorana flat bands in frustrated $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites occur as a consequence of Landau quantization of the magnetic-excitation spectrum of a chiral Z_2 -quantum spin liquid with a magnetic flux in the form of composite quasi-particles ‘spinon–gauge field’. These results of our study of the temperature and field dependences of the supermagnetization features for $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ are in well qualitative agreement with the results of similar researches in the low-dimensional flat-band topological superconductors. This allows us to suggest that a possible reason for local superconductivity in two-dimensional Z_2 -quantum spin liquid in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites is the formation of ultra-narrow Landau zones because of quantization of the low-energy spectrum of Majorana fermions by a gauge field.

REFERENCES

1. H. Tian, S. Che, T. Xu, P. Cheung, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Randeria, F. Zhang, C. N. Lau, and M. W. Bockrath, *arXiv:2112.13401 [cond-mat.supr-con]*: 13401 (2001); <https://doi.org/10.48550/arXiv.2112.13401>
2. S. Peotta and P. Törmä, *Nat. Commun.*, **6**: 8944 (2015); <https://doi.org/10.1038/ncomms9944>

3. X. Hu, T. Hyart, D. I. Pikulin, and E. Rossi, *Phys. Rev. Lett.*, **123**: 237002 (2019); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.237002>
4. F. Xie, Z. Song, B. Lian, and B. A. Bernevig, *Phys. Rev. Lett.*, **124**: 167002 (2020); [doi:10.1103/PhysRevLett.124.167002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.167002)
5. A. Julku, T. J. Peltonen, L. Liang, T. T. Heikkilä, and P. Törmä, *Phys. Rev. B*, **101**: 060505 (2020); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.060505>
6. N. Verma, T. Hazra, and M. Randeria, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **118**: e2106744118 (2021); <https://doi.org/10.1073/pnas.2106744118>
7. Q. Chen, J. Stajic, S. Tan, and K. Levin, *Physics Reports*, **412**: 1 (2005); [doi:10.1016/j.physrep.2005.02.005](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.02.005)
8. M. Randeria and E. Taylor, *Annual Reviews of Condensed Matter Physics*, **5**: 209 (2014); <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031113-1338299>
9. Y. Nakagawa, Y. Kasahara, T. Nomoto, R. Arita, T. Nojima, and Y. Iwasa, *Science*, **372**: 190 (2021); [doi:10.1126/science.abb9860](https://doi.org/10.1126/science.abb9860)
10. T. T. Heikkilä and G. E. Volovik, *Basic Physics of Functionalized Graphite*, 123 (2016); https://doi.org/10.1007/978-3-319-39355-1_6
11. V. J. Kauppila, F. Aikebaier, and T. T. Heikkilä, *Phys. Rev. B*, **93**: 214505 (2016); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214505>
12. M. Sato and Y. Ando, *Rep. Prog. Phys.*, **80**: 076501 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa6ac7>
13. K. T. Law, P. A. Lee, and T. K. Ng, *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 237001 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.237001>
14. K. Flensberg, *Phys. Rev. B*, **82**: 180516 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.180516>
15. P. A. Ioselevich and M. V. Feigel'man, *New J. Phys.*, **15**: 055011 (2013); <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/5/055011>
16. L. Balents, C. R. Dean, D. K. Efetov, and A. F. Young, *Nature Physics*, **16**: 725 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0906-9>
17. A. Kitaev, *Annals of Physics*, **321**: 2 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.aop.2005.10.005>
18. H. Yao and S. A. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 247203 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.247203>
19. H. C. Jiang, Z. C. Gu, X. L. Qi, and S. Trebst, *Phys. Rev. B*, **83**: 245104 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245104>
20. S. Trebst, P. Werner, M. Troyer, K. Shtengel, and C. Nayak, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 070602 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.070602>
21. J. Vidal, S. Dusuel, and K. P. Schmidt, *Phys. Rev. B*, **79**: 033109 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.033109>
22. I. S. Tupitsyn, A. Kitaev, N. V. Prokof'ev, and P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. B*, **82**: 085114 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.085114>
23. S. Dusuel, M. Kamfor, R. Orus, K. P. Schmidt, and J. Vidal, *Phys. Rev. Lett.*, **106**: 107203 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.107203>
24. E. Fradkin and S. H. Shenker, *Phys. Rev. D*, **19**: 3682 (1979); <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.19.3682>
25. J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. Lett.*, **112**: 207203 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.207203>
26. K. S. Tikhonov and M. V. Feigel'man, *Phys. Rev. Lett.*, **105**: 067207 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.067207>
27. J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. B*,

- 92: 115127 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.115127>
28. V. Lahtinen, *New J. Phys.*, **13**: 075009 (2011);
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/7/075009>
29. G. Baskaran, S. Mandal, and R. Shankar, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 247201 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.247201>
30. J. Knolle and R. Moessner, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **10**: 451 (2019); <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013401>
31. T. Senthil, A. Vishwanath, L. Balents, S. Sachdev, and Matthew P. A. Fisher, *Science*, **303**: 1490 (2004); <https://doi.org/10.1126/science.1091806>
32. Anders W. Sandvik, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 227202 (2007);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.227202>
33. F. N. Bakhanko and A. F. Bakhanko, *Physics of the Solid State*, **63**: 687 (2021); <https://doi.org/10.1134/S106378342105005X>
34. N. Read and D. Green, *Phys. Rev. B*, **61**: 10267 (2000);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10267>
35. P.-Y. Chang, S. Matsuura, A. P. Schnyder, and S. Ryu, *Phys. Rev. B*, **90**: 174504 (2014); [doi:10.1103/PhysRevB.90.174504](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.174504)
36. D. Lee and A. P. Schnyder, *Phys. Rev. B*, **93**: 064522 (2016);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.064522>
37. A. Y. Kitaev, *Physics-Uspekhi*, **44**: 131 (2001);
<https://doi.org/10.1070/1063-7869/44/10S/S29>
38. D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 268 (2001);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.268>
39. J. Alicea, Y. Oreg, G. Refael, F. von Oppen, and M. P. Fisher, *Nature Physics*, **7**: 412 (2011); <https://doi.org/10.1038/nphys1915>
40. J. D. Sau, D. J. Clarke, and S. Tewari, *Phys. Rev. B*, **84**: 094505 (2011);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.094505>
41. P. Kotetes, G. Schön, and A. Shnirman, *Journal of the Korean Physical Society*, **62**: 1558 (2013); <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1558>
42. J. D. Sau, S. Tewari, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. A*, **82**: 052322 (2010);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.052322>
43. B. I. Halperin, Y. Oreg, A. Stern, G. Refael, J. Alicea, and F. von Oppen, *Phys. Rev. B*, **85**: 144501 (2012);
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.144501>
44. T. Hyart, B. van Heck, I. C. Fulga, M. Burrello, A. R. Akhmerov, and C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. B*, **88**: 035121 (2013);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035121>
45. C. V. Kraus, P. Zoller, and M. A. Baranov, *Phys. Rev. Lett.*, **111**: 203001 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.203001>
46. X.-J. Liu and A. M. Lobos, *Phys. Rev. B*, **87**: 060504 (2013);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.060504>
47. C. K. Chiu, M. M. Vazifeh, and M. Franz, *EPL (Europhysics Letters)*, **110**: 10001 (2015); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/110/10001>
48. C. S. Amorim, K. Ebihara, A. Yamakage, Y. Tanaka, and M. Sato, *Phys. Rev. B*, **91**: 174305 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.174305>
49. A. Kitaev, *Annals of Physics*, **303**: 2 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0003-4916\(02\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0003-4916(02)00018-0)
50. C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **80**: 1083 (2008); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1083>

PACS numbers: 61.72.jn, 68.55.jd, 73.50.Pz, 73.61.Ng, 78.55.-m, 81.15.Gh, 81.40.Tv

Photoconductivity of Thin β -Ga₂O₃ and β -Ga₂O₃:Cr³⁺ Films

O. M. Bordun¹, B. O. Bordun¹, I. Yo. Kukharskyy¹, I. I. Medvid¹,
D. M. Maksymchuk¹, Zh. Ya. Tsapovska¹, and D. S. Leonov²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
1, Universytets'ka Str.,
UA-79000 Lviv, Ukraine*

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

The presence of photoconductivity in thin films of β -Ga₂O₃ and β -Ga₂O₃:Cr³⁺ obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering after heat treatment in air has been established. The obtained photoconductivity spectra are analysed, and it is shown that the photoconductivity in pure thin β -Ga₂O₃ films is due to intrinsic photoconductivity because of the band-gap electronic transitions. In thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films, in addition to this photoconductivity band, there are also three photoconductivity bands observed due to electronic transitions within the Cr³⁺ activator ion. At the same time, all three excited levels fall into the conduction band and lead to the appearance of U -, Y -, and V -bands of photoconductivity.

Встановлено наявність фотопровідності у тонких плівках β -Ga₂O₃ та β -Ga₂O₃:Cr³⁺, яких було одержано методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпорощення після термооброблення на повітрі. Проаналізовано одержані спектри фотопровідності та показано, що у чистих тонких плівках β -Ga₂O₃ фотопровідність зумовлено власною фотопровідністю за рахунок зона-зонних електронних переходів. У тонких плівках β -Ga₂O₃:Cr³⁺, крім даної смуги фотопровідності, спостерігаються ще три смуги фотопровідності, зумовлені електронними переходами в межах іона-активатора Cr³⁺. Всі три збуджені рівні попадають у зону провідності та приводять до появи U -, Y - і V -смуг фотопровідності.

Key words: gallium oxide, thin films, activator, photoconductivity.

Ключові слова: оксид Галію, тонкі плівки, активатор, фотопровідність.

(Received 27 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Recent studies have revealed a number of interesting properties of pure and activated thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obtained by various methods. Based on this, films based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ are widely used as thin-film materials for field-effect transistors [1], gas sensors [2], and UV-transparent electrodes [3]. Depending on the preparation method and the dopant, such films are used as photoluminophors [4, 5], cathodoluminophors, and electroluminophors [6, 7]. In this regard, chromium impurity Cr^{3+} , whose ionic radius is close to the ionic radius of the cation and causes a high brightness of intracentre luminescence, belongs to promising activators in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films [8–10].

In the general case, the optical and electrical properties of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ films are determined by the preparation methods, deposition modes, and subsequent technological methods. For the deposition of films based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, a whole set of methods is used, from thermal evaporation to low-temperature chemical ones, such as hydrothermal, glycothermal, or electrochemical oxidation [11–14]. As a result, due to varying degrees of perfection, such films differ in optical, luminescent, and electrical properties. In this regard, the photoelectric properties of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ films obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering, the use of which leads to the deposition of the most homogeneous semi-conductor and dielectric films, are studied. Such studies expand the scope of application of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ films, in particular, in photoelectronics, and allow a broader investigation of the electronic processes occurring in these films.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ with a thickness of 0.2–1.0 μm were obtained by RF ion-plasma sputtering on substrates of fused quartz v-SiO_2 . After the films were deposited, they were heat-treated in air at 1000–1100°C. Studies of x-beam diffraction have shown the presence of a polycrystalline structure of the resulting films. In more detail, the characteristic diffraction patterns and their analysis on the example of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films were presented earlier in Ref. [16]. It was also shown there that, upon annealing in an oxygen-containing atmosphere, films are formed from nanocrystals with an average diameter of 47 nm.

Gallium oxide of 99.99% purity (high purity) was used as a raw material for thin-film deposition. The trace impurity in the form of Cr_2O_3 oxide with a concentration of 0.05 wt.% was added to $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in the manufacture of targets for film deposition.

The photoconductivity of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films with a change in the

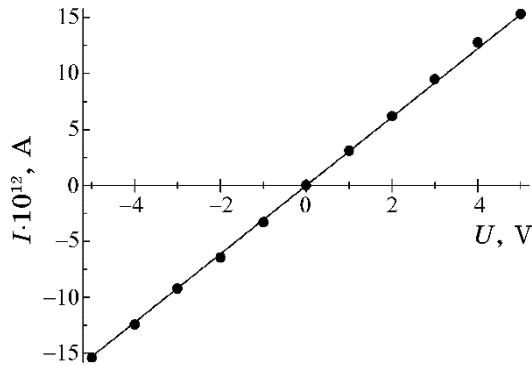


Fig. 1. Current–voltage characteristic of thin β -Ga₂O₃ films.

spectral composition of the exciting light with a constant number of quanta incident on the film (isoquantum spectral sensitivity) was measured on an automated setup mounted on the base of ‘СФ-4А’ spectrophotometer. Normalization in the spectral region 220–650 nm (5.6–1.9 eV) was carried out according to yellow lumogen, the luminescence quantum yield of which does not depend on the energy of exciting photons. An electrical voltage of 10–100 V was applied to two point contacts of 1 mm in diameter, which were at a distance of 1 mm. When measuring the electric current flowing in the films under study, the main requirement is the use of non-rectifying ohmic contacts, which do not create additional barriers at the interface. The ohmic contact for the films under study is created by materials, which, when forward biased, provide the injection of electrons into the film and have a work function of ≥ 4.5 eV. The polycrystalline carbon (aquadag) we use meets these requirements, and numerous publications report on its use in the study of diamond, garnet, and other high-resistivity oxygen-containing samples [17–20], including β -Ga₂O₃ [21–23].

Our studies on the AutoLab impedance spectrometer showed that the current–voltage characteristics of the studied films are described by a linear dependence in the range of electric fields up to $5 \cdot 10^3$ V/m. The characteristic behaviour of the current–voltage characteristics for a thin film of β -Ga₂O₃ is shown in Fig. 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Our previous studies [24] show that, after heat treatment in hydrogen, the resistivity of thin films of β -Ga₂O₃:Cr³⁺ decreases and, in parallel, quenching of red luminescence is observed. Red photoluminescence in β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films increases after treatment in an ox-

ygen-containing atmosphere. Considering the prospects for the practical use of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ as a red phosphor [8–10], we studied the photoconductivity of pure and Cr^{3+} -activated thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films annealed in air.

The characteristic photoconductivity spectra of thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, which are pure and activated by Cr^{3+} ions, are shown in Fig. 2. As can be seen from the results presented, the spectra differ significantly from each other. The photoconductivity spectrum of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ films has a much more complex structure, and the photoconductivity current is more than two orders of magnitude higher than the photoconductivity current in pure $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films. In this case, both photoconductivity spectra clearly show a photoconductivity band with a maximum in the region of about 245 nm (5.05 eV), which correlates well with the UV photoexcitation and blue luminescence bands in pure $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films [23, 25]. Because the band gap in thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ after annealing in an oxygen atmosphere is of 4.60 eV [26], the excitation of the luminescence and photoconductivity bands occurs in the region of band–band transitions with the formation of free charge carriers in the band. As a result, intrinsic optical generation and, correspondingly, intrinsic photoconductivity arise. According to calculations of the electronic energy structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [27–29], such electronic transitions occur from the $2p$ states of O, which form the upper filled level of the valence band, to the bottom of the conduction band, which is formed by hybridized $2p$ states of O and $4s$ states of Ga.

Taking into account that there are no other photoconductivity bands in thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, and in thin films of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, a number of bands are observed in the spectral region of 280–650 nm, it is logical to relate these photoconductivity bands to Cr^{3+} .

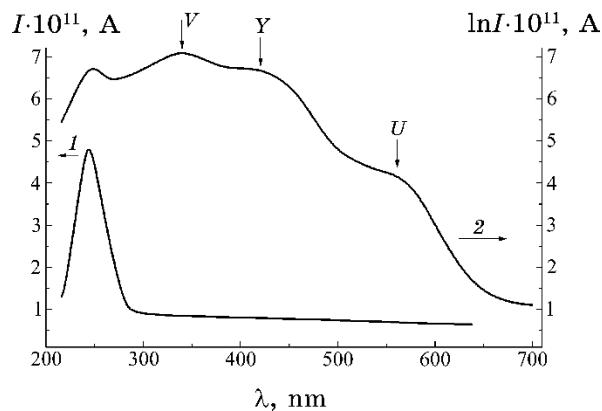


Fig. 2. Photoconductivity spectra of thin $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1) and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (2) films; $T = 295$ K.

To analyse the relationship between the photoluminescent properties and photoconductivity in thin β -Ga₂O₃:Cr³⁺ films, one should proceed from the fact that the introduction of Cr³⁺ impurities into the β -Ga₂O₃ crystal lattice leads to the formation of an electron capture level (Cr²⁺) in the band gap with an energy depth of 0.62 eV [24]. This energy corresponds to the ground term of the ion to the Cr³⁺ orbital singlet 4A_2 (t_2^3). Electronic transitions $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ ($t_2^2\ ^3T_1$, e) (U), $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ ($t_2^2\ ^3T_1$, e) (Y) and $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (t_2 , $e^2\ ^3A_2$) (V) within the Cr³⁺ ion give three broad bands in the absorption spectra: U -, Y -, and V -bands, respectively [30]. Based on this, the characteristic three long-wavelength photoconductivity bands can be associated with the U -band (with a maximum in the region of 600 nm), Y -band (with a maximum in the region of 440 nm), and V -band (with a maximum in the region of 330 nm) (Fig. 2). In this case, all three excited levels fall into the conduction band. Most likely, these levels do not mix with the levels of the allowed zone, but a potential barrier separates them from it. Due to such a barrier, electrons tunnel from these levels both into the conduction band and into back. The equality of these fluxes leads to the establishment of an equilibrium concentration of Cr³⁺ ions.

4. CONCLUSIONS

The conducted studies show that, in thin films of β -Ga₂O₃, which are pure and activated by Cr³⁺ ions, after heat treatment in air, the effect of photoconductivity is observed. Comparison of the photoconductivity spectra shows that the photoconductivity spectra in thin films of β -Ga₂O₃:Cr³⁺ have a more developed structure and, along with the band of intrinsic photoconductivity due to band-band transitions (in the region of about 245 nm), contain three broad bands due to electronic transitions, namely, U -, Y - and V -bands. In this case, all three excited levels fall into the conduction band.

REFERENCES

1. K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, No. 9: 092106 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2179373>
2. N. D. Cuong, Y. W. Park, and S. G. Yoon, *Sensors and Actuators B*, **140**, No. 1: 240 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.020>
3. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, No. 25: 4166 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.1330559>
4. J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, and E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, No. 10: 3787 (2008); <https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/10/3787>

- 307X/25/10/073**
- 5. Y. Tokida and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, No. 10R: 101102 (2013);
<https://doi.org/10.7567/JJAP.52.101102>
 - 6. P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, and J. F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B*, **146**: 252 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.060>
 - 7. T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, and T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, No. 6A: L524 (2000); <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.L524>
 - 8. M. Alonso-Orts, E. Nogales, J. M. San Juan, M. L. Ny, J. Piqueras, and B. Méndez, *Phys. Rev. Applied*, **9**, No. 6: 064004 (2018);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.064004>
 - 9. A. Luchechko, V. Vasyltsiv, L. Kostyk, O. V. Tsvetkova, and B. V. Pavlyk, *J. Phys. Stud.*, **23**, No. 3: 3301 (2019);
<https://doi.org/10.30970/jps.23.3301>
 - 10. C. Remple, L. M. Barmore, J. Jesenovec, J. S. McCloy, and M. D. McCluskey, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **41**, No. 2: 022702 (2023);
<https://doi.org/10.1116/6.0002340>
 - 11. V. M. Kalygina, A. N. Zarubin, V. A. Novikov, Yu. S. Petrova, O. P. Tolbanov, A. V. Tyazhev, S. Yu. Tsupiy, and T. M. Yaskevich, *Semiconductors*, **47**, No. 5: 612 (2013);
<https://doi.org/10.1134/S1063782613050126>
 - 12. Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and Sh. Nakagomi, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 3: 031912 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2432946>
 - 13. J. Hao and M. Cocivera, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, No. 5: 433 (2002);
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/5/304>
 - 14. Y. Wei, Y. Jinliang, W. Jiangyan, and Zh. Liying, *J. Semicond.*, **33**, No. 7: 073003 (2012); <https://doi.org/10.1088/1674-4926/33/7/073003>
 - 15. K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology. Sputtering of Compound Materials* (William Andrew, Inc.: 2004).
 - 16. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. J. Kukharskyy, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **15**, Iss. 2: 299 (2017); <https://doi.org/10.15407/nnn.15.02.0299>
 - 17. W. Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, Z. Hu, and J. D. Jorgensen, *J. Solid. State Chem.*, **136**, No. 1: 145 (1998);
<https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7804>
 - 18. V. I. Vasyltsiv, Ya. I. Rym, Ya. M. Zakharko, *phys. status solidi (b)*, **195**, No. 2: 653 (1996); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221950232>
 - 19. T. V. Blank and Yu. A. Gol'dberg, *Semiconductors*, **41**, No. 11: 1263 (2007);
<https://doi.org/10.1134/S1063782607110012>
 - 20. O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **80**, No. 5: 721 (2013); <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9832-2>
 - 21. T. Oishi, K. Harada, Yu. Koga, and M. Kasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, No. 3: 030305 (2016); <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.030305>
 - 22. Sh. Ohira, N. Suzuki, N. Arai, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, and T. Shishido, *Thin Solid Films*, **516**, No. 17: 5763 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.083>
 - 23. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. S. Zvizlo, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **17**, Iss. 3: 483 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.03.483>

24. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, D. M. Maksymchuk, F. O. Ivashchyshyn, D. Całus, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 321 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.321>
25. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0425-3>
26. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, B. O. Bordun, V. B. Lushchanets, *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, No. 5: 771 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10812-014-0004-9>
27. S. K. Sampath and J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, No. 3: 649 (1998); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x>
28. F. Litimein, D. Rached, R. Khenata, and H. Baltache, *J. Alloys Comp.*, **488**, No. 1: 148 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.092>
29. M. Michling and D. Schmeißer, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **34**: 012002 (2012); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/34/1/012002>
30. 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] (Moskva: Nauka: 1976) (in Russian).

PACS numbers: 42.70.Ln, 68.35.bm, 72.40.+w, 73.50.Pz, 78.20.Nv, 82.35.Cd

Photoconductive Materials for Ordered Nanoobjects Based on Templates

M. A. Zabolotnyy¹, M. Yu. Barabash^{2,4}, Ye. M. Boboshko^{2,4},
D. O. Grynkо², A. A. Kolesnichenko², R. V. Lytvyn^{2,3}, A. Yu. Sezonenko²,
T. V. Loskutova⁴, L. I. Aslamova¹, and N. V. Minitska⁴

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine,*

²*Technical Center, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrov'ska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

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

⁴*National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
37, Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

The purpose of this work is to study the properties of amorphous molecular semiconductors (AMSSs), which are used as templates for the development of ordered nanoobjects. Photosensitive AMSSs are carbazole-containing compounds for recording optical information in real time. They have high sensitivity and spatial resolution, and can work in automatic mode without an operator. It is important to improve the characteristics of AMSSs and modes of their application. When optimizing the composition of AMSSs, the most important problem is to find out the mechanisms of thermalization of carriers, the quantum yield in AMSSs under photoexcitation, and the electrophysical phenomena. The technique of thermally stimulated depolarization is used for the analysis of these processes. This technique makes it possible to study the kinetics of the electric charge formed due to the orientation of permanent dipoles or the charge trapped by such deep traps as structural defects, impurity centres, charges accumulated at the interphase boundaries in the film. The spectral sensitivity is measured for the samples comprised of thin layers of carbazole-containing materials, which were produced by pouring toluene solutions. As found out, the quantum yield of photogeneration is decreased at higher wavelengths of light. A model based on the assumption of the Newtoni-

an nature of the dependence of the rate of energy loss for a non-equilibrium electron is proposed. Within the framework of this model, the dependences of the length and time of thermalization on the frequency of the exciting light, the temperature of the AMSs, and the parameter determining the rate of loss of excess energy by a non-equilibrium carrier of electric charge are determined. As a result, a phenomenological model of the electrophotographic process is proposed, and the composition of the AMSs is optimized. A template with an area of $\approx 4 \text{ cm}^2$ and a spatial period of $\approx 3-1 \mu\text{m}$ is fabricated.

Метою даної роботи є дослідження властивостей аморфних молекулярних напівпровідників (АМН), яких використовують у якості темплатів для створення упорядкованих нанооб'єктів. Світлоочутливі АМН є карбазолвмісними середовищами для реєстрації оптичної інформації у реальному часі. Вони мають високу чутливість, просторову роздільчу здатність, можуть працювати в автоматичному режимі без оператора. Актуальним є поліпшення характеристик АМН і режимів використання їх. Для оптимізації складу АМН найважливішим є з'ясування механізмів термалізації носіїв, квантового виходу під час фотозбудження АМН і перебігу електрофізичних явищ. Для аналізу цих процесів був використаний метод термостимульованої деполяризації. Він уможливлює вивчити кінетику електричного заряду, створеного під час орієнтації постійних диполів, або заряду, який захоплюється глибокими пастками у вигляді структурних дефектів, домішкових центрів, зарядів, накопичених на межі різних фаз плівки. В роботі проведено вимірювання спектральної чутливості зразків із тонких шарів карбазолвмісних матеріалів, одержаних за допомогою поливу толуольних розчинів. Встановлено, що зі збільшенням довжини світлової хвилі відбувається зменшення величини квантового виходу фотогенерації. Модель заснована на припущеннях ньютонівського характеру залежності швидкості енергетичних втрат нерівноважним електроном. В рамках цього моделю одержано залежності довжини та часу термалізації від частоти збуджувального світла, температури АМН і параметра, що визначає швидкість втрати надлишкової енергії нерівноважним носієм електричного заряду. Отже, запропоновано феноменологічний модель електрофотографічного процесу й оптимізовано склад АМН, одержано темплат площею у $\approx 4 \text{ cm}^2$ з просторовим періодом у $\approx 3-1 \mu\text{m}$.

Key words: amorphous molecular semiconductors, photosensitivity, electrophysical properties, electric charge.

Ключові слова: аморфні молекулярні напівпровідники, фоточутливість, електрофізичні властивості, електричний заряд.

(Received 25 January, 2023)

1. INTRODUCTION

Amorphous molecular semiconductors (AMSSs) based on sensitized

photoconductive polymers have photoconductive properties in the visible and near-infrared wavelength ranges [1]. This is explained by the fact that the molecules of the sensitizer act not only as centres of light absorption, but also as centres (or their components) of photogeneration of charge carriers. These properties of AMSs make it possible to implement them in the development of microelectronic and information systems [1–4]. The AMSs based on poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK), poly-*N*-epoxypropyl carbazole (PEPK), poly-anthracene glycidyl ether (PAGE), poly(*N*-glycidyl carbazole) (PGK), carbazole-containing polyorganosiloxane (CCPO) are known and widely used. These AMSs are photosensitive due to the presence of carbazole cores, which have a large closed conjugated π -electron system, the regularity of their structure, and the close packing. As known [1, 2], the distance between the carbazole cores in various PVK (PEPK)–PGK–CPO structures gradually increases due to the increase in the number of atoms in the links of the main polymer chain, which connect neighbouring monomer links. The increase in the distance between the carbazole cores in the polymer chain leads to its higher flexibility and, at the same time, promotes the formation of charge transfer complexes (CTC). In the AMSs formed on the base of PGK and PAGE, the chain structure remains practically unchanged, and only the form of the donor dopant changes. The transition from carbazole donor cores to substituents with a longer bond system reduces the ionization energy of the donor and, therefore, leads to a wider spectral sensitivity of AMS.

The 2,4,7-trinitro (TNF) and 2,4,5,7-tetranitrofluorenone (TENF), 2,4,7-trinitro-9-dicyanomethylenefluorene-4-carboxylic acids, tetracyanoquinodimethane (TCNQ), 2, 7-dinitroundecylic acid ether, and the C₆₀ and C₇₀ fullerenes are used as sensitizers. The use of these AMSs allows synthesizing photosensitive materials that have spectral sensitivity in almost the entire range of visible light.

As known [1, 2], the photogeneration process in this type of AMSs includes several stages, and two main stages can be distinguished. The first one lasts approximation 10⁻¹¹–10⁻¹² s. At this stage, a neutral exciton-like state forms after absorption of a quantum of light, which transforms due to autoionization into an ion, *i.e.*, into a ‘hot’ pair of charge carriers. This ‘hot’ pair loses its excess energy due to inelastic interaction with neighbouring atoms, and is separated by the thermalization length r_τ during the thermalization time t_τ .

The thermalization process can be considered complete, when the excess energy of an unbalanced pair of charge carriers decreases to a value ΔW , at which the interaction with the environment becomes elastic [3]. The thermalization leads to the transition of a mobile charge carrier from the photogenerating centre to the carbazole

molecule of AMSs, which results in the formation of the electron–hole pair, that is, in thermal equilibrium with the environment.

Then the second stage starts. During this stage, the dissociation of the electron–hole pair occurs in the process of diffusion drift of charge carriers. This stage can be adequately described by the Onsager model [1, 2, 4], which takes into account the possibility of tunnelling. However, the Onsager model is not applicable to describing the first stage of the charge generation process in the AMSs, since it cannot be applied to describe thermodynamically non-equilibrium systems. The experimental studies of such a multistage process of photogeneration of electric charge carriers in the AMSs is rather difficult, as it is possible to measure only the consequence of all stages (for example, the quantum yield of photogeneration or luminescence). Theoretical research allows analysing each stage separately.

The aim of this work is to study the dependence of the thermalization length in carbazole-containing AMSs on the wavelength of the excitation light, and to develop and improve an adequate model of the process of thermalization of charge carriers during formation of ordered nanoobjects using templates.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

Free carriers of electric charge in AMSs form after a chain of separate elementary processes each of which affects the photogeneration. The results of all these separate elementary processes are experimentally recorded; each of these processes is determined by its own parameters (which are determined by the characteristics of the AMSs), and therefore they depend on the experimental conditions in different ways.

When studying the process of photogeneration of electric charge carriers in AMSs, the dependence of the quantum yield of photogeneration on the wavelength of the excitation light is of particular interest. This is explained by the fact that this dependence is mainly determined by thermalization, not by all processes that determine the photogeneration process.

The dependence of the quantum yield of photogeneration η in anthracene and pentacene, as well as in carbazole-containing compounds, was studied in [1, 2, 4–6]. It was shown there that the quantum yield of photogeneration of charge carriers increased at higher frequencies of absorbed light. According to the obtained experimental data on the photoprocesses in pentacene and the Onsager model describing the mechanism of electron-hole pair dissociation, it was concluded that the thermalization length of charge carriers increases with an increase in the frequency of the excitation light.

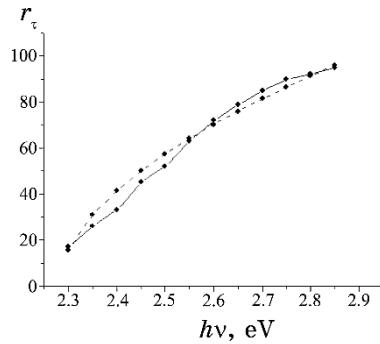


Fig. 1. Experimental [1] (solid) and theoretical (dashed) curves for the dependence of thermalization length in pentacene on the energy of excitation quantum.

This conclusion is illustrated in Fig. 1, which shows the experimental curve plotted according to the data of [1, 5].

It was shown in [1] that the spectral dependence of the quantum yield of photogeneration of charge carriers in polymer semiconductors near their light absorption edge could be described by the approximate relation:

$$\eta(\hbar\omega) \approx C(\hbar\omega - E_G^{ad})^n, \quad n \approx \frac{2}{5}, \quad (1)$$

where C is a function of temperature and electric field, and E_G^{ad} is the width of adiabatic energy gap.

It should be noted that there is no acceptable model that would substantiate Eq. (1).

Additional investigations into the dependence of the quantum yield of photogeneration of carriers, $\eta(\lambda)$, for a wider range of AMSs have been carried out. In these studies, samples with a thickness of 1.4–1.5 μm were used; the film was deposited on a glass substrate with electrically conductive SnO_2 sublayer by means of pouring toluene solution by standard method [7].

The surface of the sample was charged with positive ions in a corona discharge using the method of thermally stimulated depolarization of AMSs [8, 9] (Fig. 2). The surface potential was measured by the dynamic probe method. The spectral sensitivity S_λ was determined by the 20% drop in the potential of the AMSs free surface under 0.1 mW/cm^2 radiation. Prior to the measurements, the AMSs free surface had been charged to a potential of 190 V. The scheme of the experimental study of the kinetics of thermally stimulated relaxation of the surface potential of the template based on amorphous molecular semiconductors (AMSSs) is shown in Fig. 2, *a, b*.

Figure 3 shows the experimental results on the thermal relaxation of the potential on the AMSs surface, which was charged in darkness by a positive corona discharge (anode under a high poten-

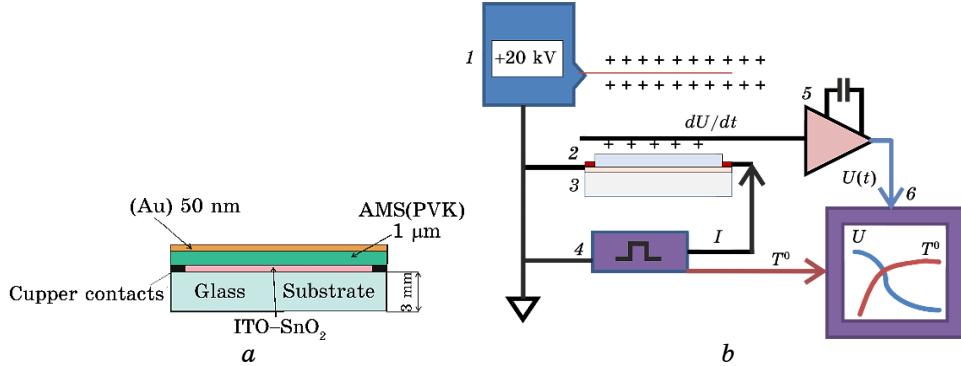


Fig. 2. Template structure and device for forming charge in AMSs bulk by thermally-stimulated depolarization: *a*—template structure; *b*—1 is the activator, $U_k = 20$ kV, charging time $t_{ch} = 3$ s, $d_{electrode} = 30$ μm , 2 is the probe for measuring the potential of AMSs free surface; 3 is the template structure (from bottom to top: glass substrate, conductive layer (ITO, $R = 10$ Ohm/square) with copper electrical contacts, AMSs layer), 4 is the unit for temperature measuring and AMSs heating with pulse current and $t_{pulse} \leq 100$ ms, where the resistance of ITO layer is used as the sensor of AMSs temperature, 5 is the integrator on the operational amplifier with integration constant $t = 10$ s, and 6 is a personal computer with analog-digital signal input-output devices.

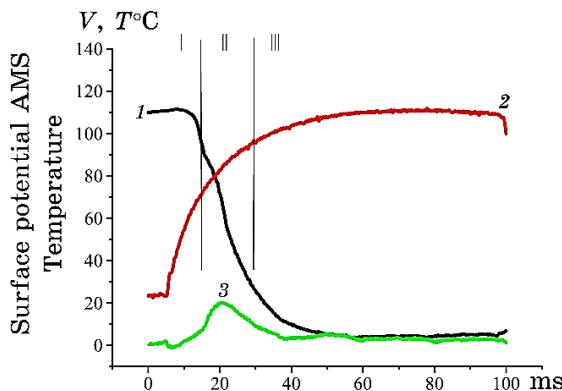


Fig. 3. Kinetics of relaxation of AMSs surface potential after charging the AMSs layer in corona discharge 1 (Fig. 2, activator): 1—thermal relaxation of AMSs surface potential; 2—temperature kinetics of AMSs layer; 3—thermal relaxation of surface potential of polarized AMSs layer.

tial, $\emptyset = 30 \mu\text{m}$). The corona discharge was accompanied by a purple glow (corona). In such a corona, primary electrons are released at the outer boundary of the ionizing zone because of the gas photoionization by photons generated inside the corona.

These electrons are accelerated in the anode field, collide with gas atoms and ions and excite them, generating electron avalanches by shock ionization. In the outer zone of the discharge, the current is carried by positive ions. The positive space charge formed by them moves towards the AMSs and settles on its surface. The surface charge field reached $120 \text{ V}/\mu\text{m}$.

At the initial stage of AMSs heating (up to $T = 65^\circ\text{C}$), some increase in the surface potential is observed. There is a sharp drop in the surface potential of AMSs at 65°C (T_{cr_1}), which ends at $T \approx 92^\circ\text{C}$ (T_{cr_2}). The AMSs layer absorbs light in the visible range of the spectrum. Therefore, the thermal relaxation of the surface potential of a pre-polarized AMSs film was investigated. The electric charge was applied on the AMSs film surface in a corona discharge in darkness at 20°C , and the AMSs was heated up to 65°C for 20 ms (curve 2 in Fig. 3); then, the AMSs film was cooled down to 20°C and irradiated with $5 \text{ W}/\text{cm}^2$ light with a wavelength of 470 nm for 20 s. The relaxation of additional charge in the irradiated AMSs occurred. Then, the AMSs film was heated up to $T = 109^\circ\text{C}$ for 100 ms (curve 3 in Fig. 3).

The increase in the AMSs surface potential upon heating (curve 3 in Fig. 3) indicates the relaxation of the negative charge that has been formed in the AMSs bulk due to the dipole polarization of the AMSs during the primary heating. The relaxation peak of the potential of negative charge in the AMSs bulk is at 82°C . An approximate estimate of the activation energy of the volume charge capture centres using formula $W = Ak_B T$ gives $W \approx 0.03 \text{ eV}$ ($A = 1$).

Thus, the thermal relaxation of the electric potential on the surface of carboxyl-containing polymers based on a AMSs film shows that the film structure changes within ≈ 15 ms in the temperature range of 65°C , and a negative charge forms on the traps in the AMSs bulk in the range of 65°C ($T_{cr_1} < T < 92^\circ\text{C}$ (T_{cr_2})) during ≈ 10 ms.

The peak of the relaxation of negative charge potential in the AMS volume is observed at 82°C . The produced template can be used repeatedly below 65°C without aromatic solvents for several years, provided it is stored in an airtight container.

A localized charge was formed in the nanocomposite film by the electrophotographic method [8, 9], when the sample was exposed to a hologram using the three-beam scheme. The registration of holograms on the nanocomposite film consisted of three main stages. The sample with the nanocomposite film was placed near the anode

of the corona device in an air atmosphere. Due to the deposition of ions on the film surface in darkness, a uniformly distributed positive surface charge was formed. The potential of the film surface was 120 V.

The intensity distribution in the exposing light field forms the topology of the template. The simplest light field in the form of a two-dimensional lattice is implemented by means of two interfering laser beams. The angle between the beams determines the phase shift and, therefore, the spatial frequency of the grating. It is possible to form a light field of a certain class of symmetry with a predetermined intensity distribution by changing the number of laser beams, their relative directions in space, and additional modulations of amplitude or phase transparencies. In our experiments, three laser beams directed on the substrate along the lateral surface of a 25° regular cone were used for the template exposure.

When a nanocomposite film is exposed to light in the electric field of a flat capacitor formed by an electrically conductive substrate and surface charge, the photogeneration of current carriers occurs and photoconductivity appears [8, 9]. The current density of photoconductivity is determined by the modulated intensity of the light field that exposes the film surface. Because of the flow of photocurrents, the potential of the film surface decreases accordingly. A non-uniform distribution of the surface charge is formed on the surface after the exposure is completed. The surface charge density is modulated by the exposing light field. The field of surface charges modulated in space can deform the surface of the film during its softening.

The time of the surface relief formation was < 0.1 s. The reproducibility of the characteristics was ensured by the automation of the hologram registration process using the control module [8, 9]. When photocurrents flow through the film, charge carriers can also be trapped by deep traps that leads to the formation of localized volume charge modulated by the exposing light field. The probability of carrier trapping is determined by the density and energy characteristics of deep traps, which, in our experiments, were formed, apparently, during the deposition of the nanocomposite by co-condensation in a vacuum. Therefore, it is possible to form not only a relief (relief template), but also trapped charge (electret template) in those locations where the film is irradiated. The density of the localized electric charge is modulated proportionally to the intensity of the light field in the exposing hologram and, therefore, has the same topology.

The absorption spectra of the samples were recorded using a C-26 spectrophotometer. The experimental results are illustrated by the data given in Table. It contains the results of the study of the spec-

TABLE. Spectral sensitivity, absorption coefficient, and quantum yield of photogeneration of electric charge carriers in AMSs at two radiation wavelengths. The I_d is the AMSs ionization potential, and E_a is the electron affinity energy of sensitizer [1].

PP	Sensitizer	$Sdv/v = 0.2 \text{ m}^2/\text{J}$		$k(\lambda), \%$		$\frac{S_{550}}{S_{700}} : \frac{\kappa(550)}{\kappa(700)}$	E_a eV	
		wt. %	$\lambda = 700 \text{ nm}$	$\lambda = 550 \text{ nm}$	$\lambda = 700 \text{ nm}$	$\lambda = 550 \text{ nm}$		
PVK $I_d = 7.6 \text{ eV}$	TNF	3.0	0.16	3.0	20	60	6	2.05
	TENF	5.0	1.2	8.0	40	75	3.4	2.35
	TNFDC	3.0	3.0	6.0	60	85	1.5	2.60
PEPK $I_d = 7.6 \text{ eV}$	TNF	3.0	0.15	5.0	10	70	5.2	2.05
	TENF	5.0	1.3	7.0	46	78	3.4	2.35
	UD-DDPA	4.0	3.0	8.0	55	70	2.1	2.45
	TENFDPCM	3.0	3.5	7.0	60	80	1.6	2.6
PAGE $I_d = 7.4 \text{ eV}$	TCHDN	1.0	1.0	1.2	65	85	1	2.7
	TNF	4.3	0.4	5.0	10	75	2	2.05
	TENF	4	1.0	5.2	60	80	4	2.35
	TENFDPCM	3.6	2.0	2.0	70	75	1	2.60
PGK $I_d = 7.1 \text{ eV}$	TCHDN	1.0	0.8	0.8	50	70	0.9	2.70
	TNF	4.0	1.1	2.3	27	31	2	2.05

tral dependences of S_λ on the potential decay rate 0.2 ($Sdv/v = 0.2$), the absorption coefficient of the sample $k(\lambda)$, the quantum yield of photogeneration of carriers $\eta(\lambda)$, and the electron affinity energy.

According to the data in Table, the dependence of the quantum yield of photogeneration on λ (or the energy of a quantum of light W_{ph}) increases at lower electron affinity energy of the sensitizer. This nature of the $\eta(\lambda)$ dependence can be qualitatively understood, taking into account that the initial energy of a hot electron W_e (neglecting the contribution of polarization effects) can be estimated as $W_{ph} - I_d + E_a + U$ (where U is the potential energy of the hot electron). In this case, the relative change in $\Delta W_e/W_e$ with a change in W_{ph} is determined by the ratio $\Delta W_{ph}/(W_{ph} - I_d + E_a + U)$, and this ra-

tio increases at lower E_a . It is worthwhile to note that, if this simplified analysis is correct, then, we should obtain for the C_{60} fullerene as acceptor (which has the characteristic value $E_a = 2.65$ eV) a composite, in which the quantum yield of photogeneration of charge carriers is almost independent on the light wavelength in the absorption range.

3. PHENOMENOLOGICAL MODEL OF THE THERMALIZATION PROCESS OF HOT CHARGE CARRIERS

The long-term studies of the processes of thermalization of photo-excited carriers of electric charges in AMSs [1, 2, 5, 6, 10, 11] (determination of the magnitude orders for time and length of thermalization, the ratios between the general properties of phonon spectra and t_τ and r_τ , the relationship between t_τ and the diffusion coefficient of charge carriers, etc.) have yield significant results. Nevertheless, the regularities of the thermalization process have not been clarified. This situation is mainly explained by the fact that this is a non-equilibrium process. This leads, for example, to the fact that a charge carrier during the thermalization cannot be characterized by such equilibrium parameters as diffusion coefficient or mobility. When developing thermalization models using quantum mechanical characteristics, one is faced with the difficulties of studying the relevant Hamiltonians and incomplete information about the values of the interaction cross sections.

We proposed a phenomenological model of the thermalization of hot charge carriers, which allows describing the dependence of the characteristics of this process on the wavelength of the exciting light and the environment temperature. The model is based on the assumption that the excess energy of a hot non-equilibrium charge carrier reduces due to its transition to neighbouring molecules with a rate that depends on the temperature difference between the hot electrons and the environment. It is assumed [1] that the thermalization process stops, when the energy of hot charge carriers decreases to the values, when the processes of inelastic interaction with the environment become impossible. This becomes possible when the temperature of the hot carriers exceeds the ambient temperature T_0 by a small amount of ΔT . It is also assumed that the potential energy of the interaction of a hot particle with the environment does not change during the thermalization process, and external fields are either absent or low, and therefore, do not affect the thermalization.

In this approach, the excess energy of a non-equilibrium charge carrier is determined by its kinetic energy or temperature. This allows determining the speed of movement of a non-equilibrium elec-

tron $v(t)$:

$$v(t) = \sqrt{\frac{3k_B T(t)}{m}}, \quad (2)$$

where k_B is the Boltzmann constant, and m is the mass of the non-equilibrium charge carrier.

According to the assumption that the charge carrier motion is rectilinear during thermalization, the thermalization length can be determined, using the following relation:

$$r_\tau = \int_0^{t_\tau} v(t) dt = \sqrt{\frac{3k_B}{m}} \int_0^{t_\tau} \sqrt{T(t)} dt. \quad (3)$$

The process of loss of excess energy by a non-equilibrium electron is determined by its interaction with phonons. The phonon spectrum is determined by the AMSs structure and has not been sufficiently studied. In such cases, it may be helpful to use the phenomenological models [7, 10], which allow explaining the dependences observed in the experiment and to obtain information about the microprocesses occurring in the AMSs.

Let us assume that the thermal transition process is Newtonian, that is, the thermal transition coefficient is proportional to the temperature difference $T(\tilde{t}) - T_0$. Then, the temperature kinetics of a non-equilibrium charge carrier is described by the following equation:

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{2\chi}{3k_B} (T(t) - T_0), \quad (4)$$

where χ is a parameter that determines the rate of excess energy loss by a non-equilibrium hot electron. The value of χ should usually depend on both the shape of the phonon spectrum and the characteristics of the interaction of the non-equilibrium electron with the sample molecules. However, it should be considered as a constant in further analysis.

As an initial condition, it is assumed that $T(0)$ is determined by the energy $\hbar\omega$ of the absorbed light quantum and the work A , which is necessary to create an excited state. The parameter A should depend on the values of I_d , E_a , and the energies of polarization transformations:

$$T(0) = \frac{2}{3k_B} (\hbar\omega - A). \quad (5)$$

Note that the relation (4) is a partial case of a more general ex-

pression

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\alpha(T(t) - T(0))^n, \quad (5a)$$

where the parameter n is determined by the phonon spectrum, and the dimensional coefficient α determines the intensity of heat flow.

The solution of Eq. (4) under condition (5) has the following form:

$$T(t) = T_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{2\chi}{3k_B} t \right) \right) + \frac{2}{3k_B} (\hbar\omega - A) \exp \left(-\frac{2\chi}{3k_B} t \right). \quad (6)$$

Using equation (6) and the following condition,

$$T(t_\tau) = T_0 + \Delta T, \quad (7)$$

we get an expression for the thermalization time t_τ :

$$t_\tau = \frac{3k_B}{2\chi} \ln \left[\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{2(\hbar\omega - A)}{3k_B} - T_0 \right) \right]. \quad (8)$$

According (3) and (8), the radius of thermalization is

$$r_\tau = \sqrt{\frac{2}{m} (\hbar\omega - A)} \frac{3k_B}{\chi} \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2}{3k_B} (\hbar\omega - A) - T_0}} \right]. \quad (9)$$

Expressions (8) and (9) allow finding the relationship between t_τ and r_τ regardless of the unknown parameter χ :

$$r_\tau = \frac{2\sqrt{\frac{2}{m} (\hbar\omega - A)}}{\ln \left(\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{2(\hbar\omega - A)}{3k_B} - T_0 \right) \right)} \left[1 - \sqrt{\frac{\Delta T}{\frac{2}{3k_B} (\hbar\omega - A) - T_0}} \right] t_\tau. \quad (10)$$

4. DISCUSSION

When analysing the obtained results (formulas (8), (9), and (10)), it is necessary to take into account that the length of thermalization is not directly measured in the experiment. The r_τ -value can be determined using the information about the quantum yield of photo-generation η using the model describing the process of hole-

electron pair dissociation. Thus, when applying the traditional Onsager model, the information about r_τ can be obtained from the data [5, 8, 12], using the following relation:

$$\eta(\hbar\omega) = \frac{\Phi_0}{2\gamma\langle r_\tau \rangle} \exp\left(-\frac{r_c}{\langle r_\tau \rangle}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\langle r_c \rangle / \langle r_\tau \rangle)^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \exp(-2\gamma\langle r_\tau \rangle) \sum_{k=0}^{m+n} \frac{(2\gamma\langle r_\tau \rangle)^k}{k!} \right], \quad (11)$$

where Φ_0 is the quantum yield of the primary autoionization process, and r_c and γ are

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}, \quad \gamma = \frac{eE}{2k_B T}, \quad (12)$$

where ϵ is the dielectric constant of the medium, ϵ_0 is the vacuum permittivity, and E is the external electric field.

Analytical analysis of the dependence of r_τ as a function of $\eta(\hbar\omega)$ resulting from relation (11) is complicated [5]. Numerical analysis shows that, all other conditions being equal (temperature, electric field), a higher value of the quantum yield is provided by a larger initial distance between the pair charges. This means that the experimental increase in the photogeneration quantum yield at higher frequencies of the absorbed light indicates an increase in the thermalization length of the electric charge carriers.

According to formula (9), r_τ increases at higher $\hbar\omega$ (or lower λ); this is in good agreement with the obtained data summarized in Table 1 and the results of [1, 6]. A comparison of expression (9) with experimental data obtained for pentacene in [1] is shown in Fig. 1. The good correlation between the theoretical and experimental curves confirms the adequacy of the proposed model for the thermalization process. Note that the dependence $r_\tau(\lambda)$ also agrees with the results of the model, which assumes the loss of excess energy of the non-equilibrium charge carriers due to the collisions with surrounding molecules [3, 13]. It also follows from expression (9) that the length of thermalization increases with a decrease in the ambient temperature, which has been observed experimentally [2, 5].

Thus, the proposed model of the thermalization of charge carriers qualitatively explains the spectral and temperature dependences of the thermalization length and the quantum yield of photogeneration of electric charge carriers, and determines the ratio between r_τ and t_τ , which is in accordance with experimental results.

5. CONCLUSIONS

The experimental studies of quantum yield of photogeneration of

electric charge carriers in PVK, PEPK, PAGE, PGK sensitized with electron acceptors (TNF, TENF, Ud-DDPA, TENFDCM, and TCHDN) indicate a significant dependence of the quantum yield of photogeneration on the wavelength of the excitation light.

A phenomenological model of the process of thermalization of charge carriers in organic molecular semiconductors is proposed. The model has an exponential parameter, which specifies the dependence of the rate of ‘heat flow of a hot charge carrier’ on the temperature difference between the hot charge carrier and the environment, as well as the proportionality coefficient, which determines the heat flow by the temperature difference. The main suggestions of the model are the assumptions that the thermalization process is complete, when the excess energy of an unbalanced pair of charge carriers decreases to such a value that their interaction with the environment becomes elastic, and the rate of excess energy loss by hot charge carriers is proportional to the temperature difference between non-equilibrium charge carriers and the environment.

When using the Onsager model (or its modifications), the given model of thermalization makes it possible to qualitatively explain the spectral and temperature dependences of the quantum yield of charge carrier photogeneration.

A light-controlled template is developed, which consists of a transparent substrate ($d = 3$ mm, 40×40 mm), an amorphous molecular semiconductor (AMS, $d = 1$ μm), and a gold metal film ($d < 100$ nm). The mechanisms of its formation by means of electrophotographic process are determined. It is shown that the light field and electric charge that is formed in the AMSs bulk determine the relief and field topologies of the template. The maximum spatial capacity of the template is determined by the volume charge in the AMSs and is approximately 30 nm.

REFERENCES

1. E. L. Aleksandrova, *Physica i Tekhnika Poluprovodnikov*, **38**, No. 10: 1153 (2004) (in Russian).
2. M. V. Kuryk, E. A. Silinsh, and V. Chapek, *Ehlektronnyye Sostoyaniya Organicheskikh Molekulyarnykh Kristallov* (Riga: Zinatne: 1988) (in Russian).
3. Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, and E. Kobus, and N. Sokolov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **5**, Iss. 2: 651 (2007).
4. M. A. Zabolotnyy, A. G. Zagorodniy, and N. P. Borolina, *Fisika Tverdogo Tela*, **33**, No. 8: 2345 (1991) (in Russian).
5. E. A. Silinsh, V. A. Kolesnikov, I. Ya. Muzikante, D. R. Balode, and A. K. Gailis, *Izvestiya Akademii Nauk Latvийskoy SSR. Seriya Fizicheskikh i Tekhnicheskikh Nauk*, **5**: 14 (1981) (in Russian).

6. E. L. Alexandrova, *Proc. Conf. ‘Silverlos and Unusual Photographic Processes’*, **1**, No. 1: 95 (1984).
7. N. A. Dividenko, M. A. Zabolotnyy, and A. A. Ishchenko, *Khimiya Vysokikh Energiy*, **38**, No. 1: 23 (2004) (in Russian).
8. G. G. Vlaykov, M. A. Zabolotnyy, D. O. Gryn’ko, M. Yu. Barabash, and L. Yu. Kunyts’ka, *Template Guided Nanostructure Synthesis* (Kyiv.: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine: 2010).
9. M. Yu. Barabash, D. O. Grynko, S. O. Sperkach, O. I. Khovavko, A. V. Minitskyi, I. Yu. Trosnikova, and E. V. Strativnov, and D. S. Filonenko, *Directed Self-Organization of Nanostructures* (Vinnytsia: ‘Tvory’ Publishing House: 2021).
10. A. I. Nazarov and V. V. Sergeev, *Zhurnal Tekhicheskoy Fiziki*, **67**, No. 6: 127 (1997) (in Russian).
11. H. Sano and A. Mozumder, *J. Chem. Phys.*, **66**, No. 2: 689 (1977); <https://doi.org/10.1063/1.433943>
12. M. Poup and Ch. E. Swenberg, *Ehlektronnyye Protsessy v Organicheskikh Kristallakh* [Electron Processes in Organic Crystals]. Vol. 2 (Moskva: Mir: 1985) (Russian translation).
13. Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotny, and N. I. Sokolov, *Semiconductors: Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **2**, No. 4: 51 (1999).

PACS numbers: 51.50.+v, 52.80.-s, 52.80.Mg, 52.80.Tn, 52.90.+z, 79.60.Jv, 81.40.Wx

Умови синтези наноструктур оксиду Цинку з продуктів деструкції перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку в кисні під опромінюванням підкладинки ультрафаолетовим випроміненням

О. К. Шуаібов, О. Й. Міня, Р. В. Грицак, А. О. Малініна,
О. М. Малінін, З. Т. Гомокі, М. І. Ватрала, В. В. Суран

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
пл. Народна, 3,
88000 Ужгород, Україна*

Наведено характеристики та параметри плазми перенапруженого наносекундного розряду, який запалювався між електродами з цинку в кисні ($p = 13,3$ і $101,3$ кПа). Пари Цинку вносилися у розряд за рахунок мікровибухів природних неоднорідностей на поверхнях цинкових електродів у сильному електричному полі. Це створює передумови для синтезу тонких наноструктурованих плівок оксиду Цинку, які можуть бути осаджені на твердій діелектричній підкладинці, встановленій біля системи електродів. Представлено результати дослідження оптичних характеристик перенапруженого наносекундного розряду із величиною розрядного проміжку $d = 2$ мм. Ідентифікація спектрів випромінення плазми дала змогу встановити основні збуджені продукти плазми, які формують спектр УФ-випромінення плазми та виступають одночасно імпульсним джерелом кластерів і малих наночастинок оксиду Цинку. Методом числового моделювання параметрів плазми розряду на парах Цинку та кисню, яке ґрунтуються на розв'язку Больцманнового кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями, розраховано параметри плазми: T_e (температуру), N_e (густину електронів), питомі втрати потужності розряду на основні електронні процеси та константи швидкості електронних реакцій в залежності від величини відношення E/N (де E — напруженість електричного поля, N — повна концентрація частинок розряду).

The characteristics and parameters of the plasma of the overstressed nanosecond discharge, which was ignited between the electrodes of zinc in oxygen ($p = 13.3$ and 101.3 kPa), are presented. Zinc vapours were introduced into the discharge due to microexplosions of natural inhomogeneities on the surfaces of zinc electrodes in a strong electric field. This creates the preconditions for the synthesis of nanostructured thin zinc oxide

films, which can be deposited on a solid dielectric substrate installed near the electrode system. The results of the study of the optical characteristics of the overstressed nanosecond discharge at the value of the discharge interval $d = 2$ mm are presented. Identification of plasma radiation spectra allows establishing the main excited plasma products, which form the spectrum of UV radiation of plasma and act simultaneously as a pulsed source of clusters and small particles of zinc oxide. The method of numerical modelling of plasma parameters of the zinc and oxygen vapour discharge, which is based on the solution of the Boltzmann kinetic equation for the electron-energy distribution function, is used to calculate the plasma parameters (T_e —temperature, N_e —electron density, rate constants of electronic reactions) depending on the value of the E/N ratio (where E —electric field strength, N —total concentration of discharge particles).

Ключові слова: перенапруженний наносекундний розряд, оксид Цинку, кисень, тонкі плівки, УФ-випромінення, параметри плазми.

Key words: overvoltage nanosecond discharge, zinc oxide, oxygen, thin films, UV radiation, plasma parameters.

(*Отримано 30 травня 2022 р.*)

1. ВСТУП

Оксид цинку — це прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони близько 3,37 еВ та енергією зв'язку екситону ≈ 60 мeВ). Він є перспективним для використання як матеріал для виготовлення прозорих контактів і деяких інших важливих застосувань [1–3], фотоприймачів [4], світлодіод [5]. Зокрема, в [2] було встановлено придатність наноструктурованих тонких плівок оксиду Цинку для захисту від земної ультрафіолетової частини сонячного спектру, одержаних хемічним методом на недорогих гнучких підкладинках, а у праці [3] наведено результати дослідження наночастинок оксиду Цинку, активованих гамма випроміненням, які показали, що в структурі ZnO відсутні істотні зміни, і вони можуть бути використані для лікування раку.

Крім хемічних методів синтези наноструктурованих тонких плівок оксиду Цинку, достатньо широко використовуються і різні фізичні методи одержання таких матеріалів. Так, у [6] тонкі плівки ZnO:Al осаджувалися на тверді підкладинки методом пошарового осадження у високочастотному магнетроні; у праці [7] наведено результати дослідження будови, морфології та люмінесценції наноструктур ZnO, які були синтезовані методами електротермічного й електророзрядного розпорошення у газах і рідинах; в значній кількості випадків використовують метод імпульсного лазерного осадження [8]. За останній час значно підсилився інтерес і до одновимірних наноструктур оксиду Цинку (нанострижні,

нанодроти), оскільки в них проявляються розмірні квантові ефекти; вони мають високу поверхневу площину, що важливо для реалізації великої абсорбційної здатності матеріялу, а також вони перспективні для розробки лазерів [9].

Менш дослідженім на даний час є спосіб синтези наноструктур ваних тонких плівок оксиду Цинку, коли осадження їх відбувається з продуктів розпорошення цинкових електродів в імпульсному розряді атмосферного тиску та продуктів дисоціації буферного газу (переважно повітря) [10]. Утворення пари матеріялу електрод відбувається за невеликої середньої температури розрядного пристрою ($T \leq 100^{\circ}\text{C}$) за рахунок мікровибухів природних неоднорідностей електроду у сильному електричному полі (ектонний механізм) [11]. Синтеза плівки за цих умов відбувається за автоматичного асистування УФ-випроміненням плазми імпульсного розряду [12]. Близький спосіб синтези з використанням для УФ-підсвічування підкладинки з плівкою в процесі її осадження окремої ртутної лампи був застосований у [13] під час синтези наноструктур оксиду Цинку у вигляді набору наностовпчиків, що уможливило зменшити опір плівкових наноструктур відносно тих, які були осаджені без асистування УФ-променями.

Експериментальні результати та характеристики наноструктур ваних плівок оксиду Цинку в повітрі атмосферного тиску та суміші повітря з парою води наведено в [14–16]. Результати дослідження емісійних характеристик плазми перенапруженого наносекундного розряду в кисні (за тиску $p = 13,3$ кПа) наведено в [17]. Розрахунки параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду в сумішах пари Цинку з повітрям або киснем, який би був проведений для типового робочого режиму синтези плівкових наноструктур оксиду Цинку, на даний час відсутні. В [18] наведено результати дослідження впливу довжини іскрового проміжку ($d = 1\text{--}20$ мм) на внесення енергії у розрядний канал, одержані шляхом чисельного моделювання процесу розвитку іскрового розряду в азоті атмосферного тиску за різних параметрів RLC -кола. Встановлено, що збільшення довжини проміжку збільшує опір іскри; у розрядному колі із накопиченою енергією понад десятки джоулів спостерігається лінійна залежність між довжиною проміжку й енергією, що виділяється у ньому, а із накопиченням енергії до одного джоуля ця залежність стає нелінійною.

Для оптимізації синтези плівкових наноструктур на основі оксиду Цинку важливо провести оптимізацію роботи подібного газорозрядного реактора з використанням не лише повітря атмосферного тиску, але і в кисні за різних його тисків. Дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку в кисні атмосферного тиску та числове моделювання параметрів плазми в газопарових сумішах «кисень–

Цинк» для умов, близьких до реалізованих в експерименті, раніше не проводилися.

В даній статті наведено результати дослідження емісійних характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку в кисні; в результаті розпорошення цинкових електрород і деструкції молекул Оксигену в плазмі такі розряди виступають джерелом як УФ-випромінення, так і потоку кластерів і наночастинок оксиду Цинку, які можуть бути осаджені на тверду підкладинку, встановлену біля системи електрод, що є перспективним для синтезу плівок оксиду Цинку в полі УФ-випромінення; також наведено параметри плазми розряду, одержані в результаті числового моделювання транспортних параметрів плазми, питомих втрат енергії розряду на основні електронні процеси та констант швидкості електронних процесів у розряді в газопаровій суміші «кисень–Цинк» шляхом розв’язання Больцманнова кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями.

2. ТЕХНІКА І УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Перенапружений наносекундний розряд запалювався між циліндричними електродами з цинку, яких було встановлено у діелектричній камері. Блок-схему експериментального пристрою та системи для осадження тонких плівок з плазми розряду наведено в [16]. Віддаль між електродами складала 2 мм. Розрядна камера відкачувалася форвакуумною помпою до залишкового тиску у 10 Па, а після в камеру напускали кисень. Діаметер циліндричних електрод дорівнював 5 мм; радіус закруглення їхньої робочої торцевої поверхні для обох електрод дорівнював 3 мм.

Запалювання перенапруженого наносекундного розряду в кисні відбувалося за допомогою високовольтного модулятора біполлярних імпульсів напруги із загальною тривалістю імпульсів напруги у 50–150 нс за амплітуди додатніх і від’ємних складових у ± 20 –40 кВ. Частота повторення імпульсів напруги — 100 Гц. Для реєстрації спектрів випромінення плазми використовувався монохроматор МДР-2 та фотопомножувач (ФЭУ-106). Сигнал з фотопомножувача надходив на підсилювач і фіксувався з використанням амплітудно-цифрового перетворювача в автоматизованій системі вимірювання спектрів на дисплеї персонального комп’ютера. Випромінення розряду досліджувалося у спектральній області 200–650 нм.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНАПРУЖЕНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ

За тисків кисню в діапазоні від 13,3 до 101,3 кПа наносекундний

розряд був однорідним, що завдячує передйонізації газового середовища від супутнього рентгенівського випромінення та від пучка електронів-втікачів [19]. Режим «точкового розряду» досягався лише за частот повторення імпульсів напруги в діапазоні $f = 40\text{--}150$ Гц, а із збільшенням частоти до 1000 Гц об'єм плазми газорозрядного випромінювача зростав до 100 мм³.

Характерні осцилограми імпульсів напруги та струму для перенапруженіх наносекундних розрядів між електродами в кисні атмосферного тиску були близькими до аналогічного розряду в повітрі між електродами з цинку або міді [14–16]. Осцилограми напруги та струму були у формі згасаючих у часі осциляцій три-валістю близько 7–10 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора з опором навантаження. Осциляції електричних характеристик найбільше проявлялися на осцилограмах напруги, оскільки осцилограми розрядного струму були в значній мірі проінтегровані за часом внаслідок великої сталої часу поясу за Роговським. Максимальна величина спаду напруги на розрядному проміжку складала 30–50 кВ, враховуючи додатню та від'ємну амплітуди напруги. Максимальна амплітуда струму сягала 350 А. Найбільша величина імпульсної потужності розряду досягалася в перші 100–120 нс з моменту його запалювання та сягала 4–5 МВт. Максимальна енергія окремого електричного імпульсу складала 100 мДж.

На рисунку 1 наведено ультрафіолетову частину спектру випромінення перенапруженого поперечного розряду, яка є основною у випроміненні між електродами з цинку за тиску кисню у 101,3 кПа, а повний спектр випромінення такого розряду та результати його ідентифікації за тиску кисню у 13,3 кПа ($d = 2$ мм)

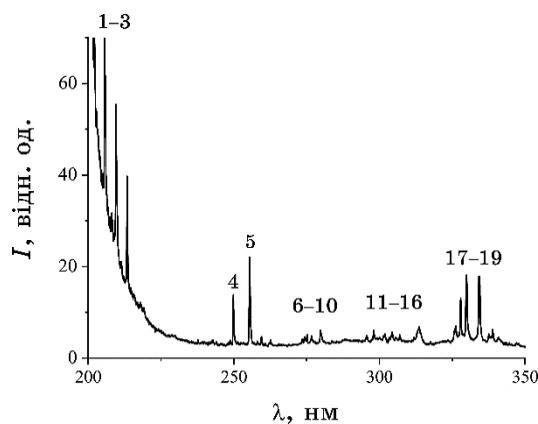


Рис. 1. Спектр випромінення перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку за тиску кисню у 101,3 кПа.¹

наведено у [17]. Спектри за атмосферного тиску та $p = 13,3$ кПа подібні і відрізнялися лише інтенсивностями спектральних ліній.

Результати ідентифікації спектру випромінення, наведено на рис. 1, наведено у табл. Задля ідентифікації окремих спектральних ліній і смуг у спектрах випромінення розряду використовувалися довідники [20, 21].

В спектральному інтервалі 206–280 нм випромінення перенапруженого наносекундного розряду на основі газопарової суміші «кисень–Цинк» реєструвалися переважно спектральні лінії Цинку (Zn I, Zn II). Із йонних ліній Цинку виділялися за інтенсивністю: 206,20, 2209,99 нм Zn II, а з атомових спектральних ліній — 213,85 нм Zn I. Подібний розподіл інтенсивності випромінення плазми парів Цинку спостерігався в газорозрядній лампі [22].

В спектрах випромінення плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку (із $d = 1$ мм) у повітрі з малою домішкою парів води за тиску суміші у 103,3 кПа основними в УФ-діапазоні спектру були йонні лінії: 202,6, 206,2 нм Zn II, а в другій групі лінії атома Цинку — 250,2, 255,8 нм Zn I [15], що не корелює із відповідними результатами для розряду в кисні (рис. 2. і табл.). Це може бути спричинено зміною роду бу-

ТАБЛИЦЯ. Результати розшифрування спектрів випромінення перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку за тисків кисню у 13,3 і 101,3 кПа²

N _е	$\lambda_{\text{табл.}}$, нм	$I_{\text{експ.}}$, відн. од. $p(O_2) = 13,3$ кПа	$I_{\text{експ.}}$, відн. од. $p(O_2) = 101,3$ кПа	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$, еВ	$E_{\text{верх.}}$, еВ	Терм _{нижн.}	Терм _{верх.}
1	206,20	34,23	72,52	Zn II	0	6,01	$3d^{10}4s^2S_{1/2}$	$3d^{10}4p^2P^0_{1/2}$
2	209,99	35,78	55,72	Zn II	6,11	12,02	$3d^{10}4p^2P^0_{3/2}$	$3d^{10}4d^2D_{5/2}$
3	213,85	23,93	39,54	Zn I	0	5,79	$3d^{10}4s^21S_0$	$3d^{10}4s4p^2P^0_1$
4	250,19	10,57	14,38	Zn I	6,01	10,96	$3d^{10}4p^2P^0_{1/2}$	$3d^{10}5s^2S_{1/2}$
5	255,79	18,40	22,59	Zn II	6,11	10,96	$3d^{10}4p^2P^0_{3/2}$	$3d^{10}5s^2S_{1/2}$
6	258,24	2,47	5,22	Zn I	4,02	8,82	$3d^{10}4s4p^3P^0_1$	$3d^{10}4s6d^3D_2$
7	267,05	0,81	3,33	Zn I	4,00	8,64	$3d^{10}4s4p^3P^0_0$	$3d^{10}4s7s^3S_1$
8	273,32	1,36	4,19	O II	25,28	29,82	$2s^22p^2(^3P)3p^2S_{1/2}$	$2s^22p^2(^3P)4s^2P_{3/2}$
9	277,09	2,4	4,54	Zn I	4,02	8,50	$3d^{10}4s4p^3P^0_1$	$3d^{10}4s5d^3D_1$
10	280,08	3,4	6,46	Zn I	4,07	8,50	$3d^{10}4s4p^3P^0_2$	$3d^{10}4s5d^3D_3$

Продовження ТАБЛИЦІ.

N _б	$\lambda_{\text{табл.}}, \text{ нм}$	$I_{\text{експл.}}, \text{ відн. од.}$ $p(\text{O}_2) = 13,3 \text{ кПа}$	$I_{\text{експл.}}, \text{ відн. од.}$ $p(\text{O}_2) = 101,3 \text{ кПа}$	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}, \text{ еВ}$	$E_{\text{верх.}}, \text{ еВ}$	Терм _{нижн.}	Терм _{верх.}
11	298,04	3,31	6,13	O II	28,82	32,98	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 P_{5/2}$	$2s^2 2p^2(3P) 5f$ $F^2[4]_7^{0/2}$
12	302,01	2,26	5,33	O II	28,83	32,93	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 P_{3/2}$	$2s^2 2p^2(3P) 5f$ $D^2[3]_5^{0/2}$
13	304,71	2,82	5,67	O II	28,88	32,95	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^2 F_{7/2}$	$2s^2 2p^2(^3P) 5f$ $D^2[2]_{5/2}$
14	307,206	1,42	5,22	Zn I	4,07	8,11	$3d^{10} 4s 4p^3 P_2^0$	$3d^{10} 4s 6s^3 S_1$
15	313,60	4,71	7,36	N ₂	Друга додатня система	$C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$ (2;1)		
16	327,75	5,62	13,49	O II	25,83	29,61	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^4 P_{3/2}^0$	$2s^2 2p^2(^3P) 4s^4 P_{5/2}$
17	329,49	12,89	18,12	O II	25,83	29,59	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^4 P_{3/2}^0$	$2s^2 2p^2(^3P) 4s^4 P_{3/2}$
18	334,50	15,89	18,01	Zn I	4,07	7,78	$3d^{10} 4s 4p^3 P_2^0$	$3d^{10} 4s 4d^3 D_3$
19	339,02	3,57	6,13	O II	25,28	28,94	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^2 S_{1/2}^0$	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^2 P_{3/2}^0$

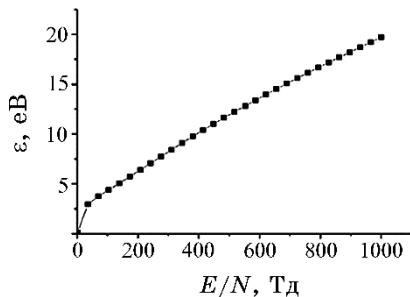


Рис. 2. Залежність середньої енергії електронів у плазмі розряду на суміші Zn:O₂ = 100:101300 Па від зведененої напруженості електричного поля за загального тиску робочої суміші у 101400 Па.³

ферного газу, а також умовами формування ектонаів за цих умов.

В спектральній області 300–500 нм основним джерелом випромінення плазми були йони Оксигену. Найбільш інтенсивними спектральними лініями однозарядного йона Оксигену були лінії: 407,58, 411,92, 433,68, 441,48, 464,18, 464,91 і 470,53 нм O II. Енергії верхніх енергетичних станів у цих йонах Оксигену сяга-

ли 25–29 еВ, що вказує на високу температуру електронів у перенапруженому наносекундному розряді.

Порівняння співвідношення ефективних перерізів спектральних ліній атома Цинку: $\lambda = 258,24$ і $267,05$ нм, взятих з [23], з даними експерименту для обох газопарових сумішей «кисень–Цинк» показало, що відношення перерізів прямого електронного збудження цих ліній за енергії електронів $E = 30$ еВ не відповідало відношенню інтенсивності цих спектральних ліній, одержаних в експерименті. З цього випливає, що прямий електронний удар в даному експерименті не є основним механізмом заселення верхніх енергетичних рівнів для спектральних ліній атома Цинку. Тому найбільш ймовірні механізми утворення збуджених атомів Цинку, йонів Цинку та Оксигену в перенапруженому наносекундному розряді зумовлені процесами збудження їх та йонізації електронами з метастабільних рівнів, з основного стану відповідного йона та процесами діелектронної рекомбінації [16].

3. ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ

Параметри плазми газового розряду в газопаровій суміші Цинку з киснем із співвідношення компонент 100 Па–101,3 кПа визначалися внаслідок числового моделювання як повні інтеграли функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ) в розряді. ФРЕЕ знаходилися через числове розв’язання Больцманнова кінетично-го рівняння в двочленному наближенні. Розрахунки ФРЕЕ проводилися з використанням програми авторів [24]. На основі розрахованих ФРЕЕ були визначені середні енергії електронів розряду, рухливість електронів, температури електронів, питомі втрати потужності електричного розряду на непружні та пружні електронні процеси, розсіяння електронів на атомах Цинку, молекулах кисню в залежності від величини зведеного електричного поля (відношення напруженості електричного поля (E) до повної концентрації суміші парів Цинку та кисню (N)). Діапазон зміни величини параметра $E/N = 1\text{--}1000$ Тд ($1 \cdot 10^{-21}\text{--}1 \cdot 10^{-18}$ В·м²). Він включав також величини параметра E/N , які були реалізовані в експерименті. В інтегралі зіткнень електронів з атомами та молекулами були враховані наступні процеси: пружне розсіяння електронів на атомах Цинку і молекулах Оксигену, збудження енергетичних рівнів атома Цинку (з енергіями порогу у 3,89, 4,00, 4,60, 5,02, 5,64, 8,55, 8,82, 9,00, 9,10, 9,40, 10,61, 17,00, 17,61, 23,55 еВ), йонізація атома Цинку (енергія порогу — 9,40 еВ), збудження енергетичних рівнів молекули Оксигену: коливних (енергії порогу: 0,190, 0,380, 0,570, 0,750 еВ), електронних (енергії порогу: 0,977, 1,627, 4,500, 6,000, 8,400, 9,970 еВ), дисоціативного прилипання електрона (енергія порогу — 4,40

еВ), йонізації (енергія порогу — 12,06 еВ). Ефективні перерізи збудження й іонізації атомів Цинку електронами взято з праць [25, 26].

Середня енергія електронів розряду лінійно збільшувалася від 0,1075 до 2,935 еВ із збільшенням величини параметра E/N в діапазоні 1–35,45 Тд (рис. 2). За подальшого зростання величини параметра до 1000 Тд також спостерігалося лінійне збільшення середньої енергії електронів, проте з меншою швидкістю зростання. Для діапазону зведеності електричного поля 300 Тд і 510 Тд, за якого були проведені експериментальні дослідження електричних і оптических характеристик розряду, середні енергії електронів мали значення у 8,431 і 12,22 еВ відповідно. А їхні найбільші енергії сягали величин у 98,68 і 156,4 еВ відповідно. Температура електронів складала: 97799,6 К і 141752 К, а швидкості дрейфу електронів — $3,5 \cdot 10^5$ м/с та $6,2 \cdot 10^6$ м/с за значень параметра E/N 300 Тд і 510 Тд відповідно. Значення концентрації електронів за цих параметрів були наступними: $1,18 \cdot 10^{20}$ м⁻³ і $0.77 \cdot 10^{20}$ м⁻³ для густини струму у $6,63 \cdot 10^6$ А/м² і $7,65 \cdot 10^6$ А/м² на поверхні електроди джерела випромінення ($0,196 \cdot 10^{-4}$ м²).

На рисунку 3 представлено результати числового моделювання залежності найбільших за значенням констант швидкості зіткнень електрона з атомом Цинку та молекулою Оксигену від величини параметра E/N у розряді на суміші пари Цинку та кисню

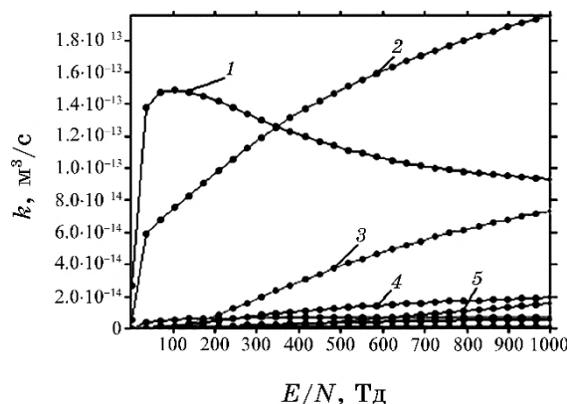


Рис. 3. Залежності констант швидкості зіткнень електронів з атомами Цинку і молекулами Оксигену від величини параметра E/N в розряді на суміші $Zn-O_2 = 100:101300$ Па із загальним тиском у 101400 Па: 1 — пружне розсіяння на атомі Цинку; 2 — пружне розсіяння на молекулі Оксигену, 3 — іонізація атома Цинку (енергія порогу — 9,4 еВ); 4 — збудження стану молекули Оксигену (енергія порогу — 8,4 еВ); 5 — іонізація молекул Оксигену (енергія порогу — 12,06 еВ).⁴

за співвідношення парціальних тисків складових парогазової суміші 100:101300 Па із її загальним тиском $p = 101400$ Па. Дані константи електронних швидкостей характеризувалися високими абсолютночними величинами, які знаходилися в діапазоні $k \approx 1,9 \cdot 10^{-13} - 1,6 \cdot 10^{-20}$ м³/с, що, в першу чергу, зумовлено значними величинами абсолютночних ефективних перерізів відповідних електронних процесів. У діапазоні зведені напруженостей електричного поля 300–510 Тд, за якого були проведенні експериментальні дослідження електричних та оптичних характеристик розряду константи швидкости пружнього розсіяння електронів: на атомах Цинку мали значення $1,265 \cdot 10^{-13}$ м³/с і $1,1 \cdot 10^{-13}$ м³/с; на молекулах Оксигену — $1,194 \cdot 10^{-13}$ м³/с і $1,512 \cdot 10^{-13}$ м³/с. Константи швидкости: йонізації атомів Цинку — $1,964 \cdot 10^{-14}$ м³/с і $4,061 \cdot 10^{-14}$ м³/с, збудження електронного стану молекули Оксигену (з пороговою енергією у 8,4 еВ) — $8,236 \cdot 10^{-14}$ м³/с і $1,322 \cdot 10^{-14}$ м³/с, йонізації молекул Оксигену (енергія порогу — 12,06 еВ) — $1,298 \cdot 10^{-15}$ м³/с і $4,622 \cdot 10^{-15}$ м³/с.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, встановлено, що перенапруженій наносекундний розряд у кисні ($p = 13,3 - 101,3$ кПа) між електродами з цинку ($d = 2$ мм) є достатньо однорідним плазмоутворенням з імпульсною електричною потужністю до 5 МВт та енергетичним внеском у плазму до 100 мДж.

Дослідження випромінення розряду в газопарових сумішах «кисень–Цинк» показало, що в спектрах випромінення плазми у діапазоні довжин хвиль 200–650 нм превалювало випромінення однозарядних іонів Цинку й Оксигену, а найбільш інтенсивними були резонансні спектральні лінії атома ($\lambda = 213,85$ нм) і однозарядного іона Цинку ($\lambda = 206,20$ нм), а також лінія з $\lambda = 209,99$ нм Zn I; інтенсивність випромінення спектральних ліній Цинку й Оксигену збільшувалася із зростанням тиску кисню; тому розряд за атмосферних тисків кисню буде найбільш перспективним для застосування за автоматичного асистування синтезі тонких плівок на основіnanoструктур оксиду Цинку, що є також перспективним для впливу на електричні характеристики синтезованих плівок (зменшення їхнього опору). Виходячи з одержаного спектрального розподілу випромінення плазми, найбільш ймовірними процесами утворення збуджених атомів і однозарядних іонів у даному розряді можуть бути реакції збудження іонів Цинку й Оксигену електронами та процеси діелектронної рекомбінації.

Числове моделювання розряду в суміші атмосферного тиску (для $p(\text{Zn}) = 100$ Па) показало, що для діапазону зведені напруженості електричного поля 300–510 Тд, за якого проводилися

експериментальні дослідженняхарактеристик розряду: середні енергії електронів знаходилися в діапазоні 8,431–12,22 еВ; температура електронів змінювалася в діапазоні 97799,6–141752 К; швидкості дрейфу електронів мали значення $3,5 \cdot 10^5$ м/с та $6,2 \cdot 10^6$ м/с; концентрації електронів складали $1,18 \cdot 10^{20}$ м⁻³ та $0,77 \cdot 10^{20}$ м⁻³ за величини параметра $E/N = 300$ і 510 Тд відповідно. Константи швидкості зіткнень електронів із атомами Цинку та молекулами Оксигену були значними: $k \approx 1,9 \cdot 10^{-13} – 1,6 \cdot 10^{-20}$ м³/с, що зумовлено великими абсолютними ефективними перерізами відповідних процесів. Вони сягали максимальної величини в діапазоні зведені напруженості електричного поля у 300–510 Тд.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. Mridha and D. Basak, *Journal of Applied Physics*, **101**: 08102 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2724808>
2. N. P. Klochko, K. S. Klepikova, D. O. Zhadan, V. R. Kopach, I. V. Khrypunova, S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. M. Lyubov, and A. L. Khrypunova, *J. Nano-Electron. Phys.*, **12**, No. 3: 03007 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(3\).03007](https://doi.org/10.21272/jnep.12(3).03007)
3. И. Д. Федорец, Н. Л. Хлапова, Н. П. Дикий, А. Н. Довбня, Е. П. Медведева, Ю. В. Ляшко, Н. С. Луцай, Д. В. Медведев, В. Л. Уваров, *Вісник Харківського університету. Серія фізики*, **916**: 100 (2010).
4. D. K. Hwang, M. S. Oh, J. H. Lim, and S. J. Park, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**: 387 (2007); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/R01>
5. C. P. Chen, P. H. Lin, L. Y. Chen, M. Y. Ke, Y. W. Cheng, and J. J. Huang, *Nanotechnology*, **20**: 245204 (2009); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/24/245204>
6. Б. І. Попович, А. І. Євтушенко, О. С. Литвин, В. Р. Романюк, В. М. Ткач, В. А. Батурин, О. Є. Карпенко, М. В. Дранчук, Л. О. Клочков, М. Г. Душейко, В. А. Карпина, Г. В. Лашкарьов, *Укр. фіз. журн.*, **61**, No. 4: 325 (2016); <https://doi.org/10.15407/ujpe61.04.0325>
7. В. С. Бураков, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар, М. И. Неделько, *ЖТФ*, **81**, No. 2: 89 (2011).
8. І. В. Курило, І. О. Рудий, І. Є. Лопатинський, М. С. Фружинський, І. С. Вірт, П. Потера, Г. Лука, *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Електроніка*, **708**: 24 (2011).
9. А. М. Opolchentsev, L. A. Zadorozhnaya, Ch. M. Briskina, V. M. Markushev, A. P. Tarasov, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevskii, *Optics and Spectroscopy*, **125**, No. 4: 501 (2018); <https://doi.org/10.1134/S0030400X1810017X>
10. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, M. P. Chuchman, A. O. Malinina, O. M. Malinin, V. V. Danilo, and Z. T. Gomoki, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 9: 790 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.790>
11. G. A. Mesyats, *Usp. Fizich. Nauk*, **165**, No. 6: 601 (1995); <https://doi.org/10.1070/PU1995v03n06ABEH000089>

12. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **56**, No. 4: 510 (2020); <https://doi.org/10.3103/S106837552004016X>
13. А. Х. Абдуев, А. ІІ. Асваров, А. К. Ахметов, Р. М. Эмиров, В. В. Беляев, *Письма в ЖТФ*, **43**, № 22: 40 (2017); <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.22.45259.16874>
14. О. Й. Миня, О. К. Шуаібов, З. Т. Гомокі, В. В. Данило, М. М. Чаварга, Л. Е. Кукарі, *Вісник Ужгородського університету. Фізика*, **39**: 93 (2016).
15. В. В. Данило, О. Й. Миня, О. К. Шуаібов, І. В. Шевера, З. Т. Гомокі, М. В. Дудич, *Науковий вісник Ужгородського університету. Фізика*, **42**: 128 (2017); <https://doi.org/10.24144/2415-8038>
16. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021); <https://doi.org/10.15407/ufm.22.03.382>
17. M. I. Ватрала, Р. В. Грицак, А. О. Малініна, О. О. Кудін, О. К. Шуаібов, *International Conference of Young Scientists and Post-Graduate Students (May 26–28, 2021, Uzhhorod): Book of Abstracts*, p. 148.
18. K. Korytchenko, O. Shypul, D. Samoilenko, I. Varshamova, A. Lisniak, S. Harbuz, and K. Ostapov, *Electrical Engineering & Electromechanics*, **1**: 35 (2021); <https://doi.org/10.20998/2074-272X.2021.1.06>
19. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
20. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer: 1968).
21. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*; https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD_lines_form.html
22. С. И. Максимов, А. В. Кретинина, Н. С. Фомина, Л. Н. Галль, *Научное приборостроение*, **25**, № 1: 36 (2015).
23. Yu. M. Smirnov, *Optics and Spectroscopy*, **104**, No. 2: 159 (2008); <https://doi.org/10.1134/S0030400X08020021>
24. BOLSIG+ <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>
25. Y. P. Bohdanova, S. V. Riazantseva, and V. E. Yakhontova, *Optics and Spectroscopy*, **51**: 444 (1981) (in Russian).
26. A. Y. Korotkov, *Technical Physics*, **62**, No. 7: 142 (1992).

REFERENCES

1. S. Mridha and D. Basak, *Journal of Applied Physics*, **101**: 08102 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2724808>
2. N. P. Klochko, K. S. Klepikova, D. O. Zhadan, V. R. Kopach, I. V. Khrypunova, S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. M. Lyubov, and A. L. Khrypunova, *J. Nano-Electron. Phys.*, **12**, No. 3: 03007 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(3\).03007](https://doi.org/10.21272/jnep.12(3).03007)
3. I. D. Fedorets, N. L. Glapova, N. P. Dikiy, A. N. Dovbnya, E. P. Medvedeva, Yu. V. Lyashko, N. S. Lutsay, D. V. Medvedev, and V. L. Uvarov, *Bulletin of Kharkiv University. Physical Series*, **916**: 100 (2010) (in Russian).
4. D. K. Hwang, M. S. Oh, J. H. Lim, and S. J. Park, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**: 387 (2007); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/R01>

5. C. P. Chen, P. H. Lin, L. Y. Chen, M. Y. Ke, Y. W. Cheng, and J. J. Huang, *Nanotechnology*, **20**: 245204 (2009); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/24/245204>
6. V. I. Popovych, A. I. Ievtushenko, O. S. Lytvyn, V. R. Romanjuk, V. M. Tkach, V. A. Baturyn, O. Y. Karpenko, M. V. Dranchuk, L. O. Klochkov, M. G. Dushejko, V. A. Karpyna, and G. V. Lashkarov, *Ukr. J. Phys.*, **61**, No. 4: 325 (2016) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ujpe61.04.0325>
7. V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, E. A. Nevar, and M. I. Nedel'ko, *Technical Physics*, **81**, No. 2: 89 (2011) (in Russian).
8. I. V. Kurylo, I. O. Rudyi, I. Ye. Lopatynskyi, M. S. Fruzhynskyi, I. S. Virt, P. Potera, and H. Luka, *Visnyk of Lviv Polytechnic National University. Electronics*, **708**: 24 (2011) (in Ukrainian).
9. A. M. Opolchentsev, L. A. Zadorozhnaya, Ch. M. Briskina, V. M. Markushev, A. P. Tarasov, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevskii, *Optics and Spectroscopy*, **125**, No. 4: 501 (2018); <https://doi.org/10.1134/S0030400X1810017X>
10. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, M. P. Chuchman, A. O. Malinina, O. M. Malinin, V. V. Danilo, and Z. T. Gomoki, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 9: 790 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.790>
11. G. A. Mesyats, *Usp. Fizich. Nauk*, **165**, No. 6: 601 (1995); <https://doi.org/10.1070/PU1995v038n06ABEH000089>
12. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **56**, No. 4: 510 (2020); <https://doi.org/10.3103/S106837552004016X>
13. A. H. Abduev, A. Sh. Asvarov, A. K. Ahmetov, R. M. Jemirov, and V. V. Beljaev, *Pisma v ZhTF*, **43**, No. 22: 40 (2017) (in Russian); <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.22.45259.16874>
14. O. Y. Mynia, O. K. Shuaibov, Z. T. Homoki, V. V. Danylo, M. M. Chavarha, and L. E. Kukri, *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series ‘Physics’*, **39**: 93 (2016) (in Ukrainian).
15. V. V. Danylo, O. Y. Mynia, O. K. Shuaibov, I. V. Shevera, Z. T. Homoki, and M. V. Dudych, *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series ‘Physics’*, **42**: 128 (2017) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.24144/2415-8038>
16. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021); <https://doi.org/10.15407/ufm.22.03.382>
17. M. I. Vatrala, R. V. Hrytsak, A. O. Malinina, O. O. Kudin, and O. K. Shuaibov, *International Conference of Young Scientists and Post-Graduate Students (May 26–28, 2021, Uzhhorod): Book of Abstracts*, p. 148.
18. K. Korytchenko, O. Shypul, D. Samoilenko, I. Varshamova, A. Lisniak, S. Harbuz, and K. Ostapov, *Electrical Engineering & Electromechanics*, **1**: 35 (2021); <https://doi.org/10.20998/2074-272X.2021.1.06>
19. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
20. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer: 1968).
21. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*; https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD_lines_form.html
22. S. I. Maksimov, A. V. Kretinina, N. S. Fomina, L. N. Gall', *Nauchnoye*

- Priborostroenie*, **25**, No. 1: 36 (2015) (in Russian).
23. Yu. M. Smirnov, *Optics and Spectroscopy*, **104**, No. 2: 159 (2008);
<https://doi.org/10.1134/S0030400X08020021>
24. BOLSIG+ <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>
25. Y. P. Bogdanova, S. V. Ryazantseva, and V. E. Yakhontova, *Optics and Spectroscopy*, **51**: 444 (1981) (in Russian).
26. A. Y. Korotkov, *Technical Physics*, **62**, No. 7: 142 (1992).

DVNZ ‘Uzhhorod National University’,
3, Narodna Sq.,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine

¹ Fig. 1. The emission spectrum of the overstressed nanosecond discharge between the zinc electrodes at an oxygen pressure of 101.3 kPa.

² TABLE. The results of decoding the emission spectra of the overstressed nanosecond discharge between the electrodes of zinc at oxygen pressures of 13.3 and 101.3 kPa.

³ Fig. 2. The dependence of mean energy of electrons in the discharge plasma on the mixture Zn:O₂ = 100:101300 Pa on the reduced electric field strength at the total pressure of the working mixture of 101400 Pa.

⁴ Fig. 3. Dependences of electron rate constants with zinc atoms and oxygen molecules on the value of the parameter E/N in the discharge on a mixture of Zn–O₂ = 100:101300 Pa at a total pressure of 101400 Pa: 1—elastic scattering on a zinc atom; 2—elastic scattering on an oxygen molecule; 3—ionization of the zinc atom (threshold energy of 9.4 eV); 4—excitation of the oxygen molecule (threshold energy of 8.4 eV); 5—ionization of oxygen molecules (threshold energy of 12.06 eV).

PACS numbers: 78.67.-n, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 84.60.Jt, 85.60.Bt, 88.40.H-

Simulation Analysis of Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solar Cells as Function of Thickness and Defects of Absorber Layer, Hole and Electron Transport Layer Under SCAPS-1D

Ourida Ourahmoun

*Electronic Department,
LATAGE Laboratory,
Faculty of Electrical Engineering and Computing,
University of Mouloud Mammeri of Tizi-Ouzou,
15000 Algeria*

This paper reports the simulation and optimization of the perovskite-based photovoltaic solar cell. The basic perovskite solar cell simulated in this work is a planar *n-i-p* structure. It consists of three different layers: a perovskite absorbing layer, which is sandwiched between the electron-transport layer (ETL) and the hole-transport layer (HTL). The present paper shows numerical simulations of a planar heterojunction solar cell having the following structure: FTO/ETL/perovskite/HTL/Au (FTO—fluorine-doped tin oxide). Formamidinium lead triiodide (FAPbI_3) is used as perovskite absorber material; intrinsic tin oxide ($i\text{-SnO}_2$) and tungsten disulphide (WS_2) are used as electron-transport layer, and cuprous oxide (Cu_2O) and Spiro-OMeTAD are used as hole-transport layer. The effects of the ETL and HTL types and the thickness of each layer are given by means of simulation using SCAPS-1D software. The obtained results show that a cell with WS_2 (50 nm), FAPbI_3 (750 nm) and Cu_2O (10 nm) gives better efficiency of 26.07%.

У даній статті повідомляється про моделювання й оптимізацію фотоелектричного сонячного елемента на основі перовськіту. Основним перовськітним сонячним елементом, змодельованим у цій роботі, є пласка *n-i-p*-структурна. Він складається з трьох різних шарів: перовськітного вбірного шару, який затиснутий між електронно-транспортним шаром (ETL) і дірковим транспортним шаром (HTL). Наведено чисельне моделювання плаского гетеропереходного сонячного елемента з наступною структурою: FTO/ETL/перовськіт/HTL/Au (FTO — оксид Стануму, легований Фтором). Трийодистий Плюмбум–формамідин (FAPbI_3) використовується як матеріал-вбирач перовськіту; власний оксид Стануму ($i\text{-SnO}_2$) і дисульфід Вольфраму (WS_2) використовуються в якості електронно-транспортного шару, а оксид Купруму (Cu_2O) і Spiro-

OMeTAD використовуються в якості діркового транспортного шару. Ефекти ETL- і HTL-типів і товщина кожного шару задаються за допомогою моделювання із використанням програмного забезпечення SCAPS-1D. Одержані результати показують, що комірка з WS_2 (50 нм), $FAPbI_3$ (750 нм) і Cu_2O (10 нм) дає ліпшу ефективність у 26,07%.

Key words: perovskite solar cells, SCAPS-1D simulation, electron-transport layer, cuprous oxide, tungsten disulphide, defects.

Ключові слова: первовськітні сонячні елементи, моделювання SCAPS-1D, електронно-транспортний шар, оксид Купруму, дисульфід Вольфраму, дефекти.

(Received 27 July, 2022)

1. INTRODUCTION

Perovskite based solar cells have great photovoltaic performance with power conversion in a wide region of optical absorption [1]. However, the simplicity and ease of device fabrication from solution with the realization of efficiencies > 21% made serious claims for commercialization as future photovoltaic technology [2].

The perovskite solar cells consists of titanium oxides as an electron transporting layer, perovskite crystal as a photoactive layer and 2,2', 7,7'-tetrakis-(N, N-di-4-methoxyphenylamino)-9, 9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) as a hole transporting layer (HTL) [3, 4]. The chemical structures of perovskite materials are $MAPbX_3$ and $FAPbX_3$ varied with mole ratio of halogen anions ($X =$ iodine:I, bromine:Br, chlorine:Cl). Hybrid organometal trihalide perovskites ($MAPbX_3$, $X = Cl$, Br or I) have recently emerged as a promising candidate for photovoltaic application. This is due to the excellent photoelectric properties and facile solution processing such as a direct band gap of 1.55 eV, absorption coefficient of above 10^4 cm^{-1} , a weak binding energy of about 0.03 eV, and an impressively low difference between open-circuit voltage (V_{OC}) and its band gap potential.

The performance of the perovskite solar cells depends on the absorber layer, the electron-transport layer (ETL), the hole-transport layer (HTL) and electrodes. Various structures and architectures are studied. Improving the performance of perovskite solar cells requires the development of new materials, optimization of cell structure and associated manufacturing technology. Organic and inorganic materials are used as interfacial layers. The use of inorganic materials as hole-transport layer (HTL) such as Cu_2O , CuI , V_2O_5 , MoO_3 , CdS , and NIO , and electron-transport layer (ETL) such as TiO_2 , SnO_2 , WS_2 [5], $ZnSe$, $CuSCN$ [6], $CuSeCN$ and ZnO , improves the stability of the cells. Doping the HTL improves the electrical

properties of the layer and then enhances the efficiency; also, the use of a protective layer between HTL and the anode of the cell enhances the yield. The use of carbon contacts improves the stability of the cell. Organic materials are also used as interfacial layers, Pe-dot:Pss, Spiro-OMeTAD and P_3HT are used as HTL, ICBA, $PC_{60}BM$, $PC_{70}BM$ and C_{70} are used as ETL. The power conversion efficiency of perovskite solar cells with $PC_{70}BM/C_{70}$ dual ETLs and Pe-dot:Pss/PTB7 dual HTLs were improved [7].

Perovskite materials are sensitive to atmospheric conditions and especially to humidity. To improve performance of photovoltaic cells and protect cells from degradation, an encapsulation is required. The encapsulation is used to protect the cells against the penetration of O_2 and H_2O into the cells and to improve their efficiency and stability [8, 9]. To protect cells against moisture, inorganic layers are used as HTL or ETL.

The toxicity of lead used in the absorber layer is another disadvantage of these devices. To improve environmental impact, lead-free perovskite materials such as $FASnI_3$, $FAGeI_3$, $FACsI_3$ and Cs_2TiX_6 are used as absorber layers [10].

The slight addition of silicon phtalyocyanine into the perovskite layer caused suppression of defect and pinhole in the surface layer, which had the best performance. The phtalyocyanine complexes play an important role for improving the crystal growth, carrier generation and diffusion without carrier recombination and trapping near the defect and pinhole in the perovskite layer [11].

Tungsten disulphide (WS_2) is used as an electron transport layer material. WS_2 shows good optoelectronic properties as follows: the band gap in the range of 1.33–2.22 eV, electronic properties can be tuned by doping other atoms or by applying an external force to change its structure, it shows excellent electron-transport capabilities because of high electron mobility [6].

Cuprous oxide (Cu_2O) is characterized as a non-toxic material that is easily available, inexpensive and has a high absorption coefficient in the visible range. Cu_2O have a wide band gap ranging from 2.1 to 2.61 eV [10]. It is type *p* and is used as hole-transport layer.

The performance of the solar cell decreases with increase of metal work function, the majority carrier barrier height increases, thus, efficiency decreases [10].

Device simulation is a strong tool to understand device physics and optimum design for efficiency improvement. In particular, Solar Cell Capacitance Simulator 1-dimensional (SCAPS-1D) is a simulation program that calculates energy bands, concentrations and currents, *J*–*V* characteristics and spectral response among other device parameters by solving the three basic semiconductor equations (the continuity equations for hole and electrons and Poisson's equa-

tion) under the constraint of boundary conditions. The program has been widely applied to inorganic semiconductor solar cell modelling, such as silicon, CIGS and CdTe solar cells.

In this work, a theoretical study was carried out using SCAPS-1D in order to find optimized value that improve future efficiencies of perovskite solar cells. SCAPS-1D simulation is used to explain the effect of the variation of the thickness of the absorber layer, hole-transport layer and electron-transport layer in the photovoltaic parameters of the cells. The influence of the defects of the absorber layer used in the structure is presented. The effect of the series resistance is also simulated.

This study optimized perovskite solar cells with an *n-i-p* configuration using SCAPS-1D. Several materials are investigated as HTL or ETL. The absorber layer used is FAPbI₃, because studies shows that FAPbI₃ exhibits better efficiency compared to other perovskite materials. FTO/WS₂/FAPbI₃/Cu₂O/Au (FTO—fluorine-doped tin oxide) have been optimized by numerical computation using SCAPS-1D simulation software.

The thickness of each layer is varied and their impact on different performance parameters was deeply explored.

2. ELECTRICAL SIMULATION OF THE PEROVSKITE CELL

2.1. Structure of the Perovskite Cells

The structure of the simulated perovskite solar cells is presented in Fig. 1. The absorber layer FAPbI₃ is sandwiched between the hole-transport layer (Spiro-OMeTAD or Cu₂O) and the electron-transport layer (*i*-SnO₂ or WS₂). The objective of this work is to compare the performance of the cells as function of thicknesses of layers and the type of HTL and ETL. SCAPS-1D software is used for the simulation.

2.3. Parameters Used in the Simulation

Table illustrates the parameters of each layer used in the simulation. FTO is used as transparent electrode, formamidinium lead iodide (FAPbI₃) is the active absorber layer, and Spiro-OMeTAD and Cu₂O are HTLs. Finally, *i*-SnO₂ and WS₂ are used as ETLs.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Effect of the Absorber Layer Thickness

When the thickness of the absorber layer (FAPbI₃) increases, the

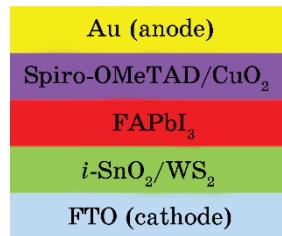


Fig. 1. Structure of the perovskite solar cell simulated under SCAPS-1D.

TABLE. Material parameters for different layers used in simulation

Design parameters	FTO	FAPbI ₃	Spiro-OMeTAD	Cu ₂ O [12]	i-SnO ₂ [12]	WS ₂ [6]
E_g , eV	3.2	1.51	2.9	2.2	3.6	1.87
Electron affinity, eV	4.4	4	2.2	3.3	4.5	4.3
Dielectric constant	9.2	6.6	3	9	9	11.9
DOS of conduction band, cm ⁻³	$1.1 \cdot 10^{19}$	$1.2 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$1.8 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{18}$
DOS of valence band, cm ⁻³	$1.1 \cdot 10^{19}$	$2.9 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.4 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$2.4 \cdot 10^{19}$
Thermal velocity of electron V_{th_e} , cm/s	$1.1 \cdot 10^7$	10^7	10^7	10^7	10^7	$1.1 \cdot 10^7$
Thermal velocity of hole V_{th_h} , cm/s	$1.1 \cdot 10^7$	10^7	10^7	10^7	10^7	$1.1 \cdot 10^7$
Uniform donor density N_D , cm ⁻³	$1.2 \cdot 10^{18}$	$1.3 \cdot 10^{16}$	0	0		$1.1 \cdot 10^{19}$
Uniform acceptor density N_A , cm ⁻³	0	$1.3 \cdot 10^{16}$	$1.3 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	0	0
Mobility of electrons μ_e , cm ² /VS	21	2.7	10^{-4}	200		260
Mobility of holes μ_h , cm ² /VS	11	1.8	10^{-4}	25		51

efficiency increases, and from 750 nm of FAPbI₃, the PCE tends to stabilize, and PCE is of the order of 24.18%. Fill factor (FF) decreases as the thickness of FAPbI₃ increases as shown in Fig. 2, a.

The short-circuit current density J_{SC} increases as the thickness of the absorber layer increases. The open-circuit voltage V_{OC} decreases when the thickness of FAPbI₃ increases as shown in Fig. 2.

Figure 2, c illustrates the $J(V)$ characteristics as function of the

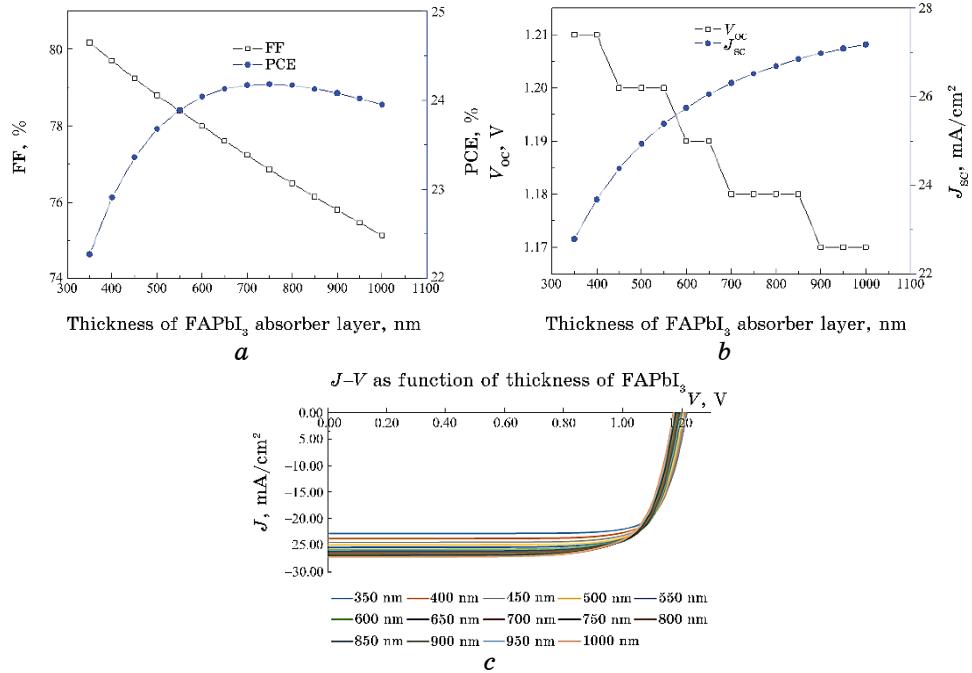


Fig. 2. Simulation of FAPbI₃ based perovskite cell as function of the thickness of the absorber layer with SnO₂ (70 nm), Spiro-OMeTAD (200 nm). (a) Efficiency and fill factor; (b) V_{oc} and J_{sc} , (c) $J(V)$ characteristics as function of the FAPbI₃ thicknesses.

FAPbI₃ thicknesses.

3.2. Effect of the Hole Transport Layer Thickness

3.2.1. Effect of the Thickness of Spiro-OMeTAD

Spiro-OMeTAD proved its effectiveness as a hole-transport layer, as its band gap highly matches that of the perovskite materials [13], the perfect conductivity of doped Spiro-OMeTAD [14], and its high melting point, making it preferable choice for many researchers.

Results obtained by simulation show that, when the thickness of the Spiro-OMeTAD used as hole-transport layer increases from 10 nm to 70 nm, the power conversion efficiency and the fill factor decrease as shown in Fig. 3, a. The variation of the thickness of Spiro-OMeTAD does not influence the short-circuit current and the open-circuit voltage, $J_{sc} = 26.52$ mA/cm² and $V_{oc} = 1.8$ V, as shown in Fig. 3, b.

3.2.2. Effect of Cu₂O as Hole-Transport Layer

Cu₂O is used as HTL because of its excellent properties as follow: high optical transparency in visible light spectrum, fast hole-transportation capability as it has hole mobility, prepared using simple solution process with relatively good chemical stability.

A perovskite cell with Cu₂O used as HTL is simulated under SCAPS-1D. The thickness of Cu₂O was varied from 10 nm to 70 nm, the thicknesses of the other layers are fixed, FAPbI₃ (750 nm) and *i*-SnO₂ (10 nm). The obtained results show that all the parameters of the cell are constant: $J_{SC} = 26.55 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 1.8 \text{ V}$, FF = 82.79% and PCE = 26.07%. The thickness of the Cu₂O does not affect the performance of the cell.

Cell efficiency with Cu₂O is better compared to cells with Spiro-

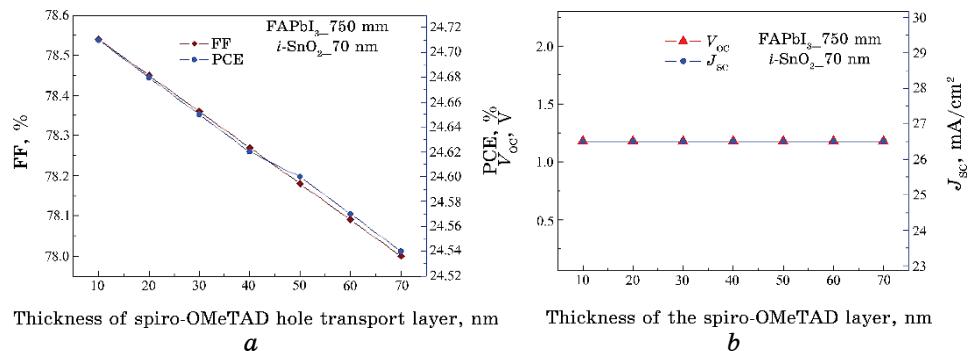


Fig. 3. Electrical parameters of the cell as function of the thickness of Spiro-OMeTAD. *a*) Fill factor and efficiency; *b*) open-circuit voltage and current density.

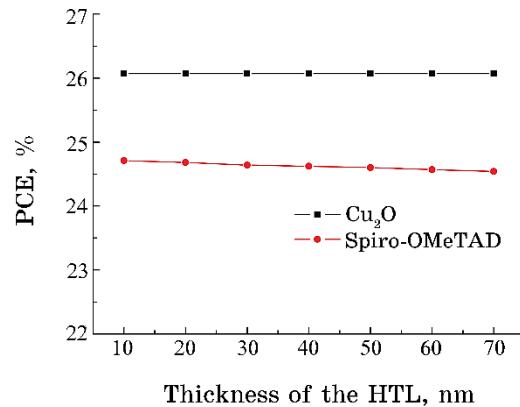


Fig. 4. Efficiency as function of the hole-transport layer.

OMeTAD, as illustrated in Fig. 4: $PCE_{(Cu_2O)} = 26.07\%$ and $PCE_{(Spiro-OMeTAD)} = 24.72\%$. The results show that efficiency does not affected by the thicknesses of the HTL, but the HTL type, as shown in Fig. 4, affects it.

3.3. Effect of the Electron-Transport Layers

3.3.1. Effect of the Thickness of i -SnO₂

The i -SnO₂ ETL has good properties such as excellent charge mobility, a low temperature preparation method, good transparency in the visible range, and a favourable energy level position that increases the efficiency of the perovskite solar cells. However, depositing SnO₂ film by spin-coating creates many pinholes and cracks in the film. The pinholes and cracks in the SnO₂ can results in direct contacts and carrier extraction losses between the perovskite absorber layer and electrode; leading to higher recombination losses and leakage current at the perovskite/hole-transport layer interface [14].

A small variation of PCE is observed when the thickness of i -SnO₂ increases from 10 nm to 70 nm. The fill factor increases as the thickness of i -SnO₂ increases, as shown in Fig. 5, a. The short-circuit current density remains constant as the thickness of the electron-transport layer (i -SnO₂) varies: $J_{SC} = 26.52 \text{ mA/cm}^2$. The open-circuit voltage decreases as the thickness of i -SnO₂ increases, as shown in Fig. 5, b.

3.3.2. Effect of the Thickness of WS₂

Figure 6 shows efficiency of i -SnO₂-based solar cell compared to WS₂-based solar cell as function of thicknesses of the ETL. It is clear that structure based WS₂ exhibits better electrical parameters compared to that based i -SnO₂. WS₂ exhibits high carrier mobility, good conductivity in the order of $10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ and n -type semiconducting characteristics. WS₂ can be deposited through a solution process or by sputtering at low temperature [5].

The use of WS₂ as an electron-transport layer gives better performance compared to the use of i -SnO₂, as shown in Fig. 6. The yield obtained with 50 nm of WS₂ is 24.82%, while with i -SnO₂, the yield is 24.72%. Note that the HTL used in this case is Spiro-OMeTAD (10 nm) and FAPbI₃ (750 nm) as absorber layer.

3.4. Optimized Cell

From previous results, cells with Cu₂O used as HTL have better per-

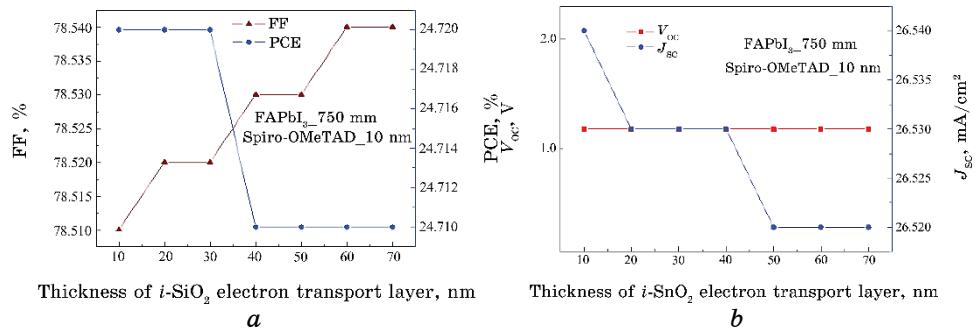


Fig. 5. Effect of the thickness of *i*-SnO₂ used as ETL on the performances of the perovskite cell. *a*) FF and PCE; *b*) V_{oc} and J_{sc} .

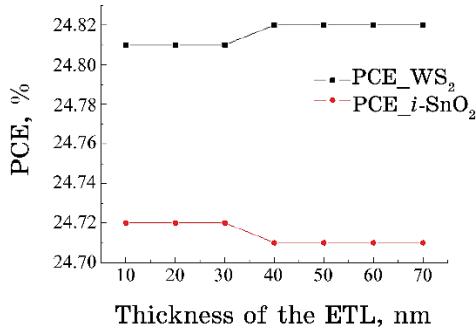


Fig. 6. Efficiency as function of the electron-transport layer obtained by simulation under SCAPS-1D.

formance than cells with Spiro-OMeTAD, and cells with WS₂ have better performance than cells with *i*-SnO₂. From these results, FTO/WS₂/FAPbI₃/Cu₂O/Au structure is simulated under SCAPS-1D. The best performance is obtained for cell with the following thicknesses of the layers: WS₂ (50 nm), FAPbI₃ (750 nm) and CuO₂ (10 nm). The obtained parameters are as follow: $V_{oc} = 1.18$ V, $J_{sc} = 26.57$ mA/cm², FF = 82.66% and PCE = 26.07%.

Figure 7 illustrates $J(V)$ characteristics of the optimized cell in the dark and under illumination.

3.5. Effect of the Defect of the Perovskite Layer on the Optimized Cell

Defect properties in absorber layer of solar cell play a critical role to determine the electron hole diffusion length and open circuit voltage. Deep level defects usually act as Shockley–Read–Hall non-radiative

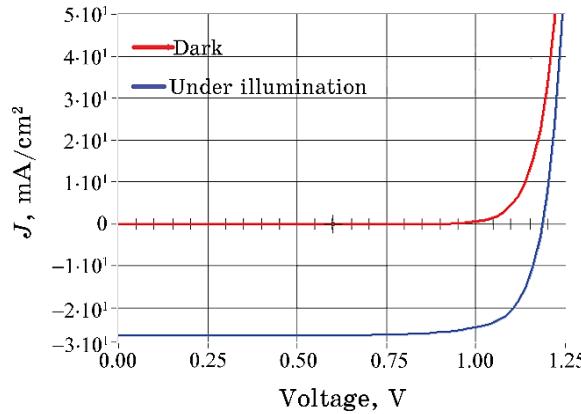


Fig. 7. $J(V)$ characteristics of the optimized cell in the dark and under illumination obtained by simulation under SCAPS software.

recombination centres. It is proved that these types of defects are responsible for short minority carrier lifetime, which results into lower V_{OC} in solar cells. More recently, the concept of amphoteric native defects has been used to control defect incorporation in compound semiconductors like $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ in perovskite devices [15].

Simulation results show that cell performance decreases as the density of defects in FAPbI_3 increases, as shown in Fig. 8, *a, b*. The best efficiency is given for a defect concentration $1 \cdot 10^{10}/\text{cm}^3$. PCE is up to 36% because J_{SC} and V_{OC} are increased. PCE decreases, if the defect density in FAPbI_3 increased.

3.6. Effect of the Series Resistance

The variation of series resistance does not influence the variation of the short-circuit current density and the open-circuit voltage, $J_{SC} = 26.54 \text{ mA/cm}^2$ and $V_{OC} = 1.8 \text{ V}$, as shown by the curves of the $J(V)$ characteristics according to the series resistance in Fig. 9, *a*. PCE and FF decrease as the series resistance increases as shown in Fig. 9, *b*. The best performance is given for a low resistance. For $R_{serie} = 0 \text{ Ohms/cm}^2$, PCE = 24.72%, and FF = 78.51%.

4. CONCLUSION

The use of cheap organometal halide perovskite materials, perovskite solar cells are a promising photovoltaic technology. Interfacial engineering strategy between the perovskite absorber and the charge transport layer play a vital role in highly efficient perov-

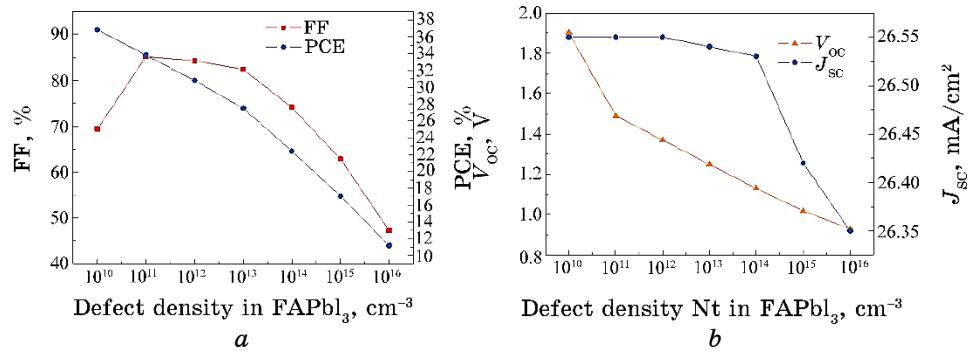


Fig. 8. Effect of the defect of the perovskite layer on cell performance. (a) PCE and FF; (b) V_{OC} and J_{SC} .

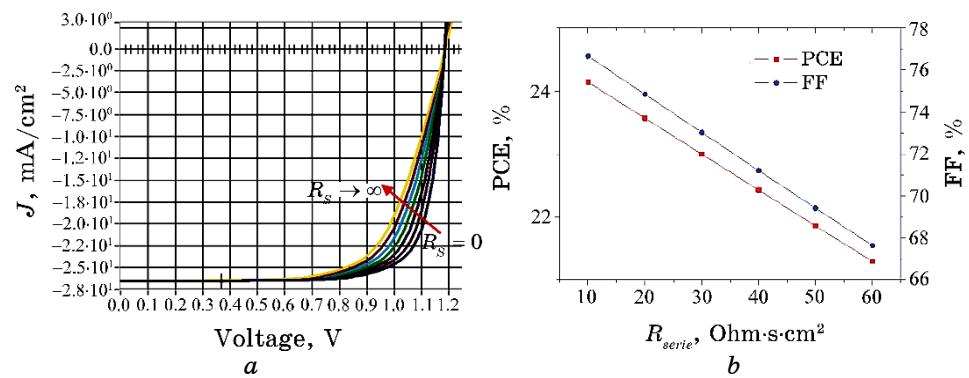


Fig. 9. Performance of the cell as function of the series resistance: (a) $J(V)$ characteristics; (b) efficiency and fill factor.

skite solar cells. This study, allowed us to understand the role of certain parameters and different materials constituting the photovoltaic cell and their effects on efficiency. We have observed that the optimum thickness is located in the vicinity of 750 nm, which makes the thickness of the perovskite layer an interesting parameter to optimize while keeping the same configuration. The defects of the absorber layer, the series and shunt resistance are also influence the performance of the perovskite photovoltaic cells.

This study shows also that the use of inorganic materials as hole-transport layer such as Cu_2O gives better yields compared to cells with Spiro-OMeTAD. Likewise, the use of WS_2 as an electron transport layer gives a better yield compared to $i\text{-SnO}_2$. The results obtained show that a cell with WS_2 (50 nm), FAPbI_3 (750 nm) and Cu_2O (10 nm) gives an efficiency of 26.07%. Therefore, a highly

stable, non-toxic and environmentally friendly *n*-type semiconductor makes WS₂ a potential candidate as the ETL in FAPbI₃ perovskite solar cells. So, an in-depth study of FTO/WS₂/FAPbI₃/Cu₂O/Au structure is necessary to optimize the performance of this type of cell.

REFERENCES

1. A. A. Zhumekenov, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, E. Alarousu, S. P. Sarmah, B. Murali, I. Dursun, X. H. Miao, A. L. Abdelhady, T. Wu, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, *ACS Energy Lett.*, **1**, No. 1: 32 (2016); <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00002>
2. W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok, *Science*, **348**, Iss. 6240: 1234 (2015); [doi:10.1126/science.aaa92](https://doi.org/10.1126/science.aaa92)
3. N. Ahn, D. Y. Son, I. H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N. G. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, No. 27: 8696 (2015); <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04930>
4. O. Ourahmoun, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 1003 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.1003>
5. K. Sobayel, Md. Akhtaruzzaman, K. S. Rahman, M. T. Ferdous, Zeyad A. Al-Mutairi, Hamad F. Alharbid, Nabeel H. Alharthie, Mohammad R. Karime, S. Hasmadyc, and N. Amin, *Results in Physics*, **12**: 1097 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.049>
6. A. Kumar and S. Singh, *Materials Today*, **26**, Part 2: 2574 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.545>
7. G. S. Chen, Y. C. Chen, C. T. Lee, and H. Y. Lee, *Solar Energy*, **174**: 897 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.09.078>
8. A. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chemical Reviews*, **119**, No. 5: 3036 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>
9. Hasitha C. Weerasinghe, Yasmina Dkhissib, Andrew D. Scully, Rachel A. Caruso, and Yi-Bing Cheng, *Nano Energy*, **18**: 118 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.006>
10. S. Song, B. J. Moon, M. T. Hörantner, J. Lim, G. Kang, M. Park, and T. Park, *Nano Energy*, **28**: 269 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.046>
11. A. Suzuki, H. Okumura, Y. Yamasaki, and T. Oku, *Applied Surface Science*, **488**: 586 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.305>
12. I. E. Tinedert, A. Saadoun, I. Bouchama, and M. A. Saeed, *Optical Materials*, **106**: 109970 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109970>
13. L. Yang, U. B. Cappel, E. L. Unger, M. Karlsson, K. M. Karlsson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and E. M. J. Johansson, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**: 779 (2012); <https://doi.org/10.1039/C1CP23031J>
14. Z. Hawash, L. K. Ono, S. R. Raga, M. V. Lee, and Y. Qi, *Chemistry of Materials*, **27**, No. 2: 562 (2015); <https://doi.org/10.1021/cm504022q>
15. K. Alberti and M. A. Scarpulla, *Scientific Reports*, **6**: 279 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep27954>

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Fn, 68.43.Mn, 78.30.Hv, 81.20.Fw, 81.70.Pg, 82.33.Pt

Одержання, структурні та сорбційні характеристики шаруватих подвійних гідроксидів $M_x\text{Al}_y(\text{OH})_z$ (де $M = \text{Zn}^{2+}$, Mg^{2+} , Ni^{2+})

І. Бей, О. Слісенко, В. Будзінська, О. Толстов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

Одержано подвійні шаруваті гідроксиди (ПШГ) на основі тривалентного Al^{3+} і двовалентних іонів Ni^{2+} , Zn^{2+} і Mg^{2+} шляхом осадження з водного розчину за постійного контролю pH середовища. Згідно з даними рентгенофазової аналізу (РФА) умови одержання зразків забезпечують необхідний рівень структурування. Рефлекси на РФА-дифрактограмах із кутовим положенням $\geq 12^\circ$, $\geq 24^\circ$, $\geq 36^\circ$ і $\geq 41^\circ$, а також величини міжплощинної віддалі в межах 7,4–8,8 Å свідчать про наявність характеристичних структурних особливостей синтетичних шаруватих подвійних гідроксидів типу природнього гідроталькіту. Вивчення особливостей термічної поведінки методом термогравіметрії (ТГА) одержаних ПШГ уможливило встановити їхню помітну гідрофільність. Очевидно, що шарувата будова даних систем забезпечує ступінь вологовбирання до 23%. За даними ТГА зразки ПШГ демонструють 4 стадії втрати маси. Температурою ініційованої втрати сорбованої вологи (до 140°C), дегідратація структурних складових ПШГ (140–355°C) та деструкція стабілізувальних аніонів міжшарового простору (> 235) має певні специфічні риси, що залежать від іонного складу зразків. Встановлено, що аніонообмінна активність ПШГ по відношенню до барвників аніонного та катіонного типів є структурозалежною характеристикою. Синтезовані ПШГ ефективно вбирають молекули барвника метилового оранжевого, що містить у структурі сильнокислотні $-\text{SO}_3^-$ -групи, а їхня сорбційна місткість γ сягає 0,121 ммоль/г за ефективності видалення барвника з розчину $\phi = 50\text{--}97\%$. Менш ефективними виявилися ПШГ під час сорбції $-\text{COO}^-$ -вмісного барвника еозину Н, для якого величина γ лежить у межах 0,012–0,109 ммоль/г, а ϕ — від 9 до 82%. Родамін Б як барвник катіонного типу майже не вбирається ПШГ внаслідок дії сил електростатичного відштовхування між позитивно зарядженими молекулами сорбату та аніонообмінними центрами композитних шаруватих субстратів ($\gamma < 0,006$ ммоль/г).

Layered double hydroxides (LDH) based on trivalent Al^{3+} and bivalent

Ni^{2+} , Zn^{2+} and Mg^{2+} ionic composition are prepared by precipitation of mixed hydroxides from aqueous solutions of corresponding salts at continuous control of pH value. In accordance with wide-angle x-ray scattering (WAXS) analysis, the synthesis conditions provide required structuration level for LDH formation. The peaks on WAXS diffractograms at angle positions of $\approx 12^\circ$, $\approx 24^\circ$, $\approx 36^\circ$ and $\approx 41^\circ$ as well as calculated interlayer spacing in the range of 7.4–8.8 Å demonstrate the specific structure characteristics, which are typical for synthetic LDH similar with natural hydrotalcite. Studying the features of thermogravimetric (TGA) behaviour of synthesized LDH shows a certain level of their hydrophilicity. We suppose that layered structure and capillary effects provide a moisture absorption level as high as 23% by weight. The LDH samples are characterized by four stages of weight loss. The temperature-induced water desorption ($< 140^\circ\text{C}$), dehydration of metal hydroxides of LDH ($140\text{--}355^\circ\text{C}$) as well as thermal destruction of structure-stabilizing anions in interlayer space (> 235) have determined composition-dependent characteristic peculiarities for each LDH type. Ion-exchange activity of synthesized LDH is tested using water-soluble dyes, namely, methyl orange (MO), eosine N (EN) and rhodamine B (RB), which have clear differences in chemical structure. As found, the ion-exchange ability of LDH to the cationic- and anionic-dye types is a structure-dependent parameter. Obtained LDH are efficient anionic sorbents for MO dye molecules due to a presence of the strong acidic $-\text{SO}_3^-$ -groups. Sorption capacity γ for MO in aqueous media reaches 121 $\mu\text{mole/g}$, whereas overall sorption efficacy ϕ is in a range of 50–97%. At the same time, all LDH demonstrate reduced efficacy for adsorption of EN dye. The sorption capacity γ and efficacy ϕ for EN are in a range of 12–109 $\mu\text{mole/g}$ and 9–82%, respectively. We suppose that reducing sorption efficacy affects a weak acidity of anionic $-\text{COO}^-$ -group in EN molecule. Cationic RB dye does not absorb by LDH (γ parameter is below 6 $\mu\text{mole/g}$) due to impact of repulsive electrostatic forces between positively charged dye molecules and anion-exchange centres of composite substrates.

Ключові слова: подвійні шаруваті гідроксиди, синтетичні глини, будова, термічна аналіза, адсорбція, іонний обмін.

Key words: layered double hydroxides, synthetic clays, structure, thermal analysis, adsorption, ion exchange.

(*Отримано 16 травня 2022 р.*)

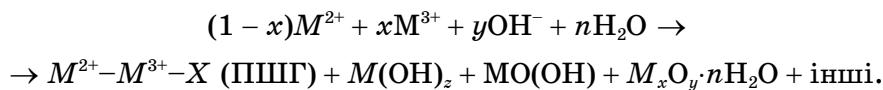
1. ВСТУП

Природні подвійні шаруваті гідроксиди (ПШГ), що належать до класу некремнійвмісних мінеральних оксидів/гідроксидів, за своїми фізичними та хемічними властивостями є дуже подібними до глинистих мінералів — вони мають шарувату будову, характеризуються широким діапазоном хемічного складу (завдяки ізомор-

фним заміщенням катіонів металів) і змінною величиною густини заряду шару; вони мають йонно-обмінні властивості, реакційно здатний міжшаровий простір, набухають у воді, а також подібні до глин за реологічними та колоїдними властивостями [1]. Оскільки ці мінерали мають здатність саме до аніонного обміну, їх часто називають «аніонними глинами». Найбільш типовим представником таких мінералів є гідроталькіт (загальна формула $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}(H_2O)_4$); тому ПШГ часто називають мінералами, подібними до гідроталькіту.

ПШГ можна знайти не лише в природі; ці матеріяли можна достатньо легко одержати в лабораторних або промислових умовах з використанням доступної сировини [2]. Загальна формула ПШГ зазвичай має вигляд $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][X_{x/q}^{q-}nH_2O]$, де M^{2+} — двовалентний катіон (Zn, Ni, Cu, Ca, Mg, Co, ...), M^{3+} — тривалентний катіон (Al, Fe, Cr, Cd, ...). Тут структура $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]$ відображає склад шару (пластиинки), а $[X_{x/q}^{q-}nH_2O]$ характеризує міжшаровий простір, де X — аніон (переважно NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^-). Ale ці загальні правила для ПШГ не є обмеженнями. Зокрема, відомі ПШГ, одержані з використанням одновалентного катіону ($LiAl_2(OH)_6X\cdot nH_2O$), а також із можливістю включення до складу ПШГ чотиривалентних металів (Ti, Zr, Sn) [2]. Крім того, склад ПШГ не обмежується бінарним поєднанням катіонів. За необхідності, кристалічна ґратниця змішаних гідроксидів може містити три та навіть чотири різновиди іонів металів [2]. ПШГ, утворені дво- та тривалентними металами, характеризуються стехіометричним коефіцієнтом x , що відображає вміст тривалентного катіона, в межах від 0,2 до 0,4 в залежності від природи катіона металу й умов синтези. Деякі природні та синтетичні ПШГ характеризуються фіксованим значенням коефіцієнта $x = 1/3$ [1, 2].

Процес формування синтетичних ПШГ супроводжується конкурувальними паралельними реакціями утворення відповідних гідроксидів, гідратованих оксидів та інших змішаних фаз:



Є декілька методів синтезу ПШГ, застосовуючи яких можна одержати матеріяли з різними властивостями шляхом комбінування різних прекурсорів і варіюванням умов синтезу. Найбільш поширеним методом синтезу ПШГ є сумісне осадження у лужному середовищі (з використанням похідних відповідних металів), в тому числі із застосуванням гідролізи сечовини як джерела осаджувача — іонів OH^- [3–5]). Повідомлялося також про одержання ПШГ шляхом золь-гель-синтези [6]. Основними чинниками, що впливають на склад ПШГ, синтезованих сумісним осадженням, є концентрація компонентів, температура, pH, час, ступінь дисперсії та інші.

дженням, є співвідношення вихідних прекурсорів та умов осадження. Критичне значення для одержання хемічно гомогенних ПШГ є сталість pH реакційного середовища. Стабілізаторами шаруватої будови ПШГ є аніони, які можуть вбудовуватися у структуру субстрату *in situ*. Найчастіше, це — аніони, що є складовою солей прекурсорів або інших реагентів, оскільки обмежень щодо складу міжшарового простору немає — аніони також можуть замінюватися і на нейтральні молекули.

В роботі синтезовано шаруваті подвійні гідроксиди методом осадження із суміші солей дво- та тривалентних металів (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} та Al^{3+}) у лужному середовищі за безперервного контролю pH. Досліджено будову одержаних ПШГ, їхні термічну поведінку та сорбційні властивості по відношенню до водорозчинних барвників різної хемічної структури.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. Як вихідні реагенти використовували Магній нітрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Нікель нітрат $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Цинк нітрат $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Алюміній нітрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Натрій карбонат Na_2CO_3 (всі марки х.ч.), Натрій гідроксид $NaOH$ (ACS reagent, Sigma-Aldrich), дистильовану воду.

Синтеза подвійних шаруватих гідроксидів (ПШГ). Синтезу ПШГ на основі Al^{3+} проводили спільним осадженням гідроксидів металів з водних розчинів їхніх нітратів. До 1 М розчину Na_2CO_3 за постійного перемішування додавали суміш 0,05 М розчинів солей $Ni(NO_3)_2$ ($Mg(NO_3)_2$ або $Zn(NO_3)_2$) та 0,025 М $Al(NO_3)_3$ за постійного контролю pH реакційного середовища (pH = $10 \pm 0,2$). Величину pH суміші підтримували шляхом додавання відповідної кількості 2 М розчину $NaOH$. Після введення всіх реагентів одержану суспензію витримували впродовж 6 год за постійного перемішування за температури у $85^{\circ}C$ для завершення процесів формування структури ПШГ. Далі осад ПШГ витримували в маточному розчині за кімнатної температури ще 12 год, продукт промивали дистильованою водою до pH промивних вод у $7,5 \pm 0,5$. Одержані ПШГ перед дослідженням їхніх структурних і сорбційних характеристик сушили за температури у $60^{\circ}C$ до постійної маси.

Методи досліджень. Хемічну структуру ПШГ досліджено методом ІЧ-Фур'є спектроскопії в діапазоні хвильових чисел 4000–600 cm^{-1} з використанням спектрометра Bruker Tensor 37. Фазову будову синтезованих ПШГ досліджували методом рентгенофазової аналізи (РФА) на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні Су-аноди з Ni-фільтром у первинному пучку. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася у режимі покрокового сканування

сцинтиляційного детектора у діапазоні кутів розсіяння від 3 до 60°. Термічну поведінку ПШГ досліджено за допомогою аналізатора TGA Q50 (TA Instruments) в інтервалі температур 20–700°C зі швидкістю нагрівання 20°C/хв. Максимальний рівень вологовбирання оцінювали шляхом термічного оброблення зразків ПШГ за 200°C, попередньо витриманих в умовах 100%-вологості за 20°C до досягнення рівноважного наситу.

Сорбційні характеристики одержаних ПШГ вивчали за вбиранням барвників різної хемічної будови — метилового оранжевого (МО), еозину Н (ЕН) та родаміну Б (RB). Вихідна концентрація водного розчину МО та ЕН становила 0,05 мМ. Для родаміну Б, що має найбільший коефіцієнт молярного вбирання, концентрація вихідного розчину становила 0,025 мМ. Вбирання барвників синтезованими ПШГ досліджували методом фотометрії. Наважку ПШГ 20 мг вносили до 50 мл водного розчину барвника та витримували впродовж певного часу за кімнатної температури із постійним переміщуванням, після чого осаджували сорбент центрифугуванням і вимірювали оптичну густину розчину сорбату за допомогою спектрофотометра ULAB 108 за довжини хвилі, що відповідає максимуму вбирання кожного барвника. За одержаними даними розраховували питому сорбційну місткість (ммоль барвника на 1 г сорбенту) всіх досліджуваних ПШГ відносно кожного барвника. Частку сорбованого барвника або ефективність видалення барвника з розчину (ϕ) розраховано як

$$\phi = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%,$$

де C_0 — вихідна концентрація розчину барвника [мМ], C_i — концентрація розчину барвника після сорбції [мМ].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до методу одержання ПШГ, введення суміші солей у розчин осаджувача з постійним контролем pH середовища уможливлює одержати подвійні шаруваті гідроксиди з певним комплексом структурних характеристик.

За даними ІЧ-спектральних досліджень одержані ПШГ мають схожу хемічну будову, що свідчить про можливість застосування даного методу синтези для сполучення в структурі ПШГ йонів металів, різних за хемічною поведінкою та гідролітичною стабільністю їхніх солей.

На спектрах ПШГ (рис. 1), відповідно до їхньої хемічної будови, можна відмітити наявність широкої інтенсивної смуги вбирання νOH за $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, смуги νOH вологи, адсорбованої в

міжшаровому просторі, з максимумом близько 1630 cm^{-1} , смуг вирання йонів CO_3^{2-} та NO_3^- з максимумами біля 1360 та $\approx 1403\text{ cm}^{-1}$ відповідно. Максимум поглинання NO_3^- -йонів ідентифіковано як плече широкої смуги біля 1360 cm^{-1} , а їхня наявність, як побічних продуктів синтезу шаруватих силікатів, зумовлена сорбцією на поверхні та в міжшаровому просторі ПШГ, може впливати на структурування змішаних систем.

Також ідентифіковано низку смуг кристалічної ґратниці гідроксидів металів біля 1053 (плече широкої смуги біля 780 cm^{-1}),

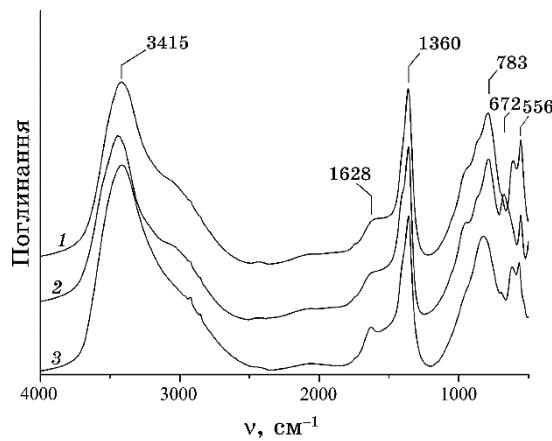


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання зразків ПШГ: Zn-Al (1); Mg-Al (2); Ni-Al (3).¹

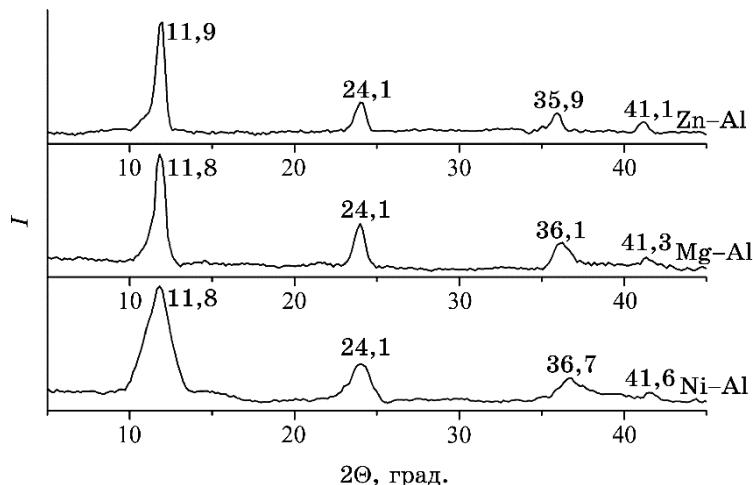


Рис. 2. Ширококутові дифрактограми ПШГ на основі Al^{3+} .²

≈ 780 і ≈ 675 см⁻¹, а малоінтенсивна смуга вбирання зв'язків M^{2+}/M^{3+} -O кристалічної ґратниці біля 556 см⁻¹ свідчить про процеси впорядкування суміші гідроксидів полівалентних металів в умовах одержання ПШГ.

Отже, аналіза ІЧ-спектральних характеристик зразків свідчить про можливість одержання структурованих змішаних гідроксидів певного йонного складу, а побічні продукти синтези можуть залишатися в структурі зразків, незважаючи на апробовані процедури очищення.

Дифрактограми ширококутового розсіяння представлено на рис. 2. Наявність рефлексів кристалічної фази в певних кутових положеннях свідчить про формування ПШГ за обраного співвідношення компонентів та умов синтези, а структура зразків є подібною до структури ПШГ, описаних раніше [8], в тому числі природного мінералу гідроталькіту. Для одержаних зразків є характерною наявністю рефлексів впорядкованих структурних фрагментів ПШГ з кутовими положеннями 11,8–11,9°, 24,1°, 35,9–36,7° і 41,1–41,6°. Беручи до уваги кутове положення максимумів, напівширину й інтегральну інтенсивність рефлексів, можна зазначити, що даний метод синтези ПШГ на основі прекурсорів Zn²⁺ або Mg²⁺ та Al³⁺ уможливлює одержати високоструктуровані матеріали. Використання солей Ni²⁺, як джерела двовалентних іонів, спричиняє формування ПШГ з меншим рівнем структурної організації та підвищеною полідисперсністю.

Це підтверджується даними розрахунків розмірів елементарних кристалів і міжплощинних віддалей, розрахованих за даними РФА (табл. 1). Оскільки йонні радіюси обраних M^{2+} , що утворюють

ТАБЛИЦЯ 1. Структурні параметри ПШГ за даними РФА.³

Зразок	2θ, град.	d, Å	D, нм	Вологовбирання, %
Zn-Al-ПШГ	11,9			
	24,1	7,4	11,5	2,0
	35,9			
	41,1	8,8	12,0	
Mg-Al-ПШГ	11,8			
	24,1	7,4	7,2	17,4
	36,7			
	41,6	8,7	14,0	
Ni-Al-ПШГ	11,8			
	24,1	7,5	11,4	23,4
	36,1		7,5	
	41,3	8,7	16,8	

рюють кристалічну ґратницю, за значеннями є достатньо близькими ($R_{\text{Mg}^{2+}} \approx R_{\text{Ni}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$, $R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$), тому основними чинниками, що впливають на структурування ПШГ є хемічна стабільність і координаційна активність прекурсорів, а також швидкість формування кристалічної фази відповідних гідроксидів металів.

Відповідно до розрахованих параметрів кристалічної фази одержаних зразків (табл. 1), можна побачити, що Zn-Al-ПШГ має бімодальний розподіл як за розмірами нанокристалів (D), так і за базальною міжплощинною віддаллю (d), але близькі та відносно великі розміри обох фракцій елементарних кристалів передбачають високий рівень впорядкування та щільне пакування структурних фрагментів ПШГ. Міжплощинна віддаль у $7,4/8,8 \text{ \AA}$ відповідає структурним характеристикам відомих зразків ПШГ.

В свою чергу, для зразка Mg-Al-ПШГ характерною є бімодальність розподілу елементарних кристалів зі значною ріжницею у середніх розмірах окремих фракцій. Формування об'ємної структури ПШГ з нанокристалів різного розміру зазвичай має вплив на розподіл вільного об'єму та пористу будову матеріялу, а також пов'язані з цим сорбційні властивості.

Найбільш полідисперсний розподіл первинних кристалів має зразок Ni-Al-ПШГ. Згідно з РФА зразок характеризуються ще більшою полідисперсністю з середнім розміром кристалів від 7,5 до 16,8 нм, причому міжплощинна віддаль залишається незмінною для всіх зразків. Такі особливості передбачають формування невпорядкованої структури зі збільшеною сорбційною місткістю. Ці дані добре корелюють з показниками вологовбирання зразків (табл. 1). Найбільший рівень сорбції вологи спостерігається для найменш структурованого зразка (Ni-Al-ПШГ) і значно зменшується з поліпшенням організації фазової будови змішаних систем. Одержані дані свідчать про утворення шаруватих композитних матеріялів, що є аналогами гідроталькіту, з різним рівнем впорядкованості, який зменшується в ряду Zn-Al-ПШГ > Mg-Al-ПШГ > Ni-Al-ПШГ.

Термогравіметричні (ТГА) криві зразків синтезованих ПШГ в температурному діапазоні 25–700°C наведено на рис. 3, а ключові стадії їхнього високотемпературного розкладу підсумовано в табл. 2. Згідно з даними ТГА, перша стадія втрати маси, де ПШГ втрачають сорбовану воду, має одинаковий прояв для всіх зразків і лежить у діапазоні температур до 140°C, а втрата маси коливається від 1,2 до 6,5% відповідно до рівня структурування ПШГ за даними РФА. Далі, за температури у 140–230°C відбувається дегідратація ПШГ з руйнуванням найбільш термолабільних зв'язків Al-OH, що повністю узгоджується з літературними даними [1, 2]. Втрата маси зразками ПШГ на даній стадії сягає 10,3–15,4%. Стадія III має комплексну поведінку для більшості

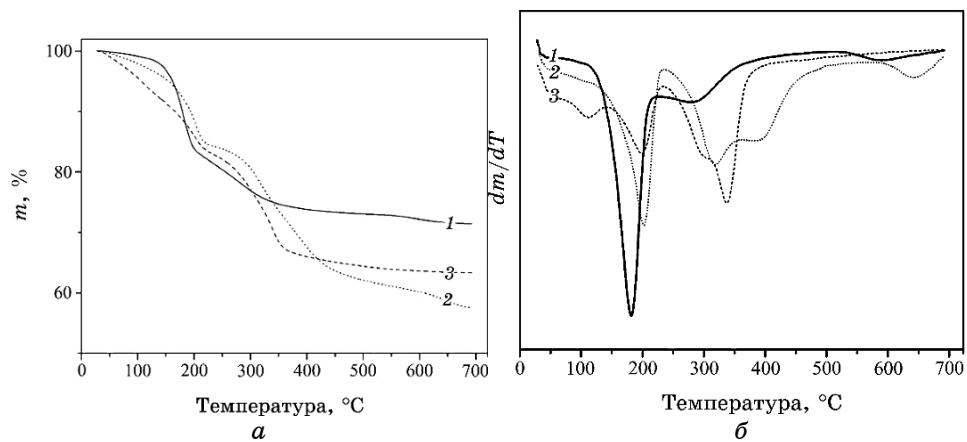


Рис. 3. Термогравіметричні криві втрати маси (а) та швидкості розкладання (б) зразків ПШГ: Zn-Al (1), Mg-Al (2), Ni-Al (3).⁴

ТАБЛИЦЯ 2. Стадії термічного розкладання синтезованих ПШГ.⁵

Зразок	Стадія I		Стадія II		Стадія III		Стадія IV		$m_{\text{зал}}$, %
	ΔT_1 , °C	Δm_1 , %	ΔT_2 , °C	Δm_2 , %	ΔT_3 , °C	Δm_3 , %	ΔT_4 , °C	Δm_4 , %	
Zn-Al-ПШГ	30–140	30–125							
Mg-Al-ПШГ	6,5	3,1	1,2						
Ni-Al-ПШГ	150–230	160–230	140–205						
	10,3	12,4	15,4						
	240–305	240–350	235–355						
	310–380	360–500							
	6,7	10,8	8,8						
		11,5							
	520–660	585–700	530–695						
	3,2	4,6	3,2						
	63,3	57,6	71,4						

зразків з кількома максимумами швидкості втрати маси, що відповідає різній термічній стабільноті похідних металів.

Виходячи з хемічної природи ПШГ, за температури $> 250^{\circ}\text{C}$ відбуваються руйнування зв'язків $M^{2+}\text{-OH}$ з перетворенням гідроксидів металів на відповідні оксиди та деструкція аніонів CO_3^{2-} і

NO_3^- , що виконують стабілізувальну функцію у міжшаровому просторі ПШГ. На глибоких стадіях температурного оброблення, в діапазоні температур 500–700°C, процес повільної втрати маси продовжується і з хемічної точки зору охарактеризований як завершення стадій дегідратації та розкладання стабілізувальних йонів у термічно компактованих зразках ПШГ. Слід відзначити, що особливості термічної поведінки зразків ПШГ корелюють з їхнім рівнем структурування та хемічною будовою.

Одна з основних сфер можливого застосування ПШГ як аніоннообмінних неорганічних матеріалів пов’язана з їхньою здатністю вбирати різноманітні неорганічні й органічні забруднювачі за механізмом аніонного обміну. Ефективність аніонного обміну та сорбційну місткість синтезованих ПШГ було досліджено з використанням органічних барвників різної хемічної будови — метилового оранжевого (МО), еозину Н (ЕН) та родаміну Б (RB). Основні характеристики барвників підсумовано в табл. 3.

З представлених даних видно, що барвник RB має найнижчу здатність до сорбції (спорідненість до ПШГ-сорбентів), оскільки його молекули є позитивно зарядженими, а іонні центри на поверхні ПШГ мають катіонну природу. Тому механізм адсорбції RB на сорбентах такого типу пов’язаний переважно з пористою будовою композитів і дисперсійними взаємодіями. Наявність у

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічна будова й оптичні властивості барвників.⁶

Барвник	Структурна формула	λ_{\max} , нм	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$, л/(моль·см)
Метиловий оранжевий (основна форма)		462	25,1
Еозин Н		520	82
Родамін Б		554	108

структурі барвника EN слабокислотних $-COO^-$ -груп має помітно підвищувати ефективність його сорбції на катіонних центрах сорбенту. Сильнокислотний барвник MO, молекули якого містять високоактивні сульфонатні $-SO_3^-$ -групи, безумовно, здатний активно заміщати аніони-стабілізатори на поверхні шаруватого ПШГ.

Результати вивчення адсорбції барвників зразками ПШГ наведено в табл. 4. Відомо, що сорбційна здатність ПШГ залежить головним чином від хемічної будови шарів змішаних гідроксидів, рівня структурної організації шаруватого сорбенту та властивостей обмінного аніону (сорбату) [1, 2]. Для аналізи результатів досліджень розглянемо вплив найбільш істотних чинників.

Отже, ґрунтуючись на одержаних даних можна зробити висновок про закономірності сорбції барвників. Зокрема, пористість не є головним чинником забезпечення сорбції барвників. Найбільш визначальний вплив на рівень сорбції мають аніонообмінна активність шаруватих гідроксидів і хемічна будова йонного центру молекул сорбату. Підтвердженням цього є той факт, що синтезовані ПШГ майже не здатні поглинати RB (γ не перевищує 6 $\mu\text{моль}/\text{г}$). З іншого боку, сорбенти здатні активно видаляти з розчину сильнокислотний барвник MO (γ для MO лежить у діапазоні 61–121 $\mu\text{моль}/\text{г}$, а ϕ сягає 50–97%). Для слабокислотного барвника EN адсорбція на ПШГ помітно понижується (γ від 12 до 109 $\mu\text{моль}/\text{г}$, а ϕ від 9 до 82%).

Розглядаючи кожен синтезований ПШГ як сорбент окремо, можна зробити декілька припущення. Виходячи з хемічного складу синтезованих ПШГ слід зазначити, що аніонообмінна здатність шарів ПШГ має бути подібна, але істотна ріжниця в рівні вбирання барвників, особливо MO, є виключно наслідком різної доступності аніонообмінних центрів для молекул сорбату. Додатковим чинником диференціації результатів сорбції MO та EN зразками ПШГ є саме природа йонних центрів барвників. Неважаючи на комплексний вплив чинників на процеси сорбції, варто визначити певну селективність ПШГ по відношенню до барвників різного типу, що може дати змогу вибірково видаляти

ТАБЛИЦЯ 4. Сорбційні властивості ПШГ.⁷

ПШГ	Сорбційна місткість γ , ммоль/г			Ефективність сорбенту ϕ , %		
	MO	EN	RB	MO	EN	RB
Zn-Al-ПШГ	0,061	0,012	0,006	49,9	8,8	5,6
Mg-Al-ПШГ	0,090	0,020	0,002	72,2	12,0	2,6
Ni-Al-ПШГ	0,121	0,109	0,003	96,7	82,4	2,6

молекули певної хемічної будови з розчинів різного йонного складу.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, в роботі синтезовано низку подвійних шаруватих гідроксидів на основі Al^{3+} та двозарядних іонів Ni^{2+} , Zn^{2+} і Mg^{2+} за умов постійного контролю pH в процесі осадження подвійних систем. Дані сорбенти є ефективними штучними аніонообмінними матеріалами та функціонально призначенні для концентрування та/або видалення аніонів з водних середовищ. За даними рентгенофазової аналізи показано певний рівень структурування з появою рефлексів кристалічної фази з кутовим положенням $\approx 12^\circ$, $\approx 24^\circ$, $\approx 36^\circ$ і $\approx 41^\circ$, що відповідає відомим зразкам шаруватих ПШГ типу гідроталькіту. Додатковим підтвердженням одержання штучних шаруватих матеріалів є величина міжплощинної віддалі в межах 7,4–8,8 Å. Характер термогравіметричної поведінки одержаних ПШГ свідчить про їхню помітну здатність сорбувати вологу повітря, що підтверджує певний рівень гідрофільноти систем і наявність в об'ємі матеріалу вільного простору, що за рахунок капілярного ефекту та в залежності від складу вбирає до 23% вологи. Процес термоініційованого руйнування зразків є повільним і характеризується 4 стадіями втрати маси, причому більшість стадій, як втрата сорбованої вологи, дегідратація гідроксидів змішаного типу та деструкція стабілізувальних аніонів міжшарового простору, має певні специфічні риси в залежності від йонного складу ПШГ. Перспективність практичного застосування ПШГ було оцінено шляхом дослідження сорбційної (аніонообмінної) активності синтезованих ПШГ по відношенню до барвників різної хемічної будови. Встановлено, що одержані ПШГ найбільш ефективно вбирають барвник метиловий оранжевий, що містить у структурі сильнокислотні $-\text{SO}_3^-$ -групи. Меншу сорбційну місткість та ефективність сорбції зафіксовано для $-\text{COO}^-$ -вмісного еозину Н. Барвник катіонного типу (родамін Б) є індиферентним до природи йонних центрів ПШГ та майже повністю залишається в розчині. Селективність ПШГ по відношенню до молекул різної хемічної будови та хемічна активність змішаних шаруватих гідроксидів є підґрунтам для створення високо-селективних аніонообмінних сорбентів для різних напрямів застосування.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, and C. Taviot-Guého, *Developments in Clay*

- Science* (Eds. B. Faiza and L. Gerhard) (Amsterdam: Elsevier: 2006), vol. 1, p. 1021.
- 2. C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, and C. T. Gueho, *Developments in Clay Science* (Eds. B. Faiza and L. Gerhard) (Amsterdam: Elsevier: 2013), vol. 5, p. 745.
 - 3. P. Benito, M. Herrero, C. Barriga, F. M. Labajos, and V. Rives, *Inorg. Chem.*, **47**: 5453 (2008); <https://doi.org/10.1021/ic7023023>
 - 4. K. Okamoto, N. Iyi, and T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.*, **37**: 23 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.008>
 - 5. A. Inayat, M. Klumpp, and W. Schwieger, *Appl. Clay Sci.*, **51**: 452 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.008>
 - 6. M. Jitianu, M. Zaharescu, M. Balasoiu, and A. Jitianu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**: 217 (2003); <https://doi.org/10.1023/A:1020747031524>
 - 7. F. J. W. J. Labuschagné, A. Wiid, H. P. Venter, B. R. Gevers, and A. Leuteritz, *Green Chem. Lett. Rev.*, **11**, No. 1: 18 (2018); <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1426791>
 - 8. <https://rruff.info/hydrotalcite/R050457>
 - 9. S. Mandal, D. Tichit, D. A. Lerner, and N. Marcotte, *Langmuir*, **25**: 10980 (2009); <https://doi.org/10.1021/la901201s>

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkiv'ske Highway,
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. FTIR spectra of LDH samples: Zn-Al (1); Mg-Al (2); Ni-Al (3).

² Fig. 2. WAXS diffractograms of Al³⁺-based LDH.

³ TABLE 1. WAXS structure parameters of LDH samples.

⁴ Fig. 3. TGA (a) and DTA (b) curves of synthesized LDH: Zn-Al (1); Mg-Al (2); Ni-Al (3).

⁵ TABLE 2. Thermal degradation stages of synthesized LDH.

⁶ TABLE 3. Structure and optical characteristics of selected dyes.

⁷ TABLE 4. Sorption parameters of LDH.

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Design and Augmentation of the Optical and Electronic Characteristics of BaTiO₃-Nanostructures-Doped PVA/PEG for Electronics Nanodevices

Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hilla, Iraq*

The present work aims to design of PVA/PEG/BaTiO₃ nanostructures and investigating the structural, electronic, optical and thermal properties to use in future optics and electronics applications. The designed nanostructures have individual properties including low cost, lightweight, high corrosion resistance and good optical and electronic characteristics in comparison with other nanostructures. Using DFT with the hybrid functional B3LYP, the characteristics of PVA/PEG/BaTiO₃ nanostructures are studied. The electronic characteristics include total energy, energies of HOMO and LUMO, ionization energy, energy gap, electronegativity, electron affinity, electronic softness, electrophilic index, electron density, electrostatic potential, density of states, dipole moment, polarizability, and IR-spectra. The thermal properties include thermal energy, enthalpy, specific heat, and entropy. The optical properties include the UV-spectra. The results indicate that the PVA/PEG/BaTiO₃ nanostructures have energy gap equal to 1.705 eV with good optical, thermal and electronic properties, which make it be useful in the electronics and optics fields.

Дану роботу спрямовано на проектуванняnanoструктур полівінілалкоголь/поліетиленгліколь/BaTiO₃ (PVA/PEG/BaTiO₃) та дослідження структурних, електронних, оптичних і теплових властивостей для використання в майбутній оптиці й електроніці. Спроектовані nanoструктури мають індивідуальні властивості, включаючи низьку вартість, легкість, високу корозійну стійкість і хороші оптичні й електронні характеристики в порівнянні з іншими nanoструктурами. Використовуючи теорію функціоналу густини з гіbridним функціоналом B3LYP, досліджено характеристики nanoструктур PVA/PEG/BaTiO₃. Електронні характеристики включають повну енергію, енергії HOMO та LUMO, енергію іонізації, енергетичну щільнину, електронегативність, спорідненість до електронів, електронну м'якість, індекс електрофільності, елект-

ронну густину, електростатичний потенціял, густину станів, дипольний момент, поляризацію й ІЧ-спектри. Теплові властивості включають теплову енергію, енталпію, питоме тепло й ентропію. До оптичних властивостей відносяться УФ-спектри. Результати показують, що наноструктури PVA/PEG/BaTiO₃ мають енергетичну щілину, що дорівнює 1,705 еВ, з хорошими оптичними, тепловими й електронними властивостями, що робить їх корисними в областях електроніки й оптики.

Key words: BaTiO₃, DFT, energy gap, optical properties, polymer, electronics applications.

Ключові слова: BaTiO₃, ТФГ, енергетична щілина, оптичні властивості, полімер, застосування електроніки.

(Received 14 May, 2022)

1. INTRODUCTION

Inorganic–organic nanocomposites have gained a scientific robust in the approaches of optics (linear and nonlinear) and solar cells owing to their exceptional characteristics and new applications. Combining one or more nanoparticles of metal oxide with one or more polymer leads to a novel type of state-of-the-art nanocomposites. Mostly, the incorporation of metal oxide and polymers has been exhibited to nanocomposites manifesting good electrical, mechanical and optical characteristics. Polymer composites increased many striking characteristics like easy processing, resistance to deformations and organic functionalities [1]. Ferroelectric materials are distinguished by having a polarization direction that may be switched in response to an external electric field, which generates several technical fields [2].

Perovskite oxides like BaTiO₃ have good ferroelectric polarization and piezoelectricity characterizations, which allow many significant technology fields. Extensive studies have shown that these characterizations sensitively depend on external conditions like thickness, strain, interface structures [3]. Due to the good ferroelectric and piezoelectric characteristics, BaTiO₃ ceramic may be applied as an optically information processing materials or a photoelectric device materials relate to its sensitivity to light refraction and higher photoelectric coefficient [4].

Polyvinyl alcohol (PVA) can be blended with other polymers to form polymer complexes by hydrogen bonding. Hydroxyl groups, which are located on the carbon chain backbone of the polymer, are considered the main source of the hydrogen bonding. On the other hand, polyethylene glycol (PEG) is a highly water soluble and non-toxic material; besides, its solubility in most organic solvents is considerably high. Moreover, when PEG is mixed with other polymeric

material, most of these properties can be shared within the resulting blend [5]. The composites of polymer doped with inorganic material included many applications in electronics and optoelectronics [6–19].

Gaussian 03 program is computer software, which is capable predicting several characterizations of molecules and reactions, which are included the molecular energies and structures [20].

This work aims to design of new PVA/PEG/BaTiO₃ nanostructures combining between the properties of PVA/PEG blend and Ba-TiO₃ nanostructures to create new material used as a key for different electronics fields.

2. THEORETICAL PART

Energy gap refers to difference of the HOMO and LUMO levels [21]:

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}.$$

The ionization energy is given by Ref. [22] as follows: $I_E = -E_{\text{HOMO}}$. Electron affinity is defined by the following equation [21]:

$$E_A = -E_{\text{LUMO}}.$$

The chemical potential is determined by the relation [23]:

$$\mu \approx (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \approx -(I_E + E_A)/2.$$

Chemical hardness is given by Ref. [24] as follows: $H = (I_E - E_A)/2$.

Chemical softness is defined by the equation [25]: $S = (2H)^{-1}$.

Electrophilicity is given by the relation [25]: $w = \mu^2/(2H)$.

The electronegativity is determined by the equation [26]:

$$E_N = -(I_E + E_A)/2.$$

Polarizability is the linear response measure of the electron density in the presence of an infinitesimal electric field [27]. The polarizability is given by the equation [28]: $\alpha_{ave} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the found relaxation of the molecule, in which the optimized structure of the molecule is the structure at minimum energy, and it is performed by finding the first derivative of the energy with respect to distance between various atoms.

Table 1 represents the standard orientation of all atoms in the

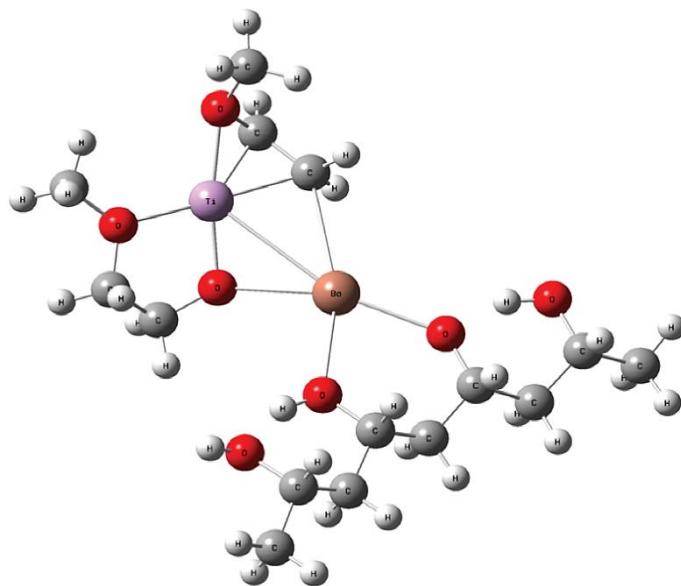


Fig. 1. Optimization of PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

TABLE 1. Average lengths of bond and the angles.

Measurements	Optimization parameters	Values
Bonds, Å	(C–C)	1.541
	(C–O)	1.480
	(C–H)	1.098
	(O–H)	0.993
	(Ba–Ti)	3.482
	(Ti–O)	1.9736
	(Ba–O)	2.730
	(C–C–C)	112.878
Angles, deg.	(C–O–H)	109.132
	(Ba–O–Ti)	95.025

molecule. The bonds' values in present work are in a well agreement with Refs. [29, 30].

Figure 2 shows the IR spectrum of PVA/PEG/BaTiO₃ structures; using DFT, it has been found that the strong peak observed at 3000 cm⁻¹ is attributed to the (O–H) groups.

With Raman spectroscopy, a change is observed in the polarization of molecules, *i.e.*, the visible or ultraviolet photons interact with the vibrating molecular bonds, gaining or losing part of their

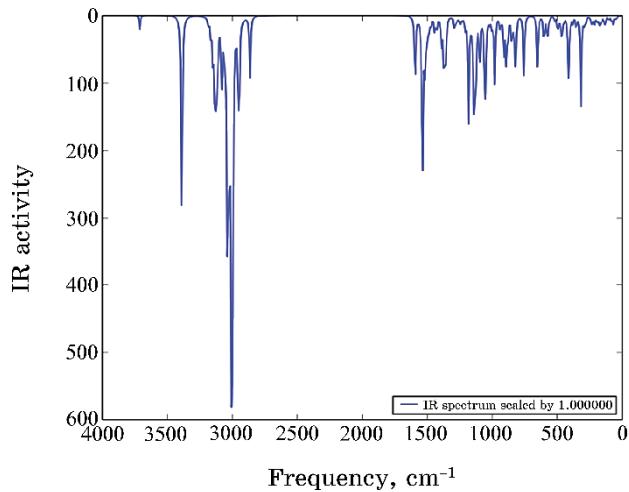


Fig. 2. IR spectra of PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

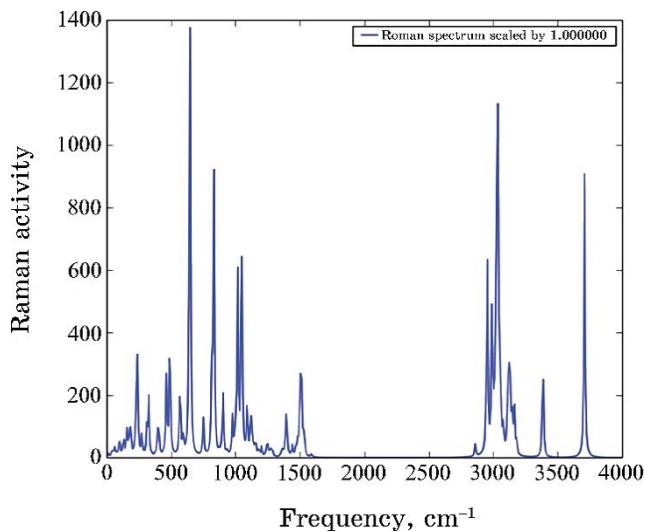


Fig. 3. Raman intensities of PVA/PEG/BaTiO₃ structures with vibration frequency.

energy, thereby, generating the spectrum [31].

Figure 3 shows the Raman spectra of PVA/PEG/BaTiO₃ structures. Intensities of Raman spectra depend on the probability that photon with particular wavelength will be absorbed.

Figure 4 show the UV-Vis spectra dependent on the molecule electronic structure. The UV-Vis-spectra calculations for the

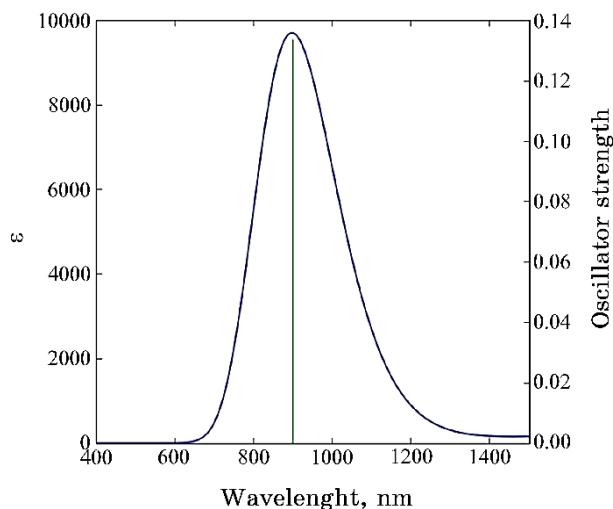


Fig. 4. UV–Vis spectrum for the PVA–PEG–BaTiO₃ composite.

TABLE 2. Energy-gap values of in [eV] for PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	E_g , eV
-2.262	-0.555	1.705

PVA/PEG/BaTiO₃ structures performed by means of the B3LYP-TD/LanL2DZ method include the excitation energy, wavelength, oscillator strength, and electronic transition.

Table 2 represents the energy gap of PVA/PEG/BaTiO₃ structures in comparison with Ref. [30].

Figure 5 illustrates the 3D distribution of HOMO^s and LUMO^s for the studied structures.

Figure 6 illustrates the electrostatic surface potential (ESP) distribution for the PVA/PEG/BaTiO₃ structures calculated from the total self-consistent field approximation. ESP distributions of structures are caused by repulsive forces or by attracting regions around each structure. In general, the ESP distributions for the PVA/PEG/BaTiO₃ structures are dragged toward the negative-charges' positions in each molecule bases with high-electronegativity oxygen atoms (3.5 eV).

Table 3 shows the results of the ground state energy (E_T) in [a.u.], the viral ratio ($-V/T$) as the ratio of the negative magnitude of the potential energy to the kinetic energy, and some electronic characteristics of PVA/PEG/BaTiO₃ structures calculated at the same level of theory. These characteristics include I_E , E_A , E_N , H

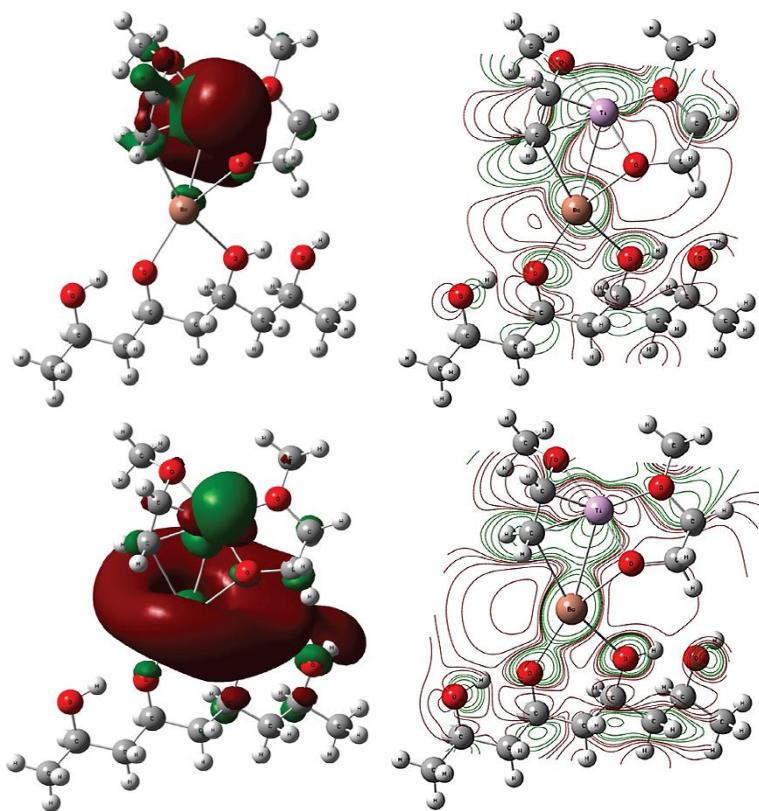


Fig. 5. The distribution of HOMO (up raw) and LUMO (down raw) for the PVA/PEG/ BaTiO_3 structures.

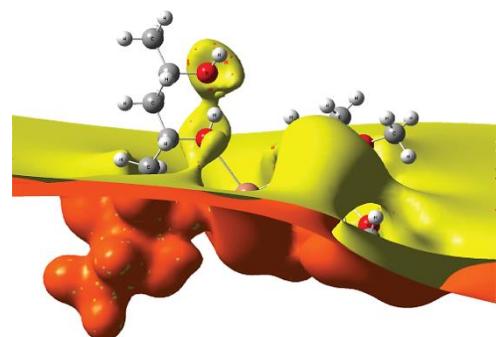


Fig. 6. Electrostatic-potential distribution surface for the PVA/PEG/ BaTiO_3 structure.

and w [32].

TABLE 3. Electronic characteristics' values in [eV] for the structure.

Property	PVA/PEG/BaTiO ₃ structures
Total energy	-1200.679 [a.u.]
Ionization potential	2.262
Electron affinity	0.555
Electronegativity	1.408
Chemical hardness	0.853
Chemical softness	0.585
Chemical potential	-1.408
Electrophilicity	3.383

TABLE 4. The polarizability of PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

Polarizability, a.u.			
α_{xx} , a.u.	α_{yy} , a.u.	α_{zz} , a.u.	α_{ave} , a.u.
407.722	340.150	286.380	344.750

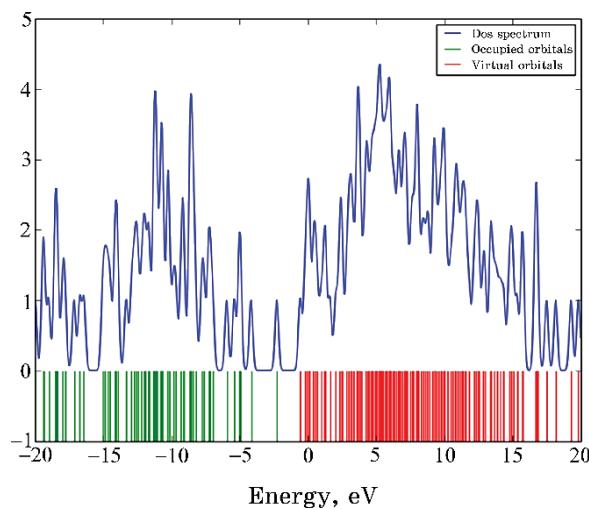
**Fig. 7.** DOS for the PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

Table 4 shows the average polarizability (α_{ave}) and its components in [a.u.] of PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

The density of states for the PVA/PEG/BaTiO₃ structures as a function of energy levels was calculated by employing the DFT-B3LYP/LanL2DZ level of theory. Figure 7 shows the degenerate states as functions of energy levels for the studied structure; this degeneracy is caused by the existence of the new types of atoms, and that leads to varying the bond lengths and angles or changing

TABLE 5. E_{th} , c_v and S_{th} for the PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

Thermal corrections (Hartree/Partial)			
	E_{th} , kcal/mole	c_v , cal/mole·K	S_{th} , cal/mole·K
Electronic	0.000	0.000	1.377
Translational	0.889	2.981	44.575
Rotational	0.889	2.981	36.916
Vibrational	313.331	108.306	132.986
Total	315.109	114.268	214.477

the geometry of the structure.

Table 5 presents the thermal corrections of E_{th} , c_v and S_{th} for the PVA/PEG/BaTiO₃ structures.

4. CONCLUSIONS

In this work, design of new PVA/PEG/BaTiO₃ structures and studying the structure, electronic, optical and thermal properties have been made to use in various optics and electronics fields with good physical and chemical characteristics in comparison with other structures. The results show that good relaxation of the PVA/PEG/BaTiO₃ structures is obtained, using B3LYP-DFT at Gaussian 09 package of program. The ionization potential is greater than the electron affinity; so, these structures need high energy to become cation. The PVA/PEG/BaTiO₃ structures are more reactive according to the high level of the electrophilicity. Finally, the results indicate that the PVA/PEG/BaTiO₃ structures could be used in various optoelectronics fields.

REFERENCES

1. Q. M. Al-Bataineh, A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, and A. D. Telfah, *Heliyon*, **7**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05952>
2. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford University Press: 2001).
3. Y. Duan, G. Tang, C. Chen, T. Lu, and Z. Wu, *Physical Review B*, **85**, No. 5: 054108 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054108>
4. M. Yanan, C. Huanming, F. Pan, Z. Chen, Z. Ma, X. Lin, F. Zheng, and X. Ma, *Ceramics Int.*, **45**: 6303 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.113>
5. A. A. Alhazime, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **30**: 4459 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01577-8>
6. W. Jilani, A. Jlali, and H. Guermazi, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 545 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03200-7>

7. N. Bano, I. Hussain, A. M. EL-Naggar, and A. A. Albassam, *Appl. Phys. A*, **125**: 1 (2019); <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2518-8>
8. H. Ahmed and A. Hashim, *J. Mol. Model.*, **26**: 210 (2020);
<https://doi.org/10.1007/s00894-020-04479-1>
9. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
10. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
11. W. Jilani, A. Jlali, and H. Guermazi, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 545 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s11082-021-03200-7>
12. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
13. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 550 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2>
14. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
15. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2020);
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
16. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **22**: 185 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w>
17. S. S. Alharthi, A. Alzahrani, M. A. N. Razvi et al., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **30**: 3878 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01519-4>
18. S. Kumar, S. Baruah, and A. Puzari, *Polym. Bull.*, **77**: 441 (2020);
<https://doi.org/10.1007/s00289-019-02760-9>
19. J. Mohammed, T. T. Carol T., H. Y. Hafeez, D. Basandrai, G. R. Bhadu, S. K. Godara, S. B. Narang, and A. K. Srivastava, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **30**: 4026 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00690-w>
20. M. J. Frisch and F. R. Clemente, *Gaussian 09, Revision A. 01* (M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zhe).
21. H. M. Kampen, H. Méndez, and D. R. T. Zahn, *Technische Universität Chemnitz, Institut für Physik (Germany)* (1999); https://www.tu-chemnitz.de/physik/HLPH/publications/p_src/438.pdf
22. K. Sadashivam and R. Kumaresan, *Computational and Theoretical Chemistry*, **963**, No. 1: 227 (2011).
23. O. A. Kolawole and S. Banjo, *Theoretical Studies of Anti-Corrosion Properties of Triphenylimidazole Derivatives in Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Media via DFT Approach*, **10**, No. 1: 136 (2018).
24. P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press: 2011); http://sutlib2.sut.ac.th/sut_contents/H96900.pdf
25. V. Subramanian, *Quantum Chemical Descriptors in Computational Medicinal Chemistry for Chemoinformatics*, Central Leather Research Institute, Chemical Laboratory (2005);
https://scholar.google.com/scholar?hl=ar&as_sdt=0%2C5&q=Subramanian%2C+V.+%282005%29.+Quantum+Chemical+Descriptors+in+Computation+al+Medicinal+Chemistry+for+Chemoinformatics.+Central+Leather+Research+Institute%2C+Chemical+Laboratory%2C+0-0000&btnG=
26. L. Shenghua, Y. He, and J. Yuansheng, *Inter. J. of Molecul. Sci.*, **5**, No. 1:

- 13 (2004); <https://doi.org/10.3390/i5010013>
27. Ademir J. Camargo, Káthia M. Honyrio, Ricardo Mercadante, Fábio A. Molfetta, Cláudio N. Alves, and Albérico B. F. da Silva, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14**, No. 5: 809 (2003);
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000500017>
28. P. Udhayakala and T. V. Rajendiran, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, **2**, No. 1: 172 (2011);
<https://jcbsc.org/api/public/getFileOld/a/47>
29. M. Salazar-Villanueva, A. B. Hernandez, E. C. Anota, J. R. Mora, J. A. Ascencio, and A. M. Cervantes, *Molecular Simulation*, **39**, No. 7: 545 (2013); <https://doi.org/10.1080/08927022.2012.754098>
30. A. N. Chibisov, *Molecular Physics*, **113**, No. 21: 3291 (2015);
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1017544>
31. P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* (Elsevier Inc.: 2013).
32. K. S. Jeong, C. Chang, E. Sedlmayr, and D. Sülzle, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **33**, No. 17: 3417 (2000);
[doi:10.1088/0953-4075/33/17/319](https://doi.org/10.1088/0953-4075/33/17/319)

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Improved Dielectric Properties of PVA/PEG/TiN Nanocomposites for Electronics Applications

Ahmed Hashim¹, Bahaa H. Rabee¹, Majeed Ali Habeeb¹, Aseel Hadi²,
Mohammed Hashim Abbas³, and Musaab Khudhur Mohammed¹

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

²*College of Materials Engineering,
Department of Ceramic and Building Materials,
University of Babylon,
Hilla, Iraq*

³*Al-Mustaqbal University College,
Medical Physics Department,
Babylon, Iraq*

The dielectric properties of polyvinyl alcohol/polyethylene glycol/TiN (PVA/PEG/TiN) nanocomposites are studied to use them in different electronic nanodevices. The PVA/PEG/TiN nanocomposites' films are synthesized by using the casting method. The dielectric properties of PVA/PEG/TiN nanocomposites are tested at frequency (f) ranged from 100 Hz to 5 MHz. The results demonstrate that the dielectric properties of fabricated nanocomposites (ϵ' , ϵ'' and $\sigma_{A.C.}$) are improved with increase in the TiN-nanoparticles' concentration. Components (ϵ' and ϵ'') of complex dielectric constant are decreased, while the A.C. electrical conductivity ($\sigma_{A.C.}$) is increased with increase in the frequency. The results indicate that the PVA/PEG/TiN nanocomposites can be useful in different electronic nanodevices.

Вивчено діелектричні властивості нанокомпозитів полівініловий спирт/поліетиленгліколь/TiN (PVA/PEG/TiN) для використання їх у різних електронних нанопристроях. Плівки нанокомпозитів PVA/PEG/TiN синтезуються методом ліття. Діелектричні властивості нанокомпозитів PVA/PEG/TiN перевіряються на частоті (f) від 100 Гц до 5 МГц. Результати показують, що діелектричні властивості виготовлених нанокомпозитів (ϵ' , ϵ'' і $\sigma_{A.C.}$) поліпшуються зі збільшенням концентрації TiN-наночастинок. Компоненти (ϵ' і ϵ'') комплексної діелектричної проникності зменшуються, тоді як електропровідність змінного струму ($\sigma_{A.C.}$) збільшується зі збільшенням частоти. Результати показують, що нанокомпозити PVA/PEG/TiN

можуть бути корисні в різних електронних нанопристроях.

Key words: nanocomposites, TiN, blend, electrical conduction, nanoelectronic devices.

Ключові слова: нанокомпозити, TiN, суміш, електропровідність, наноелектронні пристрої.

(Received 18 July, 2022)

1. INTRODUCTION

In recent years, semiconductor nanoparticles (NPs) have been extensively studied due to their novel properties, which are greatly different from those of their bulk materials. Nowadays, semiconductor-polymer nanocomposites have attracted growing interest because these materials offer new performance by combining properties from both the semiconductor and the polymer matrix. The nanoparticles exhibit unique properties, due to quantum size effects and the large number of unsaturated surface atoms. The polymeric matrix provides additional qualities such as the processability, solubility and thermal stability of the systems [1]. Dielectrics with high permittivity are widely used in electronic industry. With the advancement of flexible electronics, high permittivity dielectric materials with excellent flexibility are in demand. As compared to conventional dielectrics like ceramics, polymers are widely being used as dielectric materials as polymers exhibit better properties, like relatively high electric breakdown field, processing ease, mechanical flexibility, etc. Moreover, their properties can be modified by incorporating inorganic materials into it [2].

Polyvinyl alcohol (PVA) anions are suitable bridging ligands for constructing network coordination polymers. PVA is a semi-crystalline polymer and its crystalline index depends on the synthetic process and physical aging. It has gained increasing attention in the biomedical field due to bioinertness [3]. It has various properties such as glossy nature, adhesive and easy film forming ability. In PVA, presence of hydrogen bonding between hydroxyl groups is very important for its high water solubility and high crystal modulus. Normally, PVA is a poor electrical conductor it can become conductive, when it is added with other polymer. Polymer composites are the materials in which different systems are combined to achieve a system with improved functional properties such as physical, optical, thermal, and electrical properties. The improvement in these properties depends on the chemical nature of the nanomaterial and the way, in which it interacts with the polymer [4].

Polyethylene glycol (PEG) is a hydrophilic and non-toxic polymer, having tremendous properties like electron acceptor nature, biocompatibility, chain flexibility and a wide range of molecular weight. PEG is widely used to increase the ductility and flexibility of rigid polymers [5].

Transition metal nitrides form a wide range of refractory materials. Because of their high hardness and mechanical strength, they are used as abrasives and high-*T* structural components, and they provide protective coatings for metals and ceramics, including biocompatible surgical tools and implants [6].

This paper aims to prepare of PVA/PEG/TiN nanocomposites to use in different electronics nanodevices.

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites films of polyvinyl alcohol (PVA)/polyethylene glycol (PEG)/titanium nitride (TiN) were fabricated by casting method. The blend of PVA/PEG with ratio (81% PVA/19% PEG) was fabricated by dissolving of 1 gm in distilled water (30 ml). The titanium nitride NPs were added to the PVA/PEG with ratios 1.5%, 3%, and 4.5%. The dielectric characteristics of PVA/PEG/TiN films measured at $f = 100$ Hz to $5 \cdot 10^6$ Hz by LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant, ϵ' , of PVA/PEG/TiN films was determined in Ref. [7] as:

$$\epsilon' = C_p d / (\epsilon_0 A), \quad (1)$$

where C_p is capacitance of matter, d is thickness; A is defined in [cm^2].

The dielectric loss, ϵ'' , was defined in Ref. [7] as:

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

where D represents the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity was given in Ref. [8]:

$$\sigma_{\text{A.C.}} = 2\pi f \epsilon' D \epsilon_0. \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1, 2 represent the variations of dielectric constant and dielectric loss of PVA/PEG/TiN nanocomposites with frequency respectively. The dielectric constant values reduce with incremental frequency, resulting in the dipole no longer being able to rotate

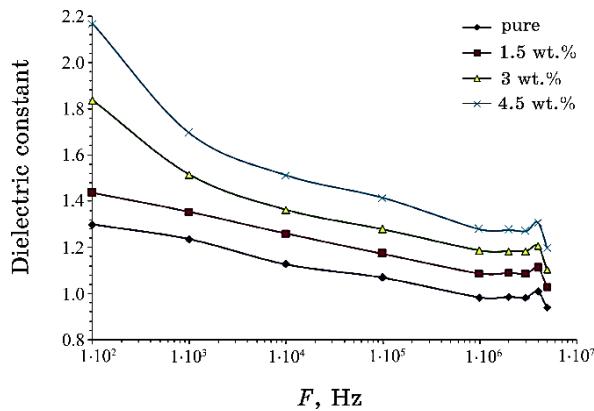


Fig. 1. Dielectric constant variation with frequency for the PVA/PEG/TiN nanocomposites.

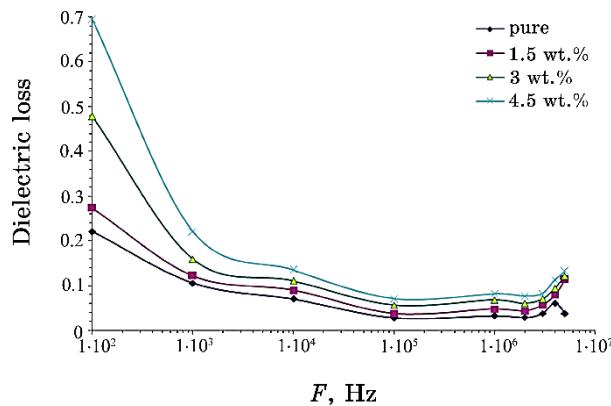


Fig. 2. Dielectric loss variation with frequency for the PVA/PEG/TiN nanocomposites.

properly and easily, such that its oscillation begins to lie after this field. The dielectric loss was found to be reduced as a function of frequency increase since the movement of ions considered as the main foundation of nanocomposite dielectric loss at lower frequencies. Consequently, the high dielectric loss value at lower frequency values designates the influence of ion jumping and the loss of ion movement conduction, and the loss of ion polarization [9–14].

Figures 3, 4 show the behaviours of dielectric constant and dielectric loss of PVA/PEG blend with concentration of TiN NPs respectively. As shown in these figures, the dielectric constant and dielectric loss are increased with increase in the TiN NPs content which are due to increase in the charge-carriers' numbers [15, 16].

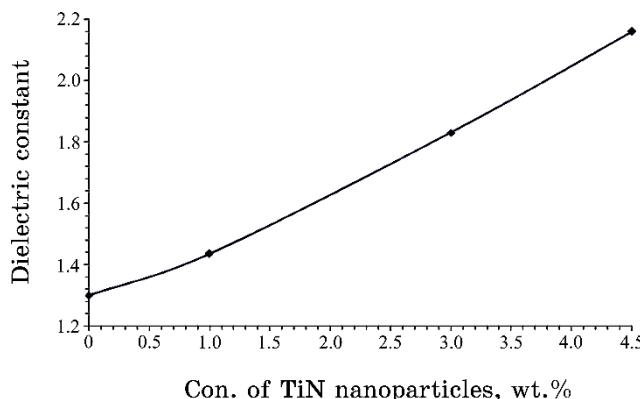


Fig. 3. Behaviour of dielectric constant of PVA/PEG blends with ratio of TiN NPs.

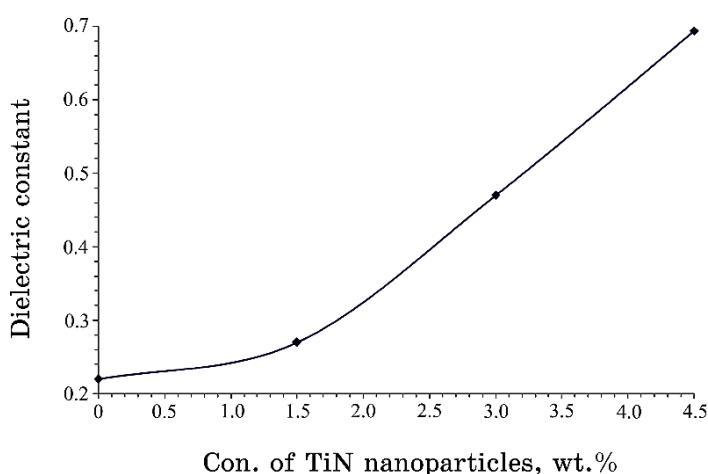


Fig. 4. Behaviour of dielectric loss of PVA/PEG blends with ratio of TiN NPs.

Figure 5 shows the variation of A.C. electrical conductivity of PVA/PEG/TiN nanocomposites with frequency. Generally, the number of charge carriers, which have high relaxation time due to higher energy barrier and respond in low frequency regime, might be less in number; hence, the conductivity is lower at lower frequencies. However, the number of charge carriers with low barrier heights is bigger and they respond easily with high frequency and showed higher conductivity at higher frequencies [17–20].

Figure 6 shows the effect of TiN-NPs' concentration on electrical conductivity of PVA/PEG blend. The electrical conductivity of

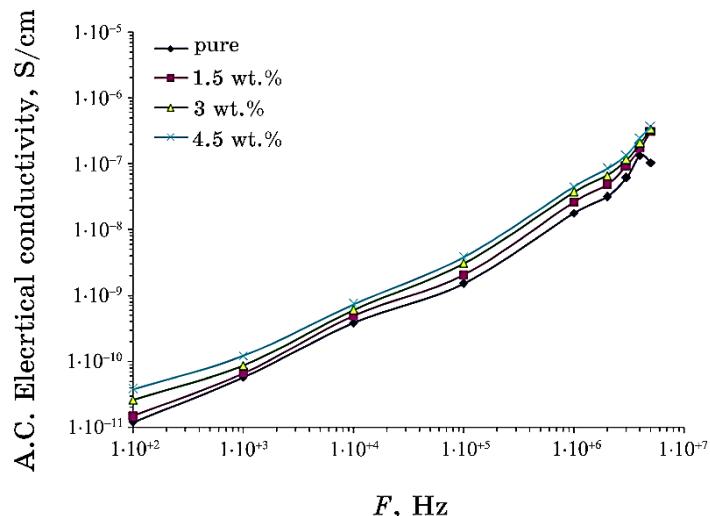


Fig. 5. Variation of A.C. electrical conductivity of PVA/PEG/TiN nano-composites with frequency.

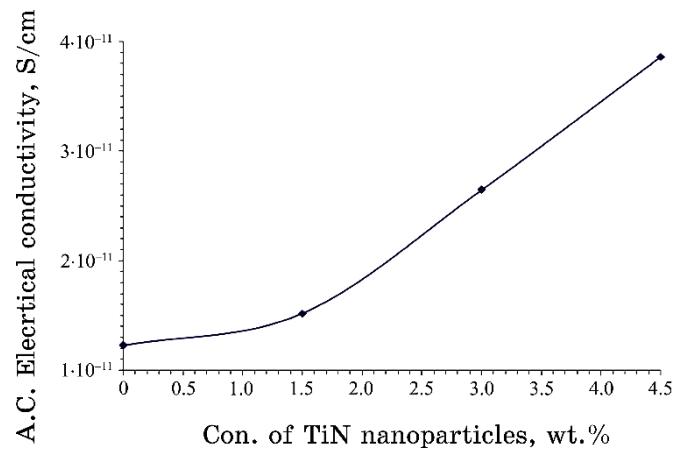


Fig. 6. Variation of A.C. electrical conductivity of PVA/PEG blends with TiN-NPs' ratio.

PVA/PEG blend increases with increase in the TiN NPs' concentration [wt.-%] that is attributed to rise in the charge carriers and forming a network inside polymer blend [21–25].

4. CONCLUSIONS

In this work, the PVA/PEG/TiN nanocomposites were prepared by

casting method. The A.C. electrical properties of PVA/PEG/TiN nanocomposites are investigated in frequency range from 100 Hz to 5 MHz. Results showed that the dielectric properties of PVA/PEG blend are improved with the increase in TiN-NPs' content. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/PEG/TiN nanocomposites are reduced, while the A.C. electrical conductivity is increased with the increase in frequency.

REFERENCES

1. G. Shanmugam and Moses. V. G. Isai, *Int. J. of ChemTech. Res.*, **10**: 229 (2017).
2. R. Nangia, N. K. Shukla, and A. Sharma, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **225**: 1 (2017); doi:[10.1088/1757-899X/225/1/012044](https://doi.org/10.1088/1757-899X/225/1/012044)
3. T. A. Hanafy, *Journal of Applied Physics*, **112**: 034102 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4739752>
4. M. K. Mohanapriya, K. Deshmukh, M. B. Ahamed, K. Chidambaram, and S. K. Khadheer Pasha, *Materials Today: Proceedings*, **3**: 1864 (2016).
5. P. Rani, M. B. Ahamed, and K. Deshmukh, *Mater. Res. Express*, **7**: 1 (2020); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9853>
6. E. Bailey, N. M. T. Ray, A. L. Hector, P. Crozier, W. T. Petuskey, and P. F. McMillan, *Materials*, **4**: 1 (2011); doi:[10.3390/ma4101747](https://doi.org/10.3390/ma4101747)
7. T. A. Abdel-Baset and A. Hassen, *Physica B*, **499**: 24 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.002>
8. P. Beena and H. S. Jayanna, *Polymers and Polymer Composites*, **27**, No. 9: 619 (2019); doi:[10.1177/0967391119856140](https://doi.org/10.1177/0967391119856140)
9. M. O. Farea, A. M. Abdelghany, and A. H. Oraby, *RSC Adv.*, **10**: 37621 (2020); doi:[10.1039/d0ra07601e](https://doi.org/10.1039/d0ra07601e)
10. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egypt. J. Chem.*, **62**, Spec. Iss. (Pt. 2): 735 (2020); doi:[10.21608/ejchem.2019.14849.1901](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901)
11. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:[10.11591/eei.v8i1.1019](https://doi.org/10.11591/eei.v8i1.1019)
12. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, M. A. Habeeb, and H. H. Abed, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 2: 353 (2022); doi:[10.15330/pcss.23.2.353-360](https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.353-360)
13. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547(2018); doi:[10.11591/eei.v7i4.969](https://doi.org/10.11591/eei.v7i4.969)
14. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egypt. J. Chem.*, **62**, Spec. Iss. (Pt. 2): 709 (2020); doi:[10.21608/ejchem.2019.13333.1832](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832)
15. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3877>
16. 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>
17. T. Fahmy and M. T. Ahmed, *Int. J. of Materials Physics*, **6**, No. 1: 7 (2015).
18. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021); <https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>

19. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021);
<https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
20. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
21. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
22. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 1: 71 (2020); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695)
23. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 611 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.10197.1669](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669)
24. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
25. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Investigation of the Dielectric Properties of PVA/PVP/SiC Nanostructures

Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hilla, Iraq*

This work is aiming for a fabrication the polyvinyl alcohol/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/SiC (PVA/PVP/SiC) nanostructures and studying their dielectric properties to use in different electrotechnical and electronic fields. The PVA/PVP/SiC nanostructures are prepared by using casting method with different concentrations of polymer blend and nanoparticles. The dielectric properties of PVA/PVP/SiC nanostructures are studied at frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results show that the dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA/PVP blend are increased with an increase in the SiC-nanoparticles' concentration. The dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA/PVP/SiC nanostructures are changed with an increase in the frequency.

Дану роботу спрямовано на виготовлення наноструктур полівініловий спирт/полі(N-вініл-2-піролідон)/SiC (PVA/PVP/SiC) і вивчення їхніх діелектричних властивостей для використання в різних електротехнічних та електронних областях. Наноструктури PVA/PVP/SiC одержано методом ліття з різними концентраціями полімерної суміші та наночастинок. Вивчено діелектричні властивості наноструктур PVA/PVP/SiC в діапазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати показують, що діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність суміші PVA/PVP збільшуються зі збільшенням концентрації наночастинок SiC. Діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність наноструктур PVA/PVP/SiC змінюються зі збільшенням частоти.

Key words: nanostructures, SiC, blend, dielectric parameters, electrical conductivity.

Ключові слова: наноструктури, SiC, суміш, діелектричні параметри, електропровідність.

(Received 12 June, 2022)

1. INTRODUCTION

The production of novel polymeric nanocomposites have been widely studied by the current applications on nanosize inorganic fillers in the food packaging field, barrier applications, sensors, antimicrobial, conductive, coatings, antiballistic products and other materials [1]. Flexible electronics are attracting increased attention in the electronic industry day by day due to their compact nature and ease of handling. Along with other electronics, flexible dielectric materials are also getting popular for many applications like in field effect transistors (FET), gate dielectrics, pulse power systems, sensors and energy storage devices, etc. [2].

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 [3].

Polyvinyl alcohol (PVA) is an atactic, semi-crystalline polymeric material that possesses excellent biodegradability, biocompatibility, useful mechanical properties, excellent optical properties, and non-toxicity, hence its wide range of applications. Other excellent properties of polyvinyl alcohol include thermal stability, water solubility, excellent optical transmission, and non-corrosiveness. The hydrogen bonding between polyvinyl alcohol and other materials is facilitated by the presence of hydroxyl groups on the carbon backbone of polyvinyl alcohol, and these bonds help with composite formation. Polyvinyl alcohol is of significant interest because it is abundantly accessible, relatively cheap, contains many volatile functional groups, and has hydrophilic features. It has excellent charge storing capacity, has great dielectric strength, and gives uniform high-optical-quality films for nonlinear optical instruments and optical sensors [4].

Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) is one of the synthetic polymers that find wide applications as a film former, stabilizer as well as suspending and complexing agent. PVP is used as a biomaterial because of its solubility in water, biocompatibility as well as its extremely low cytotoxicity. PVP hydrogel has excellent transparency but suffer from the inferior mechanical properties [5]. Silicon carbide (SiC) serves as an exclusive example of such non-oxide ceramics due to its superior characteristics such as good mechanical prop-

erty, high level of thermal and electrical conductivity, excellent chemical stability, high radiation resistance, and so forth. Such distinctive properties have turned SiC to be a promising material to be applied as a nuclear, turbine, and furnace reactor, and a jet engine, or even for the needs of space exploration [6]. This paper deals with synthesis of PVA/PVP/SiC nanostructures and investigating their dielectric properties to employ in different electronics fields.

2. MATERIALS AND METHODS

The nanostructures films were prepared from PVA/PVP as matrix and SiC nanoparticles (NPs) as additive by using casting technique. The film of PVA/PVP blend was prepared with ratio 77% PVA/23% PVP by dissolving of 1 gm in 30 ml distilled water. The SiC NPs were added to the PVA/PVP blend with various concentrations are 0.5%, 1%, and 1.5%. The dielectric properties of PVA/PVP/SiC nanostructures were studied at frequency range 100 Hz– $5 \cdot 10^6$ Hz by using LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The dielectric constant (ϵ') was determined by [7]:

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A}, \quad (1)$$

where C_p is matter capacitance, d is the thickness of sample; A is the area.

The dielectric loss (ϵ'') was calculated by [8]:

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

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity is given by [9]:

$$\sigma_{A.C.} = 2\pi f \epsilon' D \epsilon_0. \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1, 2 show the variation of dielectric constant and dielectric loss of PVA/PVP/SiC nanostructures with frequency. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/PVP/SiC nanostructures are decreased with an increase in the frequency. This one could be explained by the electrode and interfacial effect of the materials studied, which induces dipoles to align themselves with the electric field.

When the electric field is reversed at high frequencies, the charge is unable to keep up with the changes in the field, resulting

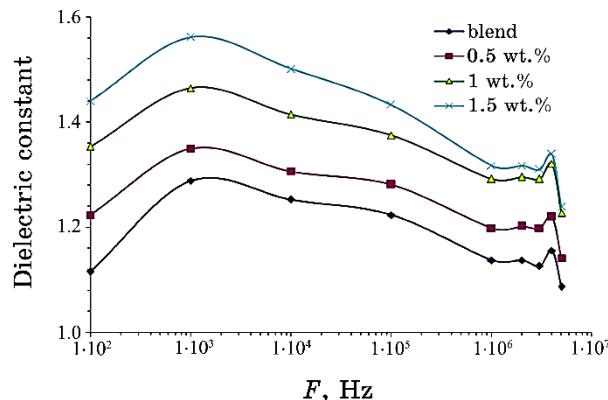


Fig. 1. Variation of dielectric constant for the PVA/PVP/SiC nanostructures with frequency.

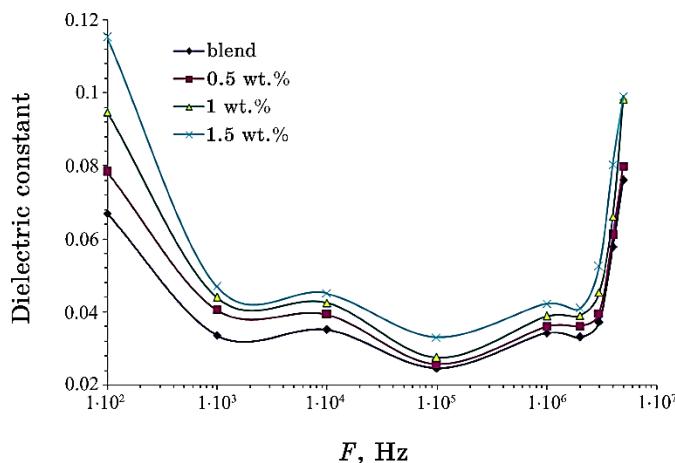


Fig. 2. Variation of dielectric loss for the PVA/PVP/SiC nanostructures with frequency.

in a delay in the charges behind the field, leading to a decrease in the values of ϵ' and ϵ'' , because the polarization resulting from the accumulated charge decreases. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/PVP are increased with an increase in the SiC-NPs' concentration, which may be related to increase in the charge-carriers' number [10–13].

Figure 3 demonstrates the behaviour of A.C. electrical conductivity of PVA/PVP/SiC nanostructures with frequency. Generally, the number of charge carriers, which have high relaxation time due to higher energy barrier and respond in low-frequency regime, might

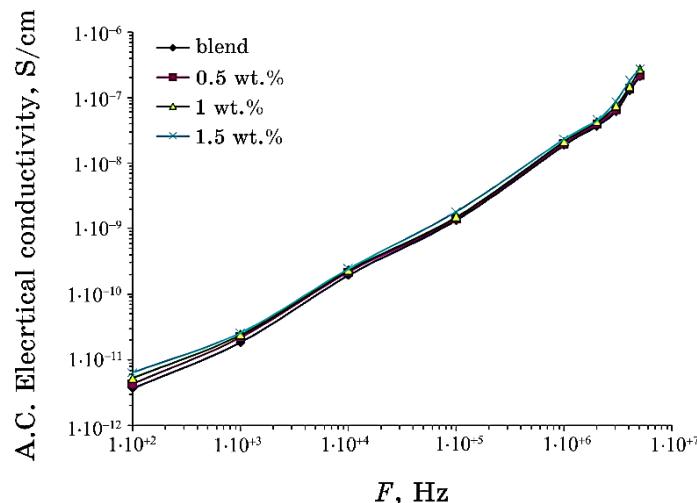


Fig. 3. Behaviour of A.C. electrical conductivity of the PVA/PVP/SiC nanostructures with frequency.

be less in number; hence, the conductivity is lower at lower frequencies. However, the number of charge carriers with low barrier heights is bigger, and they respond easily with high frequency and showed higher conductivity at higher frequencies. The A.C. electrical conductivity of PVA/PVP are increased with an increase in the SiC-NPs' content, which may be due to increase in the numbers of charge carriers [14–19].

4. CONCLUSIONS

This paper includes preparation of PVA/PVP/SiC nanostructures to use in various electrical and electronic fields. The dielectric properties of PVA/PVP/SiC nanostructures were tested at frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results showed that the dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA/PVP blend were enhanced with an increase in the SiC-NPs' content. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/PVP/SiC nanostructures were decreased, while the A.C. electrical conductivity was reduced with an increase in the frequency.

REFERENCES

1. F. J. Tommasini , L. C. Ferreira, L. G. P. Tienne, V. d. O. Aguiar, M. H. P. d. Silva, L. F. d. M. Rocha, and M. d. F. V. Marques, *Materials Research*, **21**: 6 (2018); <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018>

0086

2. S. Ishaq, F. Kanwal, S. Atiq, M. Moussa, U. Azhar, and D. Losic, *Materials*, **13**: 205 (2020); doi:[10.3390/ma13010205](https://doi.org/10.3390/ma13010205)
3. R. A. Qazi, R. Khattak, L. A. Shah, R. Ullah, M. S. Khan, M. Sadiq, M. M. Hessien, and Z. M. El-Bahy, *Nanomaterials*, **11**, No. 10: 2625 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11102625>
4. T. O. Owolabi and M. A. Abd Rahman, *Polymers*, **13**: 2697 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13162697>
5. H. M. Fahmy, H. M. Y. Okda, and A. Amr, *Egypt. J. Chem.*, **65**, No. 9: 37 (2022); doi:[10.21608/EJCHEM.2022.116818.5276](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.116818.5276)
6. A. Fuad, N. Fatriani, C. I. Yogihati, A. Taufiq, and E. Latifah, *Journal of Physics: Conf. Series*, **1011**: 012013 (2018); doi:[10.1088/1742-6596/1011/1/012013](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1011/1/012013)
7. J. T. Bendler, D. A. Boyles, C. A. Edmondson, T. Filipova, J. J. Fontanella, M. A. Westgate, and M. C. Wintersgill, *Macromolecules*, **46**: 4024 (2013); <https://doi.org/10.1021/ma4002269>
8. H. Shivashankar, K. A. Mathias, P. R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 28674 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1>
9. G. Murtaza, S. H. Bukhari, L. Ali, S. Z. Ilyas, A. Hakeem, M. N. Usmani, G. Mustafa, and F. Rehman, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **14**, No. 1: 101 (2019).
10. L. H. Gaabour, *AIP Advances*, **11**: 1 (2021); doi:[10.1063/5.0062445](https://doi.org/10.1063/5.0062445)
11. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
12. H. Ahmed and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 3: 805 (2020); doi:[10.21608/ejchem.2019.11109.1712](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.11109.1712)
13. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**: 11 (2015).
14. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotecnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
15. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
16. T. Fahmy and M. T. Ahmed, *International Journal of Materials Physics*, **6**, No. 1: 7 (2015).
17. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
18. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 1: 71 (2020); doi:[10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695)
19. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 11: 951 (2017); doi:[10.1166/sl.2017.3892](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892)

PACS numbers: 61.72.Hh, 72.80.Tm, 76.30.Pk, 76.50.+g, 77.84.Lf, 81.07.Pr, 81.40.Pq

Influence of Carbon Fibres on Properties of Composites Based on Sulfaryl-BSP-7 Copolymer

M. A. Grashchenkova¹, A.-M. V. Tomina¹, O. I. Burya¹,
S. V. Krasnovyd², A. A. Konchits², and B. D. Shanina²

¹*Dniprov's'k State Technical University,
2, Dniprobus'ka Str.,
UA-51918 Kamianske, Ukraine*

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

The paper considers the effect of low- (Uglen-9) and high-modulus (Ural-N-24/320) carbon fibres (CF) on the physical and technical characteristics of copolymer BSP-7/CF carbon plastics. All materials, namely, CF, BSP-7, and BSP-7/CF composites, demonstrate electron paramagnetic resonance (EPR) signals with different characteristics. The whole composite and its individual components' properties, as well as the interaction of the matrix with fillers are studied. The shape of EPR spectrum of CF Ural is controlled by the conduction electrons in dependence on the sample and skin-layer thicknesses for microwaves. The EPR spectra of CF Ural and Uglen are isotropic showing that these are carbonized rather than graphitized fibres. CF Uglen is characterized by a significant specific surface area, which causes a strong (by ≈ 25 times) broadening of the EPR line due to the interaction of CF electron spins with spins of air oxygen. The technology for preparing the composites, which includes magnetic mixing of the components inevitably leads to the ferromagnetic (FM) and superparamagnetic absorption signals within both BSP-7/Ural and BSP-7/Uglen. The magnetic resonance characteristics of composites depend on porosity of the samples, nature and concentration of fillers and FM impurities. The study of the tribological properties of composites shows that addition of Uglen-9 and Ural-N-24/320 fibres leads to a significant positive effect: a decrease in the friction coefficient, linear wear intensity and heat release over the restored surface of the original polymer by 1.6–2.6, 18.9–81.3 and 1.65–2.6 times, respectively.

В даній роботі розглянуто вплив низько- (Углен-9) та високомодульних (Урал-Н-24/320) вуглецевих волокон (ВВ) на фізико-технічні характеристики вуглепластиків БСП-7/ВВ. Встановлено, що всі складові, —

БСП-7, вуглецеві волокна, композити БСП-7/ВВ, — демонструють наявність парамагнетних сигналів, характеристики яких визначено зі спектрів електронного парамагнетного резонансу (ЕПР), в тому числі виявлено роль взаємодії матриці з наповнювачами. Форма спектру ЕПР ВВ Урал визначається електронами провідності в залежності від співвідношення товщини зразка та товщини скін-шару для мікрохвиль. Ізотропність ЕПР-спектрів досліджених ВВ встановлює їхню природу як карбонізованих матеріалів. ВВ Углен мають значну питому поверхню, що приводить до сильного (в ≥ 25 разів) розширення лінії ЕПР завдяки взаємодії електронних спінів Углену зі спінами молекулярного кисню повітря. Технологія синтезу композитів, яка включає магнетне переміщування компонентів, приводить до появи сигналів феромагнетного (ФМ) та суперпарамагнетного вбирання у БСП-7/Урал і БСП-7/Углен. Магнетно-резонансні характеристики композитів залежать від пористості зразків, природи та концентрації наповнювачів і ФМ-домішок. Трибологічні дослідження показали, що додавання волокон Углен-9 і Урал-Н-24/320 в БСП-7 приводить до значного позитивного ефекту: зменшення коефіцієнта тертя, інтенсивності лінійного зношування та тепловиділення по відновлювальній поверхні вихідного полімера у 1,6–2,6, 18,9–81,3 та 1,65–2,6 разів відповідно.

Key words: carbon fibres, polyarylatesulfone BSP-7, electron paramagnetic and ferromagnetic resonances, intensity of linear wear, friction coefficient.

Ключові слова: вуглецеві волокна, поліарилатсульфон БСП-7, електронний парамагнетний і феромагнетний резонанси, інтенсивність лінійного зношування, коефіцієнт тертя.

(Received 15 June, 2022; in revised form, 29 June, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymer composite materials (PCM) with fillers of various natures are widely used in many fields of science and technology, as they are characterized by an improved set of tribological and physical-mechanical properties compared to the original polymers, metals and ceramics [1, 2]. Purposeful creation of new PCM with the set characteristics, it is impossible without knowledge of their structure, electric and magnetic properties at the atomic and molecular level. It is important to control both the electronic properties of the base polymers and fillers, the degree of their dispersion in the composite and the mechanisms of interaction with the polymer matrix. Among the many PCM, one of the most common is carbon plastic (CP), which contains as a filler low- and high-modulus carbon fibres (CF). The scope of these data is very diverse: thermal protection of spacecraft and satellite components, automotive, friction units of various mechanisms, including in agricultural engineering, the use of activated CF as effective sorbents and more.

One of the features of explosives is their turbostratic structure, in which adjacent graphite layers are rotated at an angle relative to the normal to the layer, which is also accompanied by an increase in the distance between the individual layers [4]. The magnitude of these effects depends on many factors, including the type of raw material and the processing temperature of CF. As a result, the structure of CF consists of layers several microns long and about a nanometer-thick [4, 5]. Accordingly, the electronic properties of CF are determined by the presence of both conduction electrons (CE) and a significant concentration of localized centres—defects such as broken carbon bonds [6, 7]. It is likely that the features of the electronic structure of CF will be reflected in their mechanical properties as well as the properties of composites with their participation. One of the effective methods of studying the electronic structure of solids is the method of electron paramagnetic resonance (EPR). This applies to studies of both dielectrics and conductive materials, the theory of spin resonance of conduction electrons (CESR) which is developed in detail [8–11].

Among the polymer matrices of considerable interest is polyarylatesulfone BSP-7. This material surpasses the known serial polymers of tribotechnical purpose in terms of performance (strength and toughness): caprolon B, polyamide PA 6 210/310, polyamide 12-L. due to the presence of sulfonic groups in the chemical composition. However, low wear resistance hinders its widespread use in tribological compounds. It is known from the literature [12, 13] that low- and high-modulus CF improve the tribological properties of aliphatic and aromatic polyamides, because of which the developed PCM is actively used in the agricultural, metallurgical and automotive industries instead of serial materials.

The aim of this work was to develop high quality composites for tribological applications based on BSP-7 with CF as fillers. The influence of low- (Uglen-9) and high-modulus (Ural-N-24/320) CF on the features of para- and ferromagnetic responses of polymer, nano-filters and composites, processes of polymer–filler interaction, and tribological properties of the obtained composites was studied.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

As a polymer matrix for the creation of CP was chosen polyarylatesulfone block copolymer sulfaryl BSP-7. This polymer was synthesized under the conditions of acceptor-catalytic polycondensation in an organic solvent based on 2,2-di (4-oxyphenyl) propane, phenolphthalein, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone and dichloranhydrides of tere- and isophthalic acids. As filler, we chose carbon fibres: low-(Uglen-9, further Uglen) and high-modulus (Ural-N-24/320, further

TABLE. Technical characteristics of carbon fibres [3].

Parameter	Carbon fibre	
	Ural-N-24/320	Uglen-9
Length of fibre, mm		3–4
Density, g/cm ³	1.5	1.6
Tensile strength, H/tex	1.5–2.0	3.5–5.0
Breaking elongation, %	1	—
Elasticity modulus, GPa	60–80	15–18

Ural) produced by PC ‘Svetlogorsk Khimvolokno’, the main properties of which are given in Table. The choice of CF was determined, on the one hand, their technical characteristics and, on the other hand, cost. The PCM based on copolymer BSP-7 containing CF Uglen (10–30 mass.%) and Ural (10–30 mass.%) was made by compression moulding according to the method described in [14].

The EPR is an effective method for studying the electronic and magnetic properties of matter, including the mechanisms of interaction between the polymer matrix and fillers in composites. Since both the polymer matrix BSP-7 and all the fillers used in this work had paramagnetic or ferromagnetic properties, EPR studies have become an important component of the development of CP based on BSP-7. EPR measurements were performed at room temperature using an X-band Radiopan X-2244 spectrometer (microwave frequency $\nu \approx 9.4$ GHz) with 100 kHz magnetic field modulation. The estimated accuracy in determining the *g*-factor was of $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. The absolute accuracy of the spin concentration (N_s) was of $\pm 50\%$. Measurements were performed on both source and evacuated samples. To do this, the latter was placed in a quartz tube and pumped out for 1 hour at $T = 413$ K. After that, the sample was moved to the resonator of the spectrometer, and the EPR spectrum was recorded without changing the pumping out conditions.

Tribological properties (coefficient of friction (*f*), intensity of linear wear (I_h) and heat dissipation (*q*)) were studied under friction conditions without lubrication on a friction disk machine [16], steel 45 (45–48 HRC, $R_a = 0.32$ μm) at a load of 0.6 MPa and a sliding speed of 1 m/s, the friction path was of 1000 m.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Magnetic Resonance Properties. Samples for EPR measurements of carbon fibres in the form of bundles were placed in a quartz tube, so that the axis of the carbon fibre was directed perpendicular or parallel to the external magnetic field. In the case of crushed and

diluted in paraffin explosives, chaotic distribution of CF in all directions was realized. Chaotic particle distribution was naturally realized in powder samples of BSP-7/CF composites.

Figure 1 shows the EPR spectrum of the powder sample BSP-7.

Theoretical analysis of the spectrum (dotted curve in Fig. 1) showed that it consists of an intense signal with the following parameters: $N_s \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ g}^{-1}$, $g = 2.0028$, line width $\Delta B_{pp} = 0.66 \text{ mT}$, and a weaker signal with parameters as follow: $N_{loc} \approx 4.8 \cdot 10^{13} \text{ g}^{-1}$, $g = 1.993$, $\Delta B_{pp} = 0.58 \text{ mT}$.

Figure 2 shows the EPR spectrum of the CF bundles Ural.

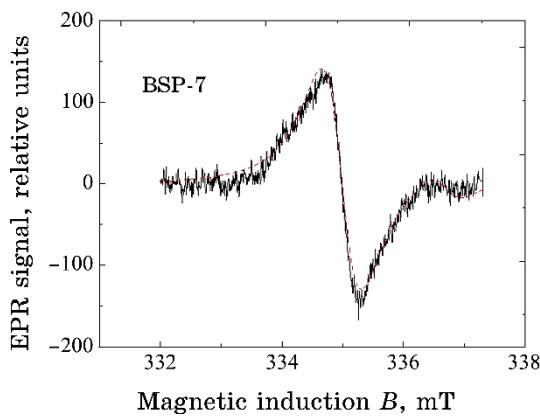


Fig. 1. EPR spectrum of polymer BSP-7 powder sample.

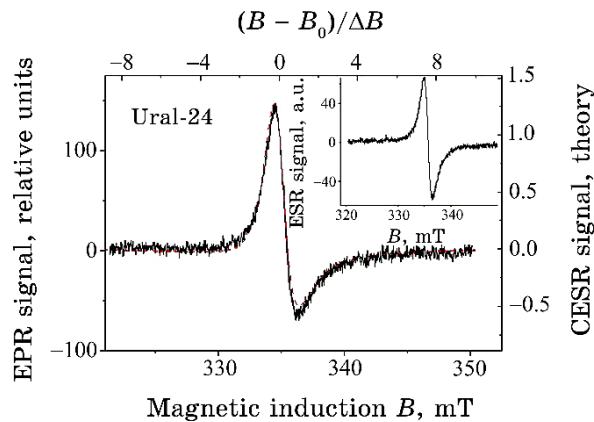


Fig. 2. Spin resonance of conduction-electrons' signal of the CF bundles Ural. Dashed line—simulated spectrum in dimensionless units calculated according to the theory [7–10]. The insert shows a spectrum of fibres dispersed in a paraffin matrix. $v = 9406 \text{ MHz}$.

The following parameters of the spectrum were determined: $N_s \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ g}^{-1}$, $g = 2.0030$, $\Delta B_{pp} = 1.7 \text{ mT}$. These data refer to the symmetric line with the Lorentz shape shown in the insert. The data for the asymmetric CESR line with the Dyson shape, calculated on the basis of the spin-resonance theory of conduction electrons [7–10], as expected, coincide with those obtained for the dispersed sample. It is established that the orientation of CF relative to the direc-

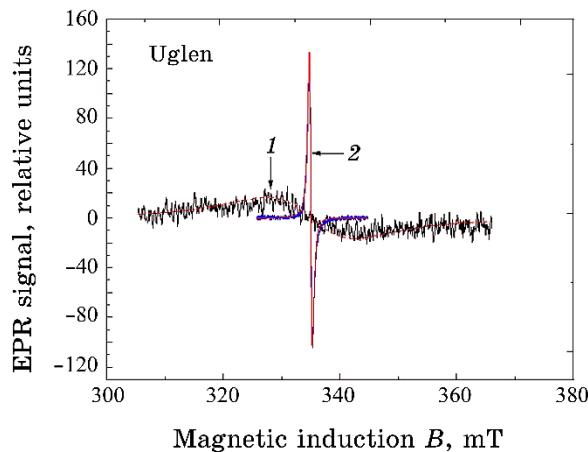


Fig. 3. EPR spectrum of the CF bundles Uglen. 1—sample in the air; 2—pumped out for 1 hour at $T = 413 \text{ K}$. Modulation amplitude were chosen optimal for each case.

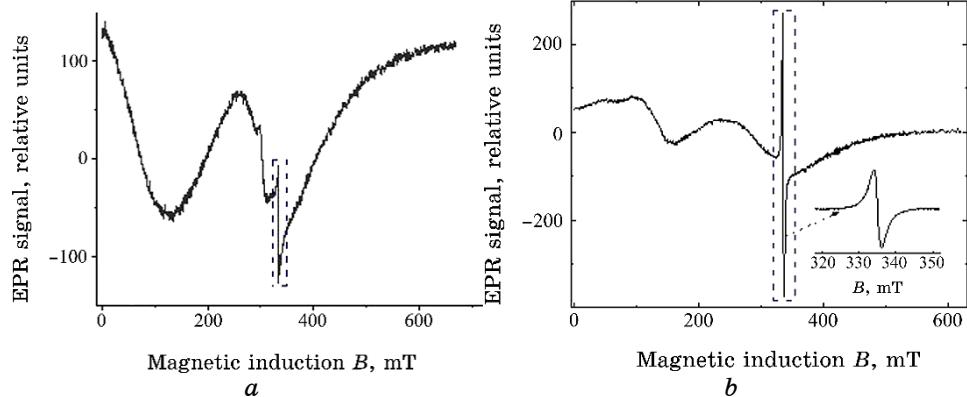


Fig. 4. Spectra of magnetic resonance signals for samples of composite BSP-7/Ural with the content of CF 10 (a) and 30 mass.% (b). Broad intense signals are due to the FMR and SPM resonances. Narrow paramagnetic signals (marked by dashed frame) belong to CF. Spectra were recorded under pumping out conditions at $T = 413 \text{ K}$.

tion of the magnetic field does not affect the value of the g -factor.

Figure 3 presents the EPR spectra of low-modulus CF Uglen.

The parameters of the spectra in Fig. 3 were determined after comparing the experimental spectra with those theoretically calculated according to the theory [8, 11]. The results are as follow: $N_s \approx 7 \cdot 10^{17} \text{ g}^{-1}$, $g = 2.0030$, $\Delta B_{pp} = 12 \text{ mT}$ and 0.45 mT for lines 1 and 2, respectively. It is seen that the EPR line dramatically expands in air due to the presence of paramagnetic molecular oxygen.

In the BSP-7-based composites with CF Ural and Uglen fillers, the situation changes significantly. Signals from fillers are still present, but their characteristics are changing. In addition, new ferromagnetic (FMR) and superparamagnetic (SPM) signals are emerging, the nature of which is related to the technology of obtaining CP, which includes the process of magnetic mixing of the mixture using ferromagnetic particles [11]. The magnetic resonance spectra of the composite BSP-7/Ural with a CF content of 10 and 30 mass.% are given in Fig. 4, *a*, *b*, respectively. The pumping out of the samples does not affect the FMR and SPM signals; at the same time, the EPR signals from CF are narrowed during pumping with a corresponding increase in their amplitude. It can also be seen that the amplitude of FMR and SPM signals is ≈ 2 times larger for the composite with 10 mass.% CF (Fig. 4, *a*) compared to the composite with 30 mass.% CF (Fig. 4, *b*). The behaviour of the EPR line width of samples 1–4 with different content of CF Ural turned out unexpected (Fig. 5).

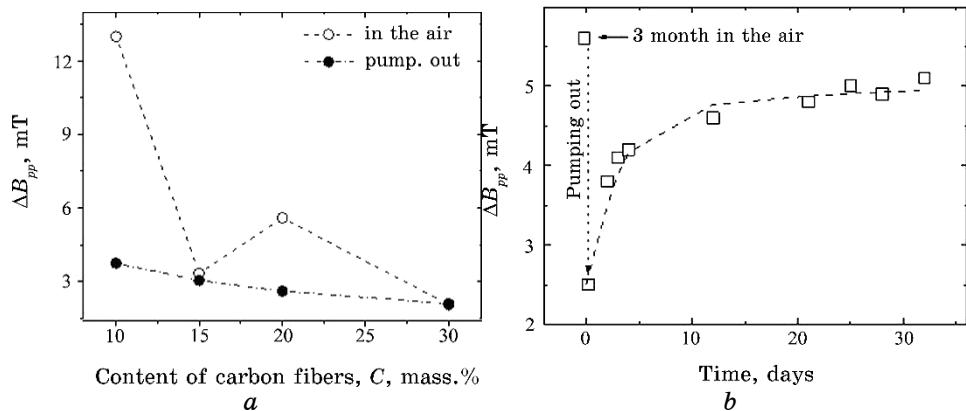


Fig. 5. (a) Dependence of the EPR line width of BSP-7/Ural composite samples with different fillers' content in the air and when pumping out for 1 hour at $T = 413 \text{ K}$; dashed lines are an eye guide. **(b)** An increase in the width of the EPR line for the composite BSP-7 samples with 20 mass.% CF Ural in the air after pre-pumping the sample; the dashed curve is constructed according to formula (1).

Figure 5, *a* shows that, in air, the width of the EPR line of the filler Ural can significantly exceed its width outside the composite content. The effect is strong for samples 1 and 3, and almost imperceptible for samples 2 and 4. Figure 5, *b* also shows that the gas permeability of the composite occurs at room temperature too, but the speed of the processes is much lower. According to the work [14] on the study of absorption processes in porous carbon, the curve in Fig. 5, *b* describes the rate of diffusion of oxygen entry and filling of the immediate environment of paramagnetic centres (PC), because ΔB_{pp} is proportional to the oxygen concentration in the PC environment. The dashed curve is calculated theoretically according to the law [14]:

$$\Delta B_{pp}(t) = \Delta B_{pp,\max} \frac{\exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right)}{1 + \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right)}, \quad (1)$$

where $\tau_1 = 14.4$ hours is the time of oxygen diffusion in the sample.

A significantly different situation is observed for BSP-7/Uglen composites. The FMR and SPM resonance signals are also observed in them (Fig. 6). However, the EPR signals from Uglen fillers have a different dynamics in them, when pumping out samples.

Under the conditions of pumping out samples of this composite at $T = 413$ K, the dynamics of the signals is such that regardless of the

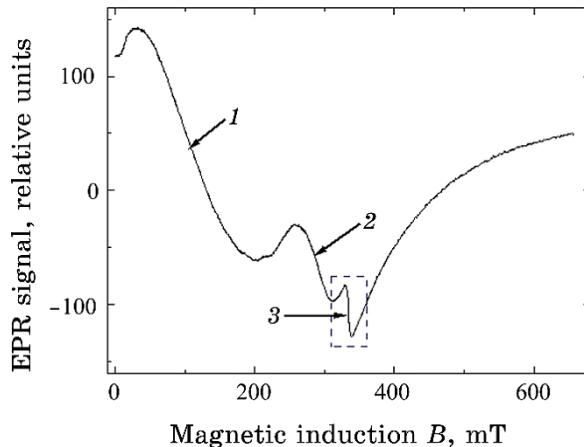


Fig. 6. Signals of FMR (1), SPM (2) and EPR (3) in the composite BSP-7/Uglen with a content of the CF Uglen 30 mass.%. The spectrum is recorded in the air. The EPR line width from CF Uglen (line 3, marked by dashed frame) $\Delta B_{pp} \approx 9$ mT.

content of Uglen filler (samples 5–8), the EPR signals from it are narrowed in all samples approximately equally, namely, to the value of $\Delta B_{pp} \approx 0.5\text{--}0.6$ mT, inherent to that in CF Uglen.

Analysis of EPR Results and Discussion. It follows from Fig. 1 that the polymer BSP-7 has paramagnetic properties. The concentration of defects is small: $N_s \approx 4 \cdot 10^{14}$ g⁻¹. The value of their *g*-factor $g = 2.0028$ and EPR line width $\Delta B_{pp} = 0.6$ mT are very similar to the data for dangle bonds in polymer chains of other polymers, for example, in aromatic polyamide phenylene [2]. In bulk samples, the concentration of dangling bonds, as expected, is approximately an order of magnitude lower.

The Ural filler EPR spectra (Fig. 2) show an asymmetric Dyson shape line for CF bundles and a symmetric line for dispersed samples. The spectral parameters for both types of samples are almost identical, indicating that the nature of paramagnetism does not change.

The Dyson shape line is typical for the EPR of the conductive samples. The parameters of such spectra are described with the involvement of the theory of spin resonance of conduction electrons, developed in [7–10]. CESR theory takes into account the processes of electron diffusion in the volume of the skin layer into which the radio frequency field penetrates. If the thickness of the conductive sample significantly exceeds the thickness of the skin layer, the Dyson shape characterizes the CESR line, which is a consequence of the simultaneous manifestation of the contributions of dispersion and absorption [7–9]. In our case, the calculated CESR spectrum (dashed curve in Fig. 2) well describes the experiment with the following parameters: $g = 2.0030 \pm 2 \cdot 10^{-4}$, $\Delta B_{pp} = 2$ mT, $R = 50$, where $R = (T_D/T_2)^2$, T_D is the time of diffusion of the electron through the skin layer, T_2 is the time of spin relaxation of the electron.

It is also known [7–10] that, when the thickness of the conductive sample is less than the depth of the skin layer for a given microwave frequency, the CESR line becomes symmetrical one, and its shape becomes of Lorentz's type. Indeed, the CESR line of the same CF bundles, but crushed and dispersed in paraffin, acquires the Lorentz's shape (see insert in Fig. 2). It is important to note that the value of *g*-factor is the same for all fibre orientations, *i.e.*, there is no spectral anisotropy. This directly indicates that Ural CF are carbonized, not graphitized.

Another type of fibre is low-modulus Uglen fibre, which has different properties. Due to the peculiarities of its structure, high conductivity of samples [3], and a small length of individual fibres as well as because of a larger specific surface area of the samples, the EPR line is symmetrical, and its width is determined by the interaction of electronic spins of Uglen with molecular oxygen spins. In our case, the effect of broadening the EPR line of CF Uglen due

to oxygen is strong, approximately 25 times (see Fig. 3).

Magnetic resonance signals in BSP-7/Ural and BSP-7/Uglen composites are much more complex. First, new signals of ferromagnetic and superparamagnetic resonances are registered. The intensity of the FMR and SPM signals, and their ratios in samples with different content of fillers, changes. The reason for this behaviour is related to the technology of obtaining these composites, where the process of magnetic mixing of the initial mixture plays an important role. This process is accompanied by the friction of strong fibres with uniaxial FM particles—mixing activators, because of which micro- and nanoparticles of FM material are cleaved, which are responsible for the FM and SPM properties of the prepared composites [11]. A characteristic feature of these composites is the dependence of the intensity of the FMR and SPM signals on the nature of the fillers (Ural, Uglen) and their percentage amount in the composite (see Fig. 4 and Fig. 6).

The behaviour of EPR signals in BSP-7/Ural composites with different filler concentrations turned out to be unexpected. Thus, evacuated samples 1–4 show a gradual decrease in the width of the EPR line ΔB_{pp} from 3.75 mT to 2.1 mT with increasing filler concentration from 10 to 30 mass.%. At the same time, these samples, which were in contact with air for 1–2 months (paramagnetic oxygen!), show a nonmonotonic change in ΔB_{pp} from 12 to 2.1 mT, which does not correlate with the change in filler concentration (see Fig. 5). The analysis showed that the reason for this behaviour is the difference in the porosity (density) of the composite samples. It can be expected that the best tribotechnical characteristics of the composite will be characteristic of the densest samples 2 and 4. At the same time, in the composites BSP-7/Uglen, it was found that regardless of the change in the concentration of Uglen CF from 10 to 40 mass.%, the pumping out of samples at $T = 413$ K always leads to a decrease in the EPR line width of Uglen from 9–12 mT to 0.45–0.6 mT, *i.e.*, the value of the line width inherent in pure pumped powdered samples of Uglen.

Tribological Properties of Composites. Analysis of the results of tribological properties of carbon plastics showed that the use as a filler of low-modulus fibre Uglen (Fig. 7) reduces the intensity of linear wear and friction coefficient of the original polymer in 6.7–18.9 and 1.1–1.6 times, respectively.

The introduction of high-modulus CF fillers Ural (Fig. 8) into the BSP-7 block copolymer proved to be more effective compared to Uglen, the intensity of linear wear and the friction coefficient is decreased in 39.2–81.3 and 2.2–2.6 times. This is because this filler is characterized by high strength characteristics (see Table) and, as a result, strengthens the polymer matrix more, because of which CP

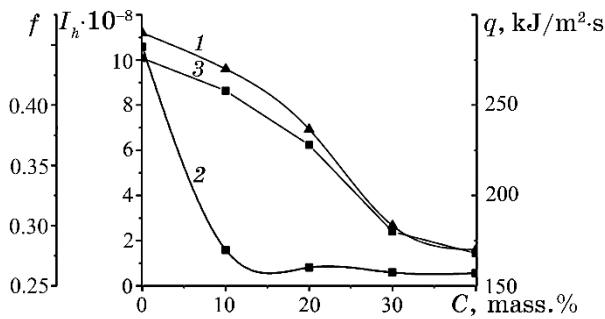


Fig. 7. Influence of CF Uglen content (C , mass.%) on friction coefficient (f , 1), intensity of linear wear (I_h , 2), and heat release (q , 3) of block copolymer sulfaryl BSP-7.

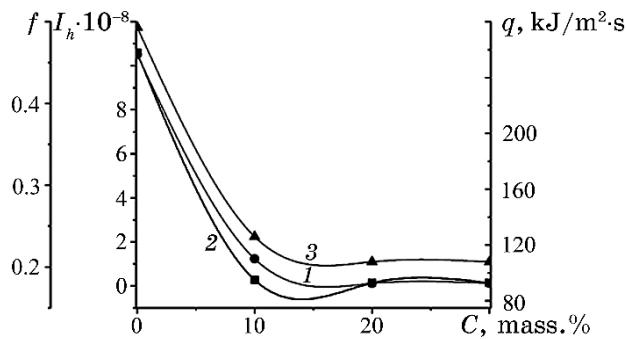


Fig. 8. The effect of the percentage of CF Ural (C , mass.%) on coefficient of friction (f , 1), intensity of linear wear (I_h , 2), and heat (q , 3) block copolymer sulfaryl BSP-7.

has a stronger resistance to abrasion and external deformations.

The decrease of heat intensity in 1.65 (Fig. 7) and 2.6 (Fig. 8) times in the contact zone between the counter body and the sample is probably [15] due to an increase in the thermal conductivity of the CP, which provides heat removal from the friction zone. In general, the improvement of the tribotechnical characteristics of the original polymer can be explained by the fact that, in the process of friction on the steel counter-friction transfer, film is formed, resulting in friction occurring according to the ‘polymer–polymer’ scheme [12].

4. CONCLUSION

The magnetic resonance properties of fillers and composites BSP-7/CF at the atomic level reflect the relationship between the charac-

teristics of fillers and composites with their participation. In particular, this concerns to the porosity of composites, gas permeability at different temperatures, and ferromagnetic properties as a side effect of the technological process of synthesis of composites. Analysis of the results of operational properties of the developed CP showed that the use of Uglen-9 and Ural-N-24/320 as a filler for block copolymer BSP-7 is a promising way to improve its tribotechnical characteristics: reducing friction, intensity of linear wear and heat on the reducing surface of the original polymer in 1.6–2.6, 18.9–81.3 and 1.65–2.6 times, respectively. It is established that more effective improvement of these properties takes place for Ural-N-24/320 filler.

REFERENCES

1. A. I. Burya, Ye. A. Yeromina, A. A. Konchits, S. V. Krasnovid, and N. I. Tverdostup, *Kompozitsionnye Materialy*, **9**, No. 2: (2016) (in Russian).
2. O. I. Burya, Ye. A. Yeromina, O. B. Lysenko, A. A. Konchits, and A. F. Morozov, *Polimerni Kompozyty na Osnovi Termoplastichnykh V'yazhuchykh* [Polymer Composites Based on Thermoplastic Binders] (Dnipro: Srednyak T. K. Press: 2019) (in Ukrainian).
3. A. I. Meleshko and S. P. Polovnikov, *Uglerod, Uglerodnyye Volokna, Uglerodnyye Kompozity* [Carbon, Carbon Fibres, Carbon Composites] (Moskva: Sayns–Press: 2007) (in Russian).
4. W. Ruland, *Advanced Materials*, **2**, No. 11: (1990); <https://doi.org/10.1002/adma.19900021104>
5. Xiaosong Huang, *Materials*, **2**, No. 4: (2009); <https://doi.org/10.3390/ma2042369>
6. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, L. Spain, and H. A. Goldberg, *Graphite Fibers, and Filaments* (Springer-Verlag: 2013), p. 382.
7. S. Lijewski, M. Wencka, S. K. Hoffmann, M. Kempinski, W. Kempinski, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Physical Review B*, **77**: 014304 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014304>
8. G. Feher and A. F. Kip, *Physical Review*, **98**, No. 2: 337 (1955); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.337>
9. F. J. Dyson, *Physical Review*, **98**, No. 2: 349 (1955); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.349>
10. J. H. Pifer and R. Magno, *Physical Review B*, **3**: 663 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.663>
11. V. G. Gavriljuk, S. P. Efimenko, Y. E. Smuk, S. U. Smuk, B. D. Shanina, N. P. Baran, and V. M. Maksimenko, *Physical Review B*, **48**: 3224 (1993); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.3224>
12. O. I. Burya and A.-M. V. Tomina, *Journal Functional Materials*, **26**, No. 3: 525 (2019); <https://doi.org/10.15407/fm26.03.525>
13. A. Konchits, Ye. Yeromina, A.-M. Tomina, O. Lysenko, S. Krasnovyd, and O. Morozov, *Advanced Polymer Composites for Use on the Earth and in*

- Space* (New York: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd: 2021);
<https://doi.org/10.1201/9781003131915>
- 14. A. I. Burya, M. A. Grashchenkova, and R. A. Shetov, *Journal Fibre Chemistry*, **50**, No. 1: 57 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9930-2>
 - 15. A. I. Burya and Y. A. Yeriomina, *Journal of Friction and Wear*, **37**, No. 2: 151 (2016); <https://doi.org/10.3103/S1068366616020033>

PACS numbers: 81.05.-t, 81.07.Pr, 82.35.Np, 83.80.Ab, 85.60.-q, 87.85.Qr, 87.85.Rs

Recent Review on Metal-Oxide-Nanoparticles-Doped Polymethyl Methacrylate (PMMA) for Modern Fields

Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim

*College of Education for Pure Sciences, Department of Physics,
University of Babylon,
Hillaq, Iraq*

The polymers like polymethyl methacrylate (PMMA) have unique characteristics, which made them to be considered as promising material for various biomedical, electronics and optics applications. Metal-oxide nanoparticles have huge applications in different approaches. This work includes a recent review on polymer like PMMA doped with metal-oxide nanoparticles such as SiO_2 and CeO_2 . The previous studies showed that the nanocomposites of PMMA/metal-oxide nanoparticles have many applications in the biomedical, electronics, optical and optoelectronics fields.

Полімери, такі як поліметилметакрилат (ПММА), мають унікальні характеристики, що зробило їх перспективним матеріалом для різних біомедичних, електронних та оптичних застосувань. Металооксидні наночастинки мають величезне застосування в різних підходах. Ця робота включає недавній огляд полімерів, таких як ПММА, легованих металооксидними наночастинками, такими як SiO_2 та CeO_2 . Попередні дослідження показали, що нанокомпозити ПММА/металооксидні наночастинки мають багато застосувань у біомедичній, електронній, оптичній та оптоелектронній сферах.

Key words: polymethyl methacrylate, metal-oxide nanoparticles, biomedical nanotechnologies, optoelectronics.

Ключові слова: поліметилметакрилат, металооксидні наночастинки, біомедичні нанотехнології, оптоелектроніка.

(Received 15 February, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymers are large molecules made up of many small molecules.

These macromolecules may be linear, slightly branched, or highly intertwined [1]. The small molecules used as the building blocks for these larger molecules are known as monomers. Monomers are small molecules can be joined together in a repetitive manner to form more complex molecules called polymers [2]. The polymerization process is the process that allows a simple low molecular weight compound to combine and form a high molecular weight complex. The polymerization processes can be classified into two types: gradual (condensation) polymerization and addition (chain growth) [3, 4].

As for nanomaterials, the nanoparticles (NPs) include particles having size between 1 and 100 nm, These particles have different properties at their atomic level due to their size [5].

Nanoparticles can be classified as metal nanoparticles, semiconductor nanoparticles, non-metal ceramic nanoparticles, and a well-known type is carbon nanoparticles [6]. The field of nanotechnology is one of the most popular areas of current research and development for basically all technical disciplines, and this obviously includes polymer science and technology [7]. Even before nanotechnology was recognized as a new scientific field, work on the manufacture and production of nanomaterials and nanostructures began a long time ago. However, research in this field has accelerated rapidly in the past decade, resulting in an influx of papers in a number of journals, and the field of nanotechnology is changing and expanding rapidly [8]. In general, most polymers were only used to make low-cost materials that were only used for a few applications. However, due to rapid technological advancements, some components currently used in manufacturing have had to be replaced with newer materials with improved specifications; as a result, studies of electrical and optical properties of polymers have gotten a lot of attention in recent years due to their usage in electronic and optical devices. In crystalline, semi-crystalline, and monocrystalline polymers [9, 10].

2. POLYMER STRUCTURE

The physical properties of polymer materials depend on the molecular weight and shape as well as on the molecular structure [11]. Polymers are classified according to their chemical composition into three main types (linear, branched and cross-linking polymers).

Linear polymers: these polymers have a linear structure and are generally thermoplastic polymers, and with the exception of materials with very high molecular weight, they are soluble in solvents. The basic of these polymers is a single molecular chain of a certain length connected to each other in a linear form.

As for the branched polymers, there are branches that arise from the original polymer chain. Branching may result in several physical properties in the polymer such as lower solubility in solvents, higher softening point and lower properties of thermoplastics.

In addition, the last type is cross-linked polymers. These polymers have a three-dimensional network structure where chemical bonds are intertwined with each other in a complex manner [4, 12].

Thermoplastic polymers: most thermoplastics have a high molecular weight. The polymer chains associate by intermolecular forces, which weaken rapidly with increased temperature, yielding a viscous liquid. In this state, thermoplastics may be reshaped and are typically used to produce parts by various polymer processing techniques such as injection moulding, compression moulding, extrusion and calendering [13].

Thermosetting polymers: the molecules in this type of polymers are linked by strong covalent bonds within the cross-linking property, which leads to the formation of polymeric chains with a three-dimensional network structure. Branched while it is still soluble, but as the reaction continues for a longer period of time, the polymer begins to harden gradually [14].

Polymers are classified [14, 15] depending on the homogeneity of repeating units in to:

- a) homopolymer: it is a polymer that consists of the same unit of basic building blocks (monomers), an example of which is polyethylene;
- b) copolymers: where the building blocks of a polymer are more than one type, as in the polymer (styrene—butadiene);
- c) composite polymers: it is the process of adding some material to homogeneous polymers in order to change in some of its characteristics and the entering of new recipes on it [14, 15]. Matrix (the base material) and additives are the two basic components of the compound. The additives coat the other ingredients and make them more viscous [16].

3. NANOCOMPOSITES

Nanocomposites are materials in which at least one of the phases has nanoscale dimensions [17]. These are high-performance materials with novel property combinations and design possibilities, and their capabilities are so promising that they may be used in a wide range of applications, from packaging to biomedicine. Materials can exhibit new properties such as electrical conductivity, dielectric behaviour, flexibility, greater strength, different colour, and greater activity properties with only a size reduction and no change in the material itself, which the same materials do not exhibit at the mi-

cro or micro scale [18]. Nanocomposites are made up of synthetic and natural polymers, as well as nanomaterials, which are materials with nanoscale dimensions or are made up of nanoscale building blocks [19]. Nanocomposites have mechanical, electrical, thermal, electronic, and electrochemical properties that differ significantly from their component constituents [20].

Nanotechnology is a new science that has developed, in which it has been observed that materials exhibit significantly different properties at nanometer sizes compared to properties of the same material at larger particle sizes [21]. Nanotechnology is an emerging multidisciplinary technology that has flourished in many fields during the last decade, including materials science, mechanics, electronics, optics, medicine, plastics, energy and aerospace [22]. Nanotechnology has opened new horizons in various fields of life, the most important of which is the field of medicine [23]. Nanomaterials are being developed as drug delivery mediums, contrast agents and diagnostic devices, and some are now being studied in clinical trials. Nanomaterials are now being designed to help transport diagnostic or therapeutic agents through biological barriers access to particles to mediate molecular interactions; and detect molecular changes in a sensitive and high-throughput manner [24]. The nanocomposites of nanomaterial-doped polymer (such as PMMA), composites' structures and ceramic matrix nanocomposites included huge applications in many fields like electronics and optoelectronics [25–44], sensors [45–50], optical fields [51–55], radiation shielding and bioenvironmental [56–62], antibacterial [63–65] and thermal energy storage [66–67].

3.1. Polymethyl Methacrylate (PMMA)

PMMA is one of the oldest and most popular polymers. Polymethacrylate has been seen as an alternative to glass in a variety of applications and is currently widely used in glazing applications. This material is one of the toughest polymers, a clear glassy with a glossy finish and good weather resistance. Polymethacrylate is naturally transparent and colourless. Visible light transmission is very high. Polymethacrylate polymeric compounds are well known for their importance in technical applications [68]. Methacrylate has attracted much attention for their use as optical components and in optoelectronic devices due to their low cost and scale. PMMA is an important and interesting polymer due to the attractive physical and optical properties crucial to its wide application. This is a thermoplastic material with good tensile strength and toughness, high toughness, transparency, good insulation properties and thermal stability dependent on texture. PMMA has some disadvantages

such as embrittlement and low chemical resistance which can be eliminated by chemical or physical materials [69]. As for some properties of PMMA colourless polymer, this polymer dissolves at 130°C with water, One of the polymers that has a high resistance to sunlight, and is known to withstand temperatures up to 100°C and as low as 70°C. It also possesses good optical properties. It has low resistance to chlorinated and aromatic hydrocarbons. As for its solubility, PMMA shows little deviation as its solubility is somewhat complex, starting with swelling in the solvent and the subsequent formation of a very fine layer on its surface face. Then, it follows the diffusion of the solvent throughout the polymer before giving a homogeneous solution with the solvent, so PMMA takes a few minutes before it completely dissolves, even if it's inside the best solvent [70]. PMMA is widely used in engineering and decoration and in extensive applications in automobiles, home appliances, aircraft cockpits, dentures, laser disc manufacturing, manufacturing, and synthesis of semiconductor materials used in the manufacture of electronic devices [71].

3.2. Silicon Oxide (SiO_2)

Silicon dioxide, also known as silica, is a silicon oxide with the chemical formula SiO_2 . The most common in nature as quartz and in various living things [72]. Silica is another name for the chemical compound composed of silicon and oxygen with the chemical formula SiO_2 , or silicon dioxide. It has many forms, but all forms of silica are identical in chemical composition, but have different atomic arrangements. Silica compounds can be divided into two groups, crystalline (or *c*-silica) and amorphous silica (*a*-silica or non-crystalline silica). *c*-silica compounds have structures with repeating patterns of silicon and oxygen. The chemical structures of silica are randomly related when compared to silicate. All forms of silica are odourless solids composed of silicon and oxygen atoms. Silica particles become suspended in the air and form non-explosive dust. Silica may combine with other metallic elements and oxides to form silicates [73].

3.3. Cerium Oxide (CeO_2)

Cerium oxide is an oxide of a rare earth mineral, for instance, a pale yellow powder with the chemical formula CeO_2 . It is an important commercial product and an intermediate in the purification of elements from ores [74]. Cerium oxide (CeO_2), also known as ceria, is used in many technological applications [75], traditionally as a polisher in chemical mechanical polishing processes in the semi-

conductor industry and as a catalyst in solid oxide fuel cells. In the past ten years, there has been significant and growing research interest in cerium oxide nanoparticles for its distinctive catalytic properties, convertible redox reaction, and electronic configurations as well as use in a wide range of applications in biomedicine, biotechnology, and agriculture [76].

4. CONCLUSIONS

The present work includes a recent review on PMMA doped with metal-oxide NPs. The previous studies showed that the nanocomposites of PMMA/metal-oxide NPs have many applications in the biomedical, electronics, optical and optoelectronics fields.

REFERENCES

1. J. W. Nicholson, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, No. 39: 3867 (2006); <https://doi.org/10.1039/B611916F>
2. J. M. G. Cowie and V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* (CRC Press: 2007); <https://doi.org/10.1201/9781420009873>
3. V. Sankar, T. S. Kumar, and K. P. Rao, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, **17**, No. 2: 24 (2004); <https://go.gale.com/ps/i.do?id=GALE%7CA165431689&sid=googleScholar&v=2.1&it=r&>
4. M. Akay, *Introduction to Polymer Science and Technology* (Bookboon: 2012), p. 269; <https://b-ok.asia/ireader/3172353>
5. C. Yang, W. Li, Z. Yang, L. Gu, and Y. Yu, *Nano Energy*, **18**: 12 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.09.008>
6. H. Al-Johani and M. A. Salam, *Journal of Colloid and Interface Science*, **360**, No. 2: 760 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.097>
7. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites*, **49**, No. 15: 3187 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
8. S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis* (2013), p. 352; <https://books.google.iq/books?hl=ar&lr=&id=6D2ZC3qjYCoC&>
9. G. A. Kontos et al., *eXPRESS Polymer Letters*, **1**, No. 12: 781 (2007); <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.624.4116&rep=rep1&type=pdf>
10. S. Nagarajan and K. Arumugam Kuppusamy, *India. J. Nanobiotechnol.*, **11**, Article No. 39 (2013); <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-39>
11. J. M. Schultz, *Polymer Materials Science* (New Jersey: Prentice-Hall: 1974), p. 524.
12. Y. Yagci, S. Yildirim, and A. Onen, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, Iss. 4: 527 (2001); [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010201\)202:4%3C527::AID-MACP527%3E3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010201)202:4%3C527::AID-MACP527%3E3.0.CO;2-2)
13. A. Shenoy, *Thermoplastic Melt Rheology and Processing* (CRC Press: 1996), p. 480; <https://doi.org/10.1201/9781482295535>
14. R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, and M. Zelner, *Mater. Lett.*,

- 45, Nos. 3–4: 154 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00096-3)
15. O. Olatunji, *Classification of Natural Polymers*, in *Natural Polymers* (Ed. O. Olatunji) (Cham: Springer: 2016), p. 1; https://doi.org/10.1007/978-3-319-26414-1_1
16. S. Pilla, *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, 81: 620 (2011); <https://books.google.iq/books?id=UX-9Z5jx-IsC>
17. M. Dahshan, *Introduction to Material Science and Engineering* (New York: McGraw Hill: 2002), p. 1.
18. R. Roy, R. A. Roy, and D. M. Roy, *Materials Letters*, 4, Nos. 8–9: 323 (1986); [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(86\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0167-577X(86)90063-7)
19. J. Cuppoletti, *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods* (BoD–Books on Demand: 2011), p. 418.
20. A. H. Doulabi, K. Mequanint, and H. Mohammadi, *Materials*, 7, No. 7: 5327 (2014); <https://doi.org/10.3390/ma7075327>
21. P. Mariselvi and G. Alagumuthu, *Journal Nanoscience Technology*, 16 (2015).
22. G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications* (Imperial College Press: 2004), p. 433; https://books.google.iq/books?id=Ez1dYxO_ma8C
23. R. A. Freitas Jr, *Interational Journal of Surgery*, 3, No. 4: 243 (2005); <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.ijsu.2005.10.007>
24. B. Y. S. Kim, J. T. Rutka, and W. C. W. Chan, *N. Engl. J. Med.*, 363, No. 25: 2434 (2010); <https://www.nejm.org/doi/full/10.1056/nejmra0912273>
25. A. Hashim, *Opt. Quant Electron.*, 53, Article No. 478 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
26. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 14: 4079 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
27. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 23: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
28. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, 14: 4699 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
29. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 14: 7025 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
30. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 13: 1509 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
31. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 21: 48 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
32. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, 65, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
33. A. Hashim, H. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, 62, No. 9: 1659 (2019); <doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590>
34. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
35. 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>
36. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 18, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
37. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nano-*

- materiali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021);
<https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
38. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021);
<https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
39. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144)
40. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
41. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 185 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w>
42. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **21**: 550 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2>
43. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 210 (2020);
[doi:10.1007/s00894-020-04479-1](https://doi.org/10.1007/s00894-020-04479-1)
44. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
45. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
46. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
47. 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>
48. 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>
49. B. Mohammed, H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1963**: 01205 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1963/1/012005](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1963/1/012005)
50. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 032110 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032110)
51. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
52. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020);
[doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593)
53. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
54. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
55. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
56. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018);
[doi:10.1166/jbns.2018.1591](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591)
57. 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)
58. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 346 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1537](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537)

59. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1561](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1561)
60. 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>
61. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 2: 200 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1526](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1526)
62. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1533](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533)
63. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 698 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
64. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 69 (2019);
<https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
65. 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>
66. A. S. Shareef, F. Lafta R., A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019);
<https://www.ijstr.org/final-print/nov2019/Water-polyethylene-Glycol-sic-wc-And-ceo2-wcnanofluids-For-Saving-Solar-Energy-.pdf>
67. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); [doi:10.11591/eei.v9i1.1323](https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323)
68. A. Kurt, *Turkish Journal of Chemistry*, **34**, No. 1: 67 (2010);
<https://doi.org/10.3906/kim-0903-29>
69. H. Kaczmarek and H. Chaberska, *Applied Surface Science*, **252**, No. 23: 8185 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.037>
70. U. Ali, K. J. B. A. Karim, and N. A. Buang, *Polym. Rev.*, **55**, No. 4: 678 (2015); <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>
71. D. C. Lee and L. W. Jang, *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, No. 7: 1117 (1996); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960815\)61:7%3C1117::AID-APP7%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960815)61:7%3C1117::AID-APP7%3E3.0.CO;2-P)
72. K. R. Iler, *Solubility, Polym. Colloid Surf. Prop. Biochem. Silica*, **38**, Nos. 4–5: 209 (2010); <https://doi.org/10.1678/rheology.38.209>
73. C. Atsdr and C. Cdc-Info, *Toxic Substances Portal.*, (2010);
<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp62-c3.pdf>
74. K. Reinhardt and H. Winkler, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000); https://doi.org/10.1002/14356007.a06_139
75. C. Sun, H. Li, and L. Chen, *Energy & Environmental Science*, **5**, No. 9: 8475 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2EE22310D>
76. M. Das et al., *Biomaterials*, **28**, No. 10: 1918 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.11.036>

PACS numbers: 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Cd, 82.35.Np, 83.80.Ab, 85.60.Bt, 87.85.Rs

Studies on Ceramic-Nanoparticles-Doped Polymer for Modern Applications: Recent Review

Wissam Obeis Obaid¹ and Ahmed Hashim²

¹*Ministry of Education,
Bab Al-Sharqi, Baghdad, Iraq*

²*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hilla, Iraq*

Polymer matrix nanocomposites mostly have unique characteristics include lightweight, flexibility, high corrosion resistance, few cost, and good chemical and physical properties. Ceramic nanoparticles (NPs) like carbides may be utilized as additive to the polymers such as polycarbonate (PC) that leads to formation of new nanomaterial, which can be employed in different biomedical and industrial fields. So, this work includes recent review on nanocomposites of ceramic-nanoparticles-doped polymers and their applications. The previous studies indicated that the nanostructures of ceramic-NPs-doped polymer have many applications in different fields.

Полімерні матричні нанокомпозити в основному мають унікальні характеристики, включаючи легкість, гнучкість, високу корозійну стійкість, невелику вартість і хороші хемічні та фізичні властивості. Керамічні наночастинки (НЧ), такі як карбіди, можуть бути використані як добавка до полімерів, таких як полікарбонат, що приводить до утворення нового наноматеріалу, який може бути використаний у різних біомедичних і промислових областях. Отже, ця робота включає нещодавній огляд нанокомпозитів полімерів, легованих керамічними наночастинками, та їх застосування. Попередні дослідження показали, що наноструктури полімеру, легованого керамічними НЧ, мають багато застосувань у різних областях.

Key words: polycarbonate, ceramic nanoparticles, carbides, nanocomposites.

Ключові слова: полікарбонат, керамічні наночастинки, карбіди, нанокомпозити.

(Received 14 February, 2022)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology is one of the most popular topics for current research and development across a wide range of technological fields. This encompasses polymer science and technology, and research in this, include a wide range of fields [1]. Nanotechnology will enable the development of novel materials providing the basis for the design and development of new properties and structures, which will result in increased performance, reduced cost of maintenance and enhanced functionality [2].

There is a significant feature of nanotechnology which is the reduction instruments, sensors, and computers, both old and modern, that will have a significant effect on the planet computers of exponentially great strength that generate algorithms to mimic human brains, examples of future miniaturization include biosensors that warn us at the earliest stage of disease initiation, preferably at the molecular level, and medicines that target particular diseases. Nanorobots capable of repairing internal damage and removing toxic pollutants from human bodies, as well as nanoscale sensors capable of continuously monitoring our local world, are both possibilities. Nanotechnology has a broad variety of possible uses, ranging from nanoscale circuitry and optics to nanobiological structures and nanomedicine. As a result, it necessitates the production of experimental materials as well as multidisciplinary teams of physicists, chemists, and engineers, materials scientists, evolutionary biologists, pharmacologists, and others to cooperate on (i) nanomaterial synthesis and processing and nanostructures, (ii) a better understanding of the physical properties of the nanometer scale, (iii) nanodevices or devices that use nanomaterials as building blocks are designed and constructed, and work on the fabrication and production of nanomaterials and nanostructures started a long time ago, even before nanotechnology was recognized as a new scientific field, research in this field has accelerated rapidly in the last decade, resulting in a flood of literature in a number of journals. Nanotechnology science is increasingly evolving and expanding [3]. The polymers can be divided into two denominations: natural and industrial. The natural polymers include proteins, cellulose, starches and rubber, either the industrial include poly(vinyl chloride), nylons polyethylene, polypropylene , polyesters polycarbonate , and polycarbonate, *etc.* [4].

2. POLYMER STRUCTURE

A polymer consists of organic molecules (macromolecules) of small

repeating structural units (monomers) connected to each other by a special process of polymerization, and each negative polymer molecule consists of thousands of atoms connected by covalent chemical bonds.

Polymer molecules are attracted to each other by forces that depend on the type of polymer [5, 6]. Polymers can be classified into two groups according to the effect of temperature on them. They are as follow.

(i) *Thermoplastic polymers*. These polymers change their properties depending on the temperature change. When the temperature is increased, they become flexible and viscous; by decreasing the temperature, these polymers return to the original (solid) state. This is because the molecules in the thermoplastic polymer are bound by relatively weak molecular (van der Waals) forces. When heated, these molecules can slide over each other as in polystyrene, polyethylene, polypropylene, polyvinyl alcohol [7].

(ii) *Thermosetting polymers*. These polymers change chemically when heated. Thermosetting materials are usually three-dimensional lattice polymers, in which there is a high degree of cross-linking between the polymer chains. After being heated, these polymers become insoluble, non-conductive, and hard, because the molecules of these polymers are connected by strong covalent chemical bonds. Phenol-formaldehyde resin and urea-formaldehyde resin are examples of this type of polymer [5, 8, 9, 10].

Materials that have a polymer matrix with a conductive filler are known as conductive polymer composites [11, 12]. These compounds are known for their high dielectric constants and for being highly conductive. This is achieved by conductive padding that forms a mesh throughout the compound allowing current to flow through the compound. The conductivity of these compounds can increase by several orders of magnitude. Since the matrix is composed of a polymer, these compounds have the potential to increase flexibility, if the polymer used in the matrix is flexible. The compound can be brittle and weak due to the amount of filler needed to produce a highly conductive material. The main advantage of conductive polymer composites is that they display the properties of both metal and polymer [12, 13]. Conductive polymer compounds can consist of two types of microstructures. A system can contain either a random microstructure or a discrete microstructure. The random microstructure consists of a polymer matrix with filler particles placed intermittently throughout the matrix. These compounds have isotropic properties and the filler does not show any bias to its location. The separate microstructure consists of filler particles showing a bias for their location. These compounds contain filler-rich regions along with polymer-rich regions [12, 14].

3. NANOCOMPOSITES

Nanocomposites consist of polymers that may be natural or synthetic, and they are nanomaterials, which refer to materials with nanosize topography or composed of nanosize building components [14]. Although the terms nanomaterials and nanocomposite represent new and exciting areas in materials science, they have been used for centuries when they exist in nature. However, methods for characterizing and controlling the structure at the nanoscale have only stimulated much later [15].

A nanocomposite is a conventional compound consisting of two parts, filler and a matrix. In a conventional composite usually, a fibre such as glass fibre or carbon fibre is used as filler, in a nanocomposite, the filler is a nanomaterial. Examples of nanomaterials are carbon nanotubes, carbon fibre tubs, and nanoparticles such as gold, diamond, silver, silicon and copper. Carbon nanocomposites are of particular interest due to their high strength and high hardness compounds that they produce at relatively low concentrations of carbon nanotubes [16].

The dispersion of inorganic nanocomposites into an organic polymer to form polymer nanocomposites has gained increasing attention in recent years. The new properties of nanocomposites can be obtained through the successful transfer of the properties of the original components into a single material [17]. An important and significant challenge in developing nanocomposites is to find ways to create macroscopic components that take advantage of the unique physical and mechanical properties of the very small objects within them. On the other hand, the fracture toughness of such biocomposites depends on the ultimate tensile strength, T , of the reinforcement. Crucially, the use of nanomaterials allows the maximum theoretical strength of the material to be reached, because the mechanical properties become increasingly insensitive to defects at the nanoscale [18]. Mechanical, electrical, thermal and electronic properties and the electrochemical properties of nanocomposites can differ significantly from those of their constituents [19].

The basic theory of nanocomposites is based on the principle that there is a very wide interface between the nanosize building blocks, and the polymer matrix that is under our study is based on this principle for the nanocomposite [20].

4. APPLICATIONS OF POLYMER NANOCOMPOSITES

The applications of polymer nanocomposites are based on the matrix and the nanocomposites [21]. Among its many applications are:

cars (gasoline tanks, fenders, interior and exterior panels, *etc.*);

construction (pull out the shape, panels);
electronics and electricity (printed circuits and electrical components);
food packaging (packaging, films);
cosmetics (controlled release of ‘active ingredients’);
dentistry (filling materials);
environment (biodegradable materials);
gas barrier (tennis balls, food and beverage packaging);
flame retardants, military, aerospace and commercial applications.

It can be noted that there are many industrial and medical applications of nanomaterials related to many fields, including engineering, biology, chemistry, computing, materials science, military applications, and communications, but their effects are difficult to enumerate. Benefits of nanotechnology include improved manufacturing methods, water purification systems, improved food production methods and energy networks, physical health promotion, nanomedicine. Products made with nanotechnology may require little labour, earth, or maintenance, are high in productivity, low in cost, and have modest material and energy requirements [22]. There are many applications of ceramic-doped polymer matrix and nanocomposites including: electronics and optoelectronics [23–42], sensors [43–48], antibacterial [49–51], optical fields [52–56], thermal energy storage [57–58], radiation shielding and bioenvironmental [59–65].

5. CARBIDES

In chemistry, carbide is a compound composed of carbon and a less electronegative element. Carbides can be generally classified by the type of chemical bonds as follow [66]:

- (a) salts;
- (b) interstitial compounds;
- (c) covalent compounds;
- (d) transition metal carbide.

Examples include calcium carbide, tungsten carbide, silicon carbide and tantalum carbide [66].

6. TANTALUM CARBIDE (TaC)

Tantalum carbide (TaC) is a ceramic material that has the ability to withstand very high temperatures. It is also used industrially in the manufacture of cutting tools because of its hardness that exceeds that of diamond [67]. It can also be added to the crystal structure

of tungsten carbide alloy. Tantalum carbide (TaC) nanomaterial is strikingly interesting, because it contains some. Characteristics such as high hardness, high melting point (max 3880°C) [68]. This material is considered resistant to chemical attack and oxidation, and has good and excellent catalytic and thermal properties and limits of electronic conductivity [69, 70]. The chemical properties of this substance are attributed to the mixed metal covalent bond [71]. One of the main uses of TaC is a phase hardening in composites to increase strength and wear resistance [72]. Tantalum carbide (TaC) is difficult to produce by sintering to a high melting point of 3880°C. TaC is difficult to sinter in conventional or hot pressing furnaces. Furnaces designed for these higher temperatures are usually very expensive [73].

7. SILICON CARBIDE (SiC)

Silicon carbide is also known as carborundum and is found in nature in the form of the extremely rare mineral moissanite. Silicon carbide is a compound of silicon and carbon with the chemical formula (SiC). Silicon carbide powder has been produced since 1893 for use as abrasives. Granules of silicon carbide can be bonded together by roasting to form very hard ceramics, so it is widely used in applications that require high tolerances, such as automobile brakes, ceramic plates, in bulletproof vests, high speed steel polishing processes, deep drawing dies and carbide inserts [74].

SiC particles in the particles may behave as abrasives at the interface of the workpiece during machining and affect the mechanical properties of the composites, *i.e.*, hardness and tensile strength. The silicon carbide material in the workpiece plays an important role in it as machinability; so, it represents abrasive areas in the metal that cause excessive wear of the tool, increases the cutting force, and has a significant impact on the quality of the machined surface [75].

8. POLYCARBONATES (PC)

Polycarbonates are a group of thermoplastic polymers that contain aggregates of carbonates in their chemical structures. They are strong, rigid, and sometimes optically transparent materials. Polycarbonate is easily fabricated and thermoformed. Because of these properties, polycarbonate finds in many applications. Polycarbonates got their name because they are polymers containing carbonate. A balance of beneficial features, including temperature resistance, shock resistance, and optical properties, places polycar-

bonate between commodity plastics and engineering plastics [76]. Polycarbonate is mainly used in electronic applications that take advantage of security features. Being a good electrical insulator with heat-resistant and flame-retardant properties, it is used in many products associated with telecommunication devices and electrical appliances and can also act as an electrical insulation in highly stable capacitors [77].

9. CONCLUSIONS

In this work, recent review on nanocomposites of ceramic-nanoparticles-doped polymers is presented with their applications analysed. The previous studies indicated that the nanostructure of ceramic-NPs-doped polymer have many applications in different fields.

REFERENCES

1. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**, No. 15: 3187 (2008);
[doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017)
2. R. V Kurahatti, A. O. Surendranathan, S. A. Kori, N. Singh, A. V. R. Kumar, and S. Srivastava, *Defence Science Journal*, **60**, No. 5: 551 (2010); <https://idr.nitk.ac.in/jspui/handle/123456789/13983>
3. S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons: 2013), No. 2012, p. 377.
4. *Physical Properties of Polymers Handbook* (Ed. J. E. Mark) (New York: Springer: 2007); <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-69002-5?noAccess=true>
5. S. D. Alexandratos, *Ind. Eng. Chem. Res*, **48**, No. 1: 388 (2009).
6. I. Cotte-Rodriguez, C. C. Mulligan, and R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **79**, No. 18: 7069 (2007).
7. A. Mohaisen, *Study of Electrical Conductivity for Amorphous and Semi-Crystalline Polymers Filled with Lithium Fluoride Additive* (University of Mustansiriah, College of Science: 2009).
8. W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, **8**, No. 2: 98 (1969).
9. G. Akovali, *Handbook of Composite Fabrication* (iSmithers Rapra Publishing: 2001), vol. **124**, No. 6, p. 48.
10. Dariusz Bogdal and Aleksander Prociak, *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology* (Wiley-Blackwell: 2007), p. 32.
11. W. Zhang, A. A. Dehghani-Sanij, and R. S. Blackburn, *J. Mater. Sci.*, **42**, No. 10: 3408 (2007); <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1688-5>
12. T. Gong, S.-P. Peng, R.-Y. Bao, W. Yang, B.-H. Xie, and M.-B. Yang, *Composites. B: Eng*, **99**: 348 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.031>
13. R. Strumpler and J. Glatz-Reichenbach, *J. Electroceramics*, **3**, No. 4: 329 (1999).
14. A. H. Doulabi, K. Mequanint, and H. Mohammadi, *Materials (Basel)*, **7**,

- No. 7: 5327 (2014); <https://doi.org/10.3390/ma7075327>
15. P. M. Ajayan, P. Redlich, and M. Rühle, *J. Microsc.*, **185**, No. 2: 275 (1997); <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1997.1670730.x>
16. J. Robertson, *Mater. Today*, **7**, No. 10: 46 (2004).
17. E. Tang, G. Cheng, and X. Ma, *Powder Technol.*, **161**, No. 3: 209 (2006).
18. H. Gao, B. Ji, I. L. Jäger, E. Arzt, and P. Fratzl, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100**, No. 10: 5597 (2003).
19. P. Mariselvi and G. Alagumuthu, *J. Nanosci. Technol.*, **4**, No. 12: (2017); <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352801X17300085>
20. N. Saba, P. M. Tahir, and M. Jawaaid, *Polymers (Basel)*, **6**, No. 8: 2273 (2014).
21. W. D. Callister, Jr. and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction* (John Wiley Sons Inc.: 2017); <https://www.filepursuit.com/file/34172963-Materials-Science-and-Engineering-An-Introduction-by-William-D-Callister-Jr-David-G-Rethwisch-z-lib-org-pdf/>
22. J. Paull, *Nanotechnology, No Free Lunch!* (PLATTER: 2010); <https://openresearch.repository.anu.edu.au/bitstream/1885/49301/2/Paull2010NanoPlatter.pdf>
23. 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>
24. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
25. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
26. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021); <https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
27. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144)
28. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
29. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 185 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w>
30. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **21**: 550 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2>
31. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 210 (2020) (2020); [doi:10.1007/s00894-020-04479-1](https://doi.org/10.1007/s00894-020-04479-1)
32. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
33. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 478 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
34. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>

35. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
36. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
37. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
38. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
39. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
40. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
41. A. Hashim, H. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: (2019); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590)
42. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
43. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
44. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019); <https://www.ijstr.org/final-print/nov2019/Fabrication-Of-Novel-pvaniosic-Nanocomposites-Structural-Electronic-And-Optical-Properties-For-Humidity-Sensors.pdf>
45. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
46. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
47. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1963**: 01205 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1963/1/012005](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1963/1/012005)
48. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 032110 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032110)
49. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
50. 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>
51. 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>
52. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
53. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593)
54. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
55. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
56. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Mater-*

- rials, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
57. A. S. Shareef, F. Lafta R., A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019); <https://www.ijstr.org/final-print/nov2019/Water-polyethylene-Glycol-sic-wc-And-ceo2-wcnanofluids-For-Saving-Solar-Energy-.pdf>
58. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323
59. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591>
60. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551>
61. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 346 (2018), <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537>
62. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
63. 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>
64. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 2: 200 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1526>
65. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533>
66. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, **122**, No. 63: 35 (2012).
67. J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An AZ Guide to the Elements* (Oxford: University Press: 2011).
68. Y.-J. Chen, J.-B. Li, Q.-M. Wei, and H.-Z. Zhai, *J. Cryst. Growth*, **224**, Nos. 3–4: 244 (2001).
69. J.-G. Choi, *Appl. Catal. A: Gen.*, **184**, No. 2: 189 (1999).
70. A. Krajewski, L. D'alessio, and G. De Maria, *Cryst. Res. Technol. J. Exp. Ind. Crystallogr.*, **33**, No. 3: 341 (1998).
71. D. J. Rowcliffe and W. J. Warren, *J. Mater. Sci.*, **5**, No. 4: 345 (1970).
72. E. Khaleghi, Y.-S. Lin, M. A. Meyers, and E. A. Olevsky, *Scr. Mater.*, **63**, No. 6: 577 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.006>
73. X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, and D. M. Deason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, No. 2: 393 (2007); <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01416.x>
74. A. Hashim, M. K. Al-Khaykanee, and A. Mohammad, *J. Babylon Univ.*, **21**, No. 7: 2522 (2013); https://www.researchgate.net/profile/Mohsin-Al-Khaykanee/publication/311349447_Characterization_of_PMMA-CoCl2_Composites/links/599be9f045851574f4ac7d6d/Characterization-of-PMMA-CoCl2-Composites.pdf
75. R. S. Rana, R. Purohit, and S. Das, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, **3**, No. 6: 1 (2012).
76. S. Perez and R. P. Scaringe, *Macromolecules*, **20**, No. 1: 68 (1987); <https://doi.org/10.1021/ma00167a014>
77. D. Kyriacos, *Brydson's Plastics Materials* (Ed. Marianne Gilbert) (Elsevier: (2017), p. 457.

PACS numbers: 81.16.Be, 87.19.xb, 87.64.Bx, 87.64.Cc, 87.64.Ee, 87.64.km, 87.85.Rs

Synthesis of Silver Nanoparticles from *Oroxylum indicum*

K. A. Madhushree^{1,3}, Poornima^{1,3}, R. Mahesh^{2,3}, Raviraj Kusanur^{2,3},
and H. G. Ashok Kumar^{1,3}

¹Department of Biotechnology,
R.V. College of Engineering,
Bengaluru, India

²Department of Chemistry,
R.V. College of Engineering,
Bengaluru, India

³Visvesvaraya Technological University,
Belagavi, India

In recent years, gold and silver nanoparticles are gaining prominence as antimicrobial agents. Silver nanoparticles have been employed in medicine, bio-sensing and agriculture. The synthesis of silver nanoparticles from plant extracts are gaining importance as it is eco-friendly and safe. In the present study, the aqueous extracts of leaf, root and stem of *Oroxylum indicum* are used as the reducing agents for the synthesis of the silver nanoparticles. Various concentrations (1.0, 2.0, 5.0 or 10 mM) of silver nitrate are used with aqueous extract of *O.indicum* for the synthesis of silver nanoparticles. The synthesized silver nanoparticles are characterized using UV-visible spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and x-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. The antibacterial activity of these silver nanoparticles is studied against *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*. The maximum inhibitory activity is observed from silver nanoparticle synthesized from 5 or 10 mM silver nitrate with *O.indicum* extract.

В останні роки наночастинки золота та срібла набувають популярності в якості антимікробних агентів. Наночастинки срібла були використані в медицині, біозондуванні та сільському господарстві. Синтеза наночастинок срібла з рослинних екстрактів набуває важливого значення, оскільки вона є екологічною та безпечною. У цьому дослідженні водні екстракти листа, кореня та стебла *Oroxylum indicum* використовуються в якості відновників для синтезу наночастинок срібла. Різні концентрації (1,0, 2,0, 5,0 або 10 мМ) нітрату Аргентуму використовуються з водним екстрактом *O.indicum* для синтезу наночастинок срібла. Синте-

зовані наночастинки срібла характеризуються за допомогою спектроскопії у видимій і ультрафіолетовій областях світла, інфрачервоної спектроскопії на основі Фур'є-перетвору, рентгенівської дифракції та методів сканувальної електронної мікроскопії. Антибактеріальна активність цих наночастинок срібла вивчається проти *Escherichia coli* і *Bacillus subtilis*. Максимальна стримувальна активність спостерігається від наночастинок срібла, синтезованих з нітрату Аргентуму концентрацією у 5 або 10 мМ із екстрактом *O.indicum*.

Key words: *Oroxylum indicum*, silver nanoparticles, FTIR, XRD, antibacterial activity.

Ключові слова: *Oroxylum indicum*, наночастинки срібла, інфрачервона спектроскопія на основі Фур'є-перетвору, рентгенівська дифракція, антибактеріальна активність.

(Received 22 May, 2022)

1. INTRODUCTION

The pathogenic microorganisms gaining multi drug resistance has become a major problem in health sector [1, 2]. Hence, finding solution for this problem would help in overcoming the new pathological conditions. Nanotechnology is a field that is gaining importance in recent years, which includes manufacturing of materials of 1–100 nm ranged size [3]. The nanoparticles have a special property of behaving as an antimicrobial agent due to its high surface area [2]. Synthesis of nanoparticles can be done using biological, physical and chemical approach. The chemical method of synthesis of the nanoparticles need stabilizing agent called the capping agent. Hence the biological approach is gaining prominence since it is eco-friendly and cost effective compared to chemical and physical approaches [4, 5]. Silver nanoparticles rather than the silver ion are of intense research as these nanoparticles have unique property of low concentration required for minimal inhibition [2, 6, 7, 8].

Aqueous extract of microbial cultures and plants are used for the synthesis of silver nanoparticles has been reported in several research findings. This is due to the phytochemicals that exhibits antioxidant property of plants and in enzymes of microorganisms, where the metal compounds are reduced to form nanoparticles. The green synthesis of nanoparticles refers to synthesis of nanoparticles from natural sources such as aqueous extracts of plants. Several research finding have already been published which explains methods of nanoparticles synthesis from the aqueous extracts of *Acalypha indica* [4], *Ocimum sanctum* [9], *Catharanthus roseus* [10], *Citrullus colocynthis* [11], *Olea europaea* [12], *Pterocarpus santali-*

nus [13], *Rumex hymenosepalus* [14], *Vitis vinifera* [3], *Zingiber officinale* [15], *Afzelia quanzensis* [16], *Lantana camara* [17], *Chamomile* [5], and *Cucumis prophetarum* [18].

The *Oroxylum indicum* (L.) (Vent.) is an important medicinal plant of family *Bignoniaceous*. This plant contains various secondary metabolites such as flavonoids, tannins, alkaloids and terpenoids [19]. Plants generally have reactive oxygen species that scavenge the oxygen radicals. Such reactive oxygen species are found in bark and roots of *O.indicum* which adds special characteristics such as anti-inflammatory, antimicrobial properties to this plant. Fruit extract has been used in treating heart, throat and lung related disorders. Leaf extract is used in treating ulcers and root extract is used in treating dysentery [19].

In the present study, silver nanoparticles were synthesized from leaf, stem and root extract of *O.indicum*, and its antibacterial activity was investigated.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Synthesis of Silver Nanoparticles

Different parts of *O.indicum* such as leaf, root and stem were collected and dried completely and powdered using mortar and pestle. Aqueous extract was prepared by boiling 5 g of the powder in a 250 ml beaker containing 100 ml double distilled water. The dissolved solution was subjected to centrifugation at 5000 rpm for 15 min, then, the supernatant was collected and used for the preparation of the silver nanoparticles. Silver nitrate concentration of 1 mM, 2 mM, 5 mM or 10 mM were prepared by the extract obtained from *O.indicum*. This was incubated in dark and further the solution was subjected to centrifugation for 20 min at 10000 rpm, and then, pellet was collected, dried for 48 hrs, used for antibacterial activity.

2.2. Characterization of the Silver Nanoparticles

The biosynthesized silver nanoparticles were characterized using UV-visible spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, x-ray diffraction and scanning electron microscopy.

UV-Visible Spectroscopy Analysis. Double beam UV-visible spectrophotometer (SL164, ELICO, India) was used for measuring the optical property of the synthesized silver nanoparticles. The silver nitrate of 1 mM, 2 mM, 5 mM and 10 mM at various time intervals of 0, 24, 48, 72 hrs were measured in the spectrum range of 200 nm to 800 nm.

Fourier-Transform Infrared Analysis. Fourier transform infrared analysis is carried out in the range of 3600–600 cm⁻¹ using Perkin Elmer Spectrum version 10.4.00.

X-Ray Diffraction Analysis. X-ray diffraction analyser with settings of 40 kV/40mA was used for characterizing the *O.indicum* extract silver nanoparticles. The data for thus synthesized nanoparticles were collected in the angular range of 20. The size of these particles was obtained using Scherrer formula.

Scanning Electron Microscopy Analysis. The scanning electron microscopy analysis gives the size of the nanoparticles and the topological view of these particles. Copper coated grid was covered with thin film of the silver nanoparticles and further analysed at a set accelerating voltage of 12 kV (Hitachi su 1500).

2.3. Antimicrobial Screening of Silver Nanoparticles

Disc plate method was used for checking the antibacterial activity of the silver nanoparticles against *B.subtilis* and *E.coli*. Sterile discs were placed on the nutrient agar plates that were swabbed with the pure culture of *B.subtilis* or *E.coli*. The 20 µl of colloidal solution of silver nanoparticles was added to sterile discs, plant extract was also loaded on to one of the sterile disc. Silver nitrate solution and the antibiotic were used as positive control and the plant extracts alone acts as negative control.

The inhibition zone formed after incubation at 37°C for 48 hr was measured.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Biosynthesis of Silver Nanoparticles

Various parts of *O.indicum* such as leaf, root and stem was used for the synthesis of silver nanoparticles, and this extract acts as a reducing agent. With addition of varying concentration of silver nitrate to the extract, colour change was observed (Fig. 1, *a–c*). Optical characteristics of the nanoparticles were reason for this colour change, this was because of the phenomenon known as surface plasmon resonance. Similar result, which indicates the silver ion reduction leading to the formation of the silver nanoparticles from the extracts, was reported in *Rumex hymenosepalus* [14]. The antioxidants of the plants reduce the silver ion of the silver nitrate into atom, which nucleates to form nanoparticles. The size of the nanoparticles was influenced by the concentration of the silver salts and reducing agent in the solution [14].

3.2. Characterization Studies

The synthesized nanoparticles were characterized using UV-visible spectroscopy, SEM, XRD and FTIR. The optical property, topology, shape, size, capping of the particle and other important properties of the silver nanoparticles were analysed.

UV-Visible Spectroscopy Analysis. The synthesis of the silver nanoparticles was confirmed using UV-visible spectroscopy (Fig. 2). This was due to the property of Plasmon resonance of the nanoparticles [20]. The size of the particles and the absorption spectra were proportional [9]. There was a secondary peak observed due to particle destabilization in the solution.

As the concentration of silver nitrate increases, there was increase concentration of silver nanoparticles being formed hence intensity of the peak increases. But at the concentrations of 5 mM and 10 mM of silver nitrate, there was no significant peak difference being observed. The intensity of peak increases with incubation period but remains unaltered after 72 hr. Hence, it can be conclud-

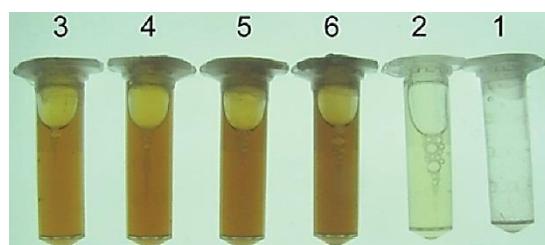


Fig. 1. Silver nanoparticles synthesized using extracts of leaf of *O.indicum*. 1—Silver nitrate solution; 2—plant extract; 3—Ag-NPs in 1mM AgNO₃; 4—Ag-NPs in 2 mM AgNO₃; 5—Ag-NPs in 5 mM AgNO₃; 6—Ag-NPs in 10 mM AgNO₃.

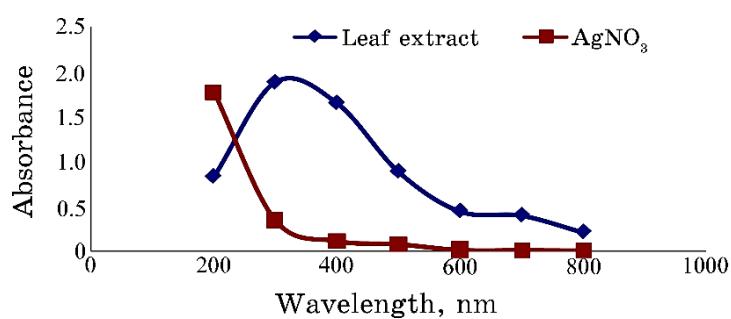


Fig. 2. UV-visible spectra of silver nanoparticles synthesized using the extracts of leaf of *O.indicum*.

ed that the equilibrium was reached at 72 hr. Hence, for further study, silver nanoparticles prepared from 5 mM silver nitrate with an incubation period of 72 hr were used for maximum nanoparticles production. Further, it was also observed that the intensity of the peak was highest for the leaf extract silver nanoparticles (Fig. 2).

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Analysis. This was done to know the stability of the synthesized nanoparticles and the bond linkage. Figure 3, *a–c* shows the results of the FTIR indicating the presence of active functional group in the nanoparticles since there were a lot of absorption bands. The band at 3240–3300 cm⁻¹ corresponds to the functional alcoholic group stretching in polyphenols, proteins and in polysaccharides. The stretching characteristics of the methyl group, secondary amine or aldehydic C–H bond stretching gives a peak at 2920–2928 cm⁻¹. The amide bond of protein, *i.e.*, carbonyl stretching, gives a peak at 1595–1626 cm⁻¹. The peak at 1018–1030 cm⁻¹ indicates the presence of alcohol, acidic, ether, ester, carboxylic and aliphatic amine groups. The intensity of the spectra always directly related to the changes in the dipole, *i.e.*, due to the vibrations. This data was supported by the observations in *Zingiber officinale* [21]. Spectra results support the presence of the reducing sugar in solution, *i.e.*, responsible for the reduction of the

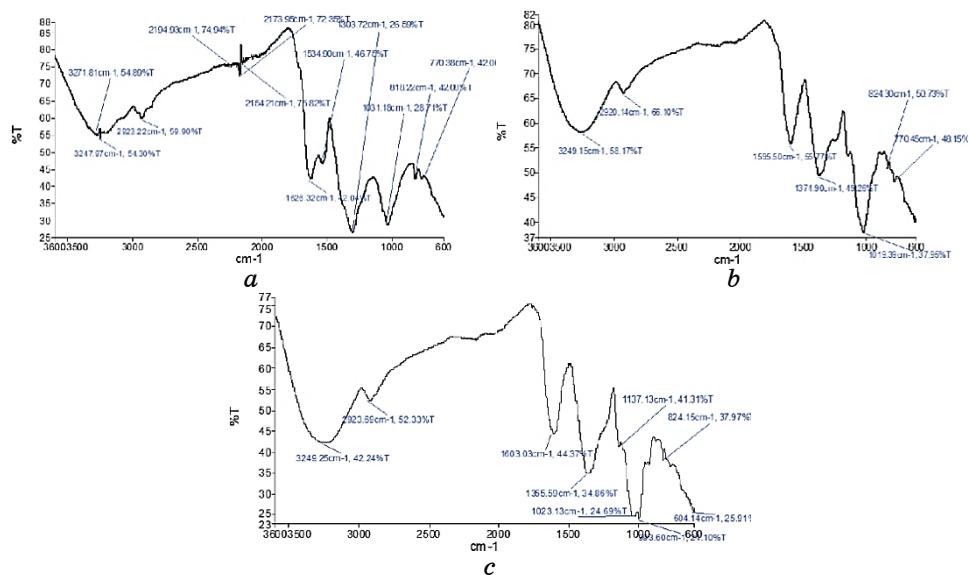


Fig. 3. FTIR spectra of silver nanoparticles synthesized using extracts of *O. indicum*. *a*—FTIR spectrum of Ag-NPs synthesized using leaf extract; *b*—FTIR spectrum of Ag-NPs synthesized using stem extract; *c*—FTIR spectrum of Ag-NPs using root extract.

metal ions and synthesis of the metal nanoparticles.

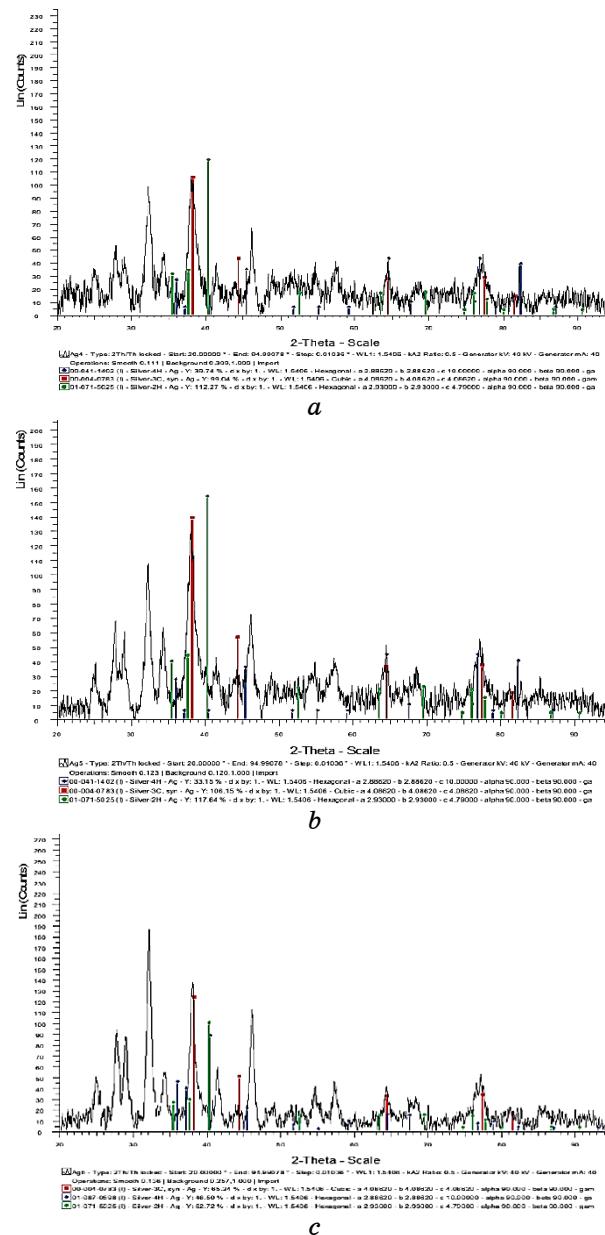


Fig. 4. XRD patterns of silver nanoparticles synthesized using extracts of *O.indicum*. *a*—XRD patterns of Ag-NPs synthesized using extract of leaf; *b*—XRD patterns of Ag-NPs synthesized using extract of stem; *c*—XRD patterns of Ag-NPs synthesized using extract of root.



Fig. 5. SEM images of silver nanoparticles synthesized using stem extract of *O.indicum*.

The silver nanoparticles interact with the proteins and forms larger particles; this was due to the functional group of the protein or the metabolite.

X-Ray Diffraction Analysis. The x-ray diffraction method was used to analyse the structure of the nanoparticles. In the present investigation, the peaks indicate the presence of the cubic and hexagonal crystalline structure of nanoparticles (Fig. 4, a–c). The peaks at 77°, 67.5°, 64.5°, 45.3°, 44°, 38° correspond to 311, 112, 220, 103, 200, 111 in the spectrum of 20. The crystalline nature of biosynthesized nanoparticles were also reported in *Vitis vinifera* [3] and *Afzelia quanzensis* [16]. The broaden peak was observed for smaller particles. The multiple beam of x-rays was used for obtaining the three dimension image of the crystalline structure. The size of silver nanoparticles synthesized from the extract of *in vitro* grown *O.indicum* roots, leaves and stem is found to be 86 nm, 74 nm and 63 nm, respectively. These results were found to fall in the range of 1–100 nm.

Scanning Electron Microscopy Analysis. The highly variable morphology of the nanoparticles was obtained (Fig. 5). Figure further shows the clustered and individual particles. The optical and electrical property was related to the change in the shape of the nanoparticles [12, 22].

3.3. Antibacterial Activity of the Synthesized Silver Nanoparticles

In this study, the antibacterial activity was studied against *E.coli* and *B.subtilis*.

Figures 6 and 7 show the inhibited growth, when silver nanoparticles are used.

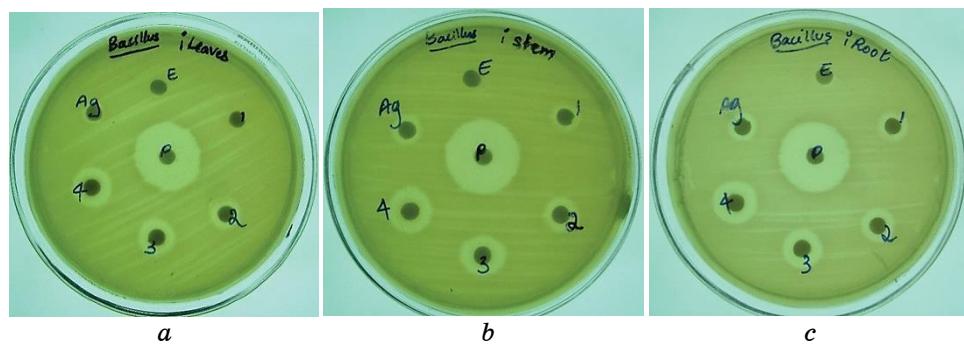


Fig. 6. Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized using extracts of *O.indicum* at different concentrations against *B.subtilis*. *a*—Antibacterial activity of Ag-NPs synthesized using leaf extract; *b*—antibacterial activity of Ag-NPs synthesized using stem extract; *c*—antibacterial activity of Ag-NPs synthesized using root extract. 1—Ag-NPs containing 1 mM AgNO₃; 2—Ag-NPs containing 3 mM AgNO₃; 3—Ag-NPs containing 5 mM AgNO₃; 4—Ag-NPs containing 10 mM AgNO₃. *P*—positive control (Ampicillin); *Ag*—silver nitrate; *E*—extract.

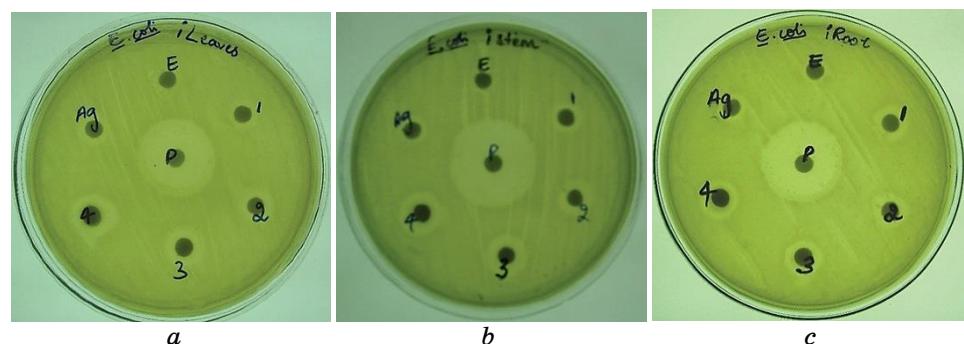


Fig. 7. Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized using extracts of *O.indicum* at different concentrations against *E.coli*. *a*—Antibacterial activity of Ag-NPs synthesized using leaf extract; *b*—antibacterial activity of Ag-NPs synthesized using stem extract; *c*—antibacterial activity of Ag-NPs synthesized using root extract. 1—Ag-NPs containing 1 mM AgNO₃; 2—Ag-NPs containing 3 mM AgNO₃; 3—Ag-NPs containing 5 mM AgNO₃; 4—Ag-NPs containing 10 mM AgNO₃; *P*—positive control (Ampicillin); *Ag*—silver nitrate; *E*—extract.

The diameter of the inhibition zone increases with increase in the concentration of the nanoparticles (Table). The silver nanoparticles synthesized using root extract with 10 mM concentration of silver nitrate showed a zone of inhibition with a diameter of 14 mm against *B. subtilis* (Fig. 6).

TABLE. Inhibitory effect of silver nanoparticles synthesized using extract of *O.indicum* on *B.subtilis* and *E.coli*.

	<i>Bacillus subtilis</i>			<i>Escherichia coli</i>		
	<i>In vitro</i> stem, mm	<i>In vitro</i> leaf, mm	<i>In vitro</i> root, mm	<i>In vitro</i> stem, mm	<i>In vitro</i> leaf, mm	<i>In vitro</i> root, mm
Positive control	22	21	22	27	21	25
Silver nitrate	9	7	9	8	9	8
Extract	—	—	—	7	9	7
1 mM*	10	7	10	10	10	11
2 mM*	11	10	11	11	10	11
5 mM*	13	11	13	13	11	12
10 mM*	13	13	14	15	14	13

Note: *Silver nanoparticles synthesized at particular mM concentration.

The silver nanoparticles synthesized using stem extract with 10 mM concentration of silver nitrate showed a zone of inhibition with a diameter of 15 mm against *E.coli* (Fig. 7). This antibacterial property was due to the electrostatic attraction of these particles with the cell membrane leading to the damage bacterial cell membrane and disruption of DNA replication [23]. Few reports also suggest the binding of the silver particle to thiol group of enzymes in bacteria [12, 24].

4. CONCLUSION

In present investigation, the silver nanoparticles were synthesized using the aqueous extracts of stem, root and leaf of *O.indicum*. The synthesized nanoparticles were characterized and studied for its antimicrobial activities against *E.coli* and *B.subtilis*. Silver nanoparticles synthesized from 5 or 10 mM silver nitrate showed maximum inhibitory activity.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the RSST and Principal R.V. College of Engi-

neering, Bangalore for providing laboratory facilities.

REFERENCES

1. M. N. Alekshun and S. B. Levy, *Cell*, **128**, No. 6: 1037 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.cell.2007.03.004>
2. X. Zhu, F. Aleksandar, Radovic-Moreno, J. Wu, R. Langer, and J. Shi, *Nano Today*, **9**, No. 4: 478 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.06.003>
3. G. Gnanajobitha, K. Palkumar, M. Vanaja, S. Rajeshkumar, C. Malarkodi, G. Annadurai G, and C. Kannan, *J. Nanostructure Che.*, **3**: 67 (2013); <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-67>
4. C. Krishnaraj, E. G. Jagan, S. Rajasekar, P. Selvakumar, P. T. Kalaichelvan, and N. Mohan, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **76**, No. 1: 50 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.10.008>
5. M. Parlinska-Wojtan, M. Kus-Liskiewicz, J. Depciuch, and O. Sadik, *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, **39**: 1213 (2016); <https://doi.org/10.1007/s00449-016-1599-4>
6. J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C.-Y. Hwang, Y.-K. Kim, Y.-S. Lee, D. H. Jeong, and M.-H. Cho, *Nanomedicine*, **3**, No. 1: 95 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>
7. P. Irwin, J. Martin, L.-H. Nguyen, Y. He, A. Gehring, and C.-Y. Chen, *J. Nanobiotechnol.*, **8**: 34 (2010); <https://doi.org/10.1186/1477-8155-8-34>
8. H. H. Lara, E. N. Garza-Trevico, L. Ixtepan-Turrent, and D. K. Singh, *J. Nanobiotechnol.*, **9**: 30 (2011); <https://doi.org/10.1186/1477-8155-9-30>
9. G. Singhal, R. Bhavesh, K. Kasariya, A. R. Sharma, and R. P. Singh, *J. Nanopart. Res.*, **13**: 2981 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0193-y>
10. K. S. Mukunthan, E. K. Elumalai, T. N. Patel, and V. R. Murty, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, **1**, No. 4: 270 (2011); [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(11\)60041-5](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(11)60041-5)
11. K. Satyavani, S. Gurudeeban, T. Ramanathan, and T. Balasubramanian, *J. Nanobiotechnol.*, **9**: 43 (2011); <https://doi.org/10.1186/1477-8155-9-43>
12. A. M. Awwad, N. M. Salem, and A. O. Abdeen, *Nanosci. Nanotechno.*, **2**, No. 6: 164 (2012); [doi:10.5923/j.jnn.20120206.03](https://doi.org/10.5923/j.jnn.20120206.03)
13. K. Gopinath, S. Gowri, and A. Arumugam, *J. Nanostructure Chem.*, **3**: 68 (2013); <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-68>
14. E. Rodríguez-Leyn, R. Iciguez-Palomares, R. Elena Navarro, R. Herrera-Urbina, J. Tánori, C. Iciguez-Palomares, and A. Maldonado, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**: 318 (2013); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-318>
15. P. Velmurugan, K. Anbalagan, M. Manosathyadevan, K.-J. Lee, M. Cho, S.-M. Lee, J.-H. Park, S.-G. Oh, and K.-S. Bang, *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, **37**: 1935 (2014); <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1169-6>
16. M. Moyo, M. Gomba, and T. Nharingo, *Int. J. Ind. Chem.*, **6**: 329 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0055-7>
17. B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, and A. Debut, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, **5**, No. 3: 192 (2015); [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(15\)30005-8](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30005-8)

18. Hemlata, P. R. Meena, A. P. Singh, and K. K. Tejavath, *ACS Omega*, **5**, No. 10: 5520 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00155>
19. D. C. Deka , V. Kumar, C. Prasad, K. Kamal Kumar, B. J. Gogoi, L. Singh, and R. B. Srivastava, *J. App. Pharm. Sci.*, **3**, No. 1: 104 (2013); <doi:10.7324/JAPS.2013.34.S19>
20. M. A. Noginov, G. Zhu, M. Bahoura, J. Adegoke, C. Small, B. A. Ritzo, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev, *Appl. Phys. B*, **86**: 455 (2007); <https://doi.org/10.1007/s00340-006-2401-0>
21. K. P. Kumar, W. Paul, and C. P. Sharma, *BioNanoSci.*, **2**: 144 (2012); <https://doi.org/10.1007/s12668-012-0044-7>
22. T. Elavazhagan and K. D. Arunachalam, *Int. J. Nanomedicine*, **6**: 1265 (2011); <https://doi.org/10.2147/IJN.S18347>
23. C. Marambio-Jones and E. M. V. Hoek, *J. Nanopart. Res.*, **12**: 1531 (2010); <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9900-y>
24. G. Kasi, G. Shanmugam, and A. Ayyakannu, *J. Nanostructure Chem.*, **3**: 68 (2013); <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-68>

PACS numbers: 07.07.Df, 07.88.+y, 81.05.ue, 81.07.Pr, 81.16.-c, 82.45.Yz, 82.47.Rs

Electrochemical Sensors Based on Carbon Allotrope Graphene: A Review on Their Environmental Applications

N. V. Krishna Prasad¹, K. Chandra Babu Naidu¹, T. Anil Babu²,
S. Ramesh³, and N. Madhavi⁴

¹*Department of Physics,
G. S. S. GITAM Deemed to be University,
562163 Bengaluru, India*

²*Department of Physics,
G. S. S. GITAM Deemed to be University,
502329 Hyderabad, India*

³*Department of Physics,
G. S. S. GITAM Deemed to be University,
530045 Visakhapatnam, India*

⁴*Department of Statistics,
Govt. Arts College,
Rajahmundry, India*

Anthropogenic activity in terms of urbanization, industrialization, and modern agricultural techniques challenges the natural environment in terms of compromise in air pollution and water quality, which lead to hazardous health impacts on human beings. In this context, it is very essential to monitor the air and water quality to a maximum possible extent with maximum accuracy, which is of utmost significance. A significant effect on human health due to pollutants makes their detection in water and air essential. Even though various techniques of monitoring these pollutants are available, proven advantages of electrochemical techniques attract more attention. Because of this, an attempt is made to review some of the latest advances in electrochemical sensing of environmental contaminants, which include heavy-metal ions and pesticides. Electrochemical sensing has been done by using sensors designed with various materials. However, sensors designed with carbon and its allotropes such as carbon nanotubes, graphene derivatives, carbon nanodots, active carbon, screen-printed carbon electrode, and others are reviewed. Even though these sensors are capable of being used in medical analysis, food safety, soil quality, drug detection, etc., the review paper highlights only applications related to environmental monitoring. This review is mainly meant to come up with an understanding of the present-day progress in electrochemical

applications based on carbon and its allied materials towards environmental pollutants. This review highlights some of the synthesis techniques of graphene (an allotrope of carbon) and sensor designing along with their performance. This review has established the compatibility in the published literature that graphene and related materials play a significant role in electrochemical sensing of pollutants.

Антропогенна діяльність з точки зору урбанізації, індустріалізації та сучасних сільськогосподарських технологій кидає виклик природньому середовищу з точки зору компромісу в забрудненні повітря та якості води, що призводить до небезпечних наслідків для здоров'я людей. У цьому контексті дуже важливо стежити за якістю повітря та води в максимально можливій мірі з максимальною точністю, що має першорядне значення. Значний вплив на здоров'я людини через забруднювальні речовини робить виявлення їх у воді та повітрі необхідним. Неважаючи на те, що є різні методи моніторингу цих забруднювачів, доведені переваги електрохемічних методів привертають все більше уваги. Через це робиться спроба переглянути деякі з останніх досягнень в області електрохемічного зондування забруднювачів навколошнього середовища, до яких відносяться йони важких металів і пестициди. Електрохемічне зондування було зроблено за допомогою датчиків, розроблених з різних матеріалів. Однак розглядаються датчики, розроблені з вуглецем та його аллотропами, такими як вуглецеві нанотрубки, графенові похідні, вуглецеві наночки, активний вуглець, виконана методом трафаретного друку вуглецева електродна та інші. Неважаючи на те, що ці датчики можуть бути використані в медичній аналізі, задля нешкідливості харчових продуктів, якості ґрунту, виявлення ліків тощо, дана оглядова стаття висвітлює лише програми, пов'язані з моніторингом навколошнього середовища. Цей огляд в основному має на меті одержати розуміння сучасного прогресу в електрохемічних застосуваннях на основі вуглецю та суміжних з ним матеріалів щодо забруднювачів навколошнього середовища. У цьому огляді висвітлюються деякі методи синтезу графенових матеріалів (аллотропної форми вуглецю) та проектування датчиків, а також їхня продуктивність. Цей огляд встановив сумісність в опублікованій літературі стосовно того, що графенові та споріднені матеріали відіграють значну роль в електрохемічному зондуванні забруднюючих речовин.

Key words: electrochemical sensing, heavy metal ions, carbon allotropes.

Ключові слова: електрохемічне зондування, йони важких металів, аллотропи вуглецю.

(Received 11 August, 2022; in revised form, 16 August, 2022)

1. INTRODUCTION

Quality of air and water is a predominant factor for human existence in terms of health. An increase in population, rapid urbaniza-

tion, industrialization, and new agricultural techniques degrades both air and water quality contributing to environmental challenges. Compromised monitoring and unhygienic treatment of waste result in the deposition of pollutants directly or indirectly into an ecosystem. In addition to this, the lack of implementation in government laws regarding pollution control and reduced groundwater have further intensified water scarcity as well as pollution [1–4]. Heavy metals (HM) like mercury, cadmium, lead, and pesticides, emerging pollutants, *etc.* are the pollutants of worry. A biogeochemical mechanism is once the source of heavy metals while they are due to anthropogenic activity (combustion of fossil fuel, mining, municipal wastewater) in aquatic media. However, the usage of pesticides in modern agricultural techniques also acts as pollutants. In addition, emerging pollutants such as personal care products and troublesome endocrine chemicals also are important [5–8]. The toxic nature of heavy metal ions such as Cu, Pb, Hg, and Cd affect the environment. It is reported that exposure to these metals by human beings through water and food is prone to infection in the immune system [9, 10]. Given this, the protection of ecosystems through environmental analysis and monitoring of contaminants is required [11–13]. It is reported that the present techniques of monitoring these pollutants through hyphenated, spectroscopic, and chromatographic methods even though reliable and sensitive their drawbacks in terms of duration and preparatory methods, and high cost limit their operation [14, 15].

In this context, electrochemical techniques play an important role in detecting anthropogenic and natural pollutants with high sensitivity, simple preparation method, low cost, simple operation, short response time, and portable size making them highly potential [16–19]. Analysis of contaminants with basic electrodes endangers certain drawbacks such as slow direct electron transfers and electrode passivation [20, 21]. To overcome these limitations, electrode modification with metal, polymers, nanopolymers with metal oxides, and other carbonaceous materials are preferred. This adjustment helps in the improvement of signal amplification by reducing the over potential of electrochemical reactions [22] support covalent immobilization and ideal biomolecule setting on the electrode surface and allow redox-active sites without any change in the neutrality of enzymes [23].

CNT (carbon nanotubes) and graphene carbon nanomaterials are carbon-based materials. It is reported that nanomaterials derived from graphene are suitable for synthesis techniques that are environment friendly with minimum residual defect and high output [24]. They exhibit high conductivity, large area-to-volume ratio, and rapid electron transfer making them highly potential in various

applications. Many reports indicated the role of graphene-derived nanomaterials as electrochemical sensors in energy storage, environmental monitoring, and other applications [25–28].

This paper reported some of the applications during the last five years in electrochemical detection of specific environmental contaminants such as heavy metal ions, pesticides, *etc.* that use platforms derived from graphene.

2. ELECTROCHEMICAL DETECTION

The main principle behind electrochemical detection is to produce electric current through a catalyst coated sensing electrode, when an electrochemical reaction takes place at its surface (Fig. 1).

Electrochemical detection can be taken up by using various techniques such as impedimetric (measurement of impedance) and voltammetry (measurement of current with applied potential) methods. These methods are globally recognized because of their simple operation, high sensitivity, low cost, portable making them highly potential in on-site applications. Voltammetry works on the principle of measuring output current that depends on mass transport by applying voltage in an electrochemical cell. The output current is linearly associated with an appropriate analysis in the sample [29, 30]. This can be further classified into ASV (anodic stripping voltammetry), CV (cyclic voltammetry), and EIS (electrochemical impedance spectroscopy).

ASV is a method of sensing that depends on an earlier stage before the heavy metal ions dissolved in bulk solution drift to an electrode. Based on the applied voltage, heavy metal ions generate elemental metal through electro reduction [31, 32]. For an applied voltage, applied electrons are released by dissolving elemental metals. This produces intense current by diffusing trivalent or divalent cations even for low metal concentrations. It is noteworthy that concentration and stripping current are interrelated [33]. ASV

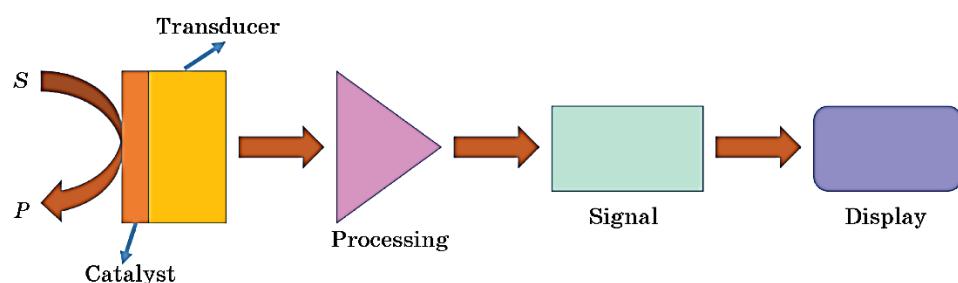


Fig. 1. Electrochemical sensor.

technique has a high capability of sense. An *r*GO/MnO₂ nanocomposite doped with nitrogen was fabricated and applied for GCE modification. On applying this technique for the detection of Hg, the enhanced sensor was reported to have high sensitivity and low detection limit [15]. Many such reports were published with *r*GO/Fe₃O₄ showing enhanced performance and low detection limit [34, 35].

3. DESIGNING OF PLATFORMS FOR ELECTROCHEMICAL SENSORS

Sensor platforms are meant for high selectivity, sensitivity, durability and low response time, cheap and consume low power. In this regard, major efforts based on sensing technique, the material used has been considered by researchers. Keeping this in view, sensor designing, synthesis of graphene derivative platforms, and their functionalization were discussed.

3.1. Sensor Designing

The sensing nature of a sensor is dependent on the reaction between the electrode interface and selected chemical species. Any sensor system essentially consists of a sensing element, recognition element, and transducer [34, 36], which influence the design. The design of a sensor was postulated based on the actual environment and the concentration of an earmarked analyte. It has to promote higher sensitivity and target specific with improved efficiency. It is reported that some of the design strategies include an increase in surface area, analyte enrichment, signal amplification, *etc.* [37–40]. In this context, investigation of modified CPE (carbon paste electrode) engaging magnetic FeNi₃/CuS/BiOCl for simultaneous detection of lead and cadmium is of importance. They reported electrical communication between electro-active species and electrode surfaces with the help of superparamagnetic FeNi₃ [41]. In a similar way, palladium nanoflower assembled from CNTs and GNSs for modification of an SPE was devised to sense nitro-aromatics, *p*-nitrophenol, *etc.* In this combination, one-dimensional CNTs were embedded into two-dimensional GNSs to form a three-dimensional framework that can curtail agglomeration between CNTs and GNSs during synthesis [42]. This combination was reported as exhibiting superior electro-catalytic activity and capable for reducing nitro-aromatics. This sensor exhibited detection at a nanomolar level and was a high potential for *in situ* assessments. The performance of a sensor can be improved by using nanostructured materials, since they are highly

potential in improving surface to volume ratio. In this context, the role of nanopillars, which act as favourable modifiers in case of antimicrobial surfaces [43–45], nanorods of one dimension with diameter between 1 and 100 nm suitable for sensing [20], nanowires of diameter < 100 nm improve signal amplification [46], nanotubes that act as conducting channels between redox sites and electrodes [47, 48] that enhance the performance of sensors, was of significance [49].

3.2. Graphene Derivative Platforms

The graphene family comprises doped graphene, graphene precursors, and its derived associates such as graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (*r*GO), and GQD (graphene quantum dots) [50]. Graphene is a carbon allotrope having sp^2 -hybridized carbon atoms placed into a two-dimensional hexagonal honeycombed structure [51, 52] with excellent chemical inertness and remarkable electrical, optical, thermal, and mechanical properties [53, 54]. Previous reports indicated that graphene-derived nanomaterials exhibit simple functionalization, large surface area to volume ratio, bio-

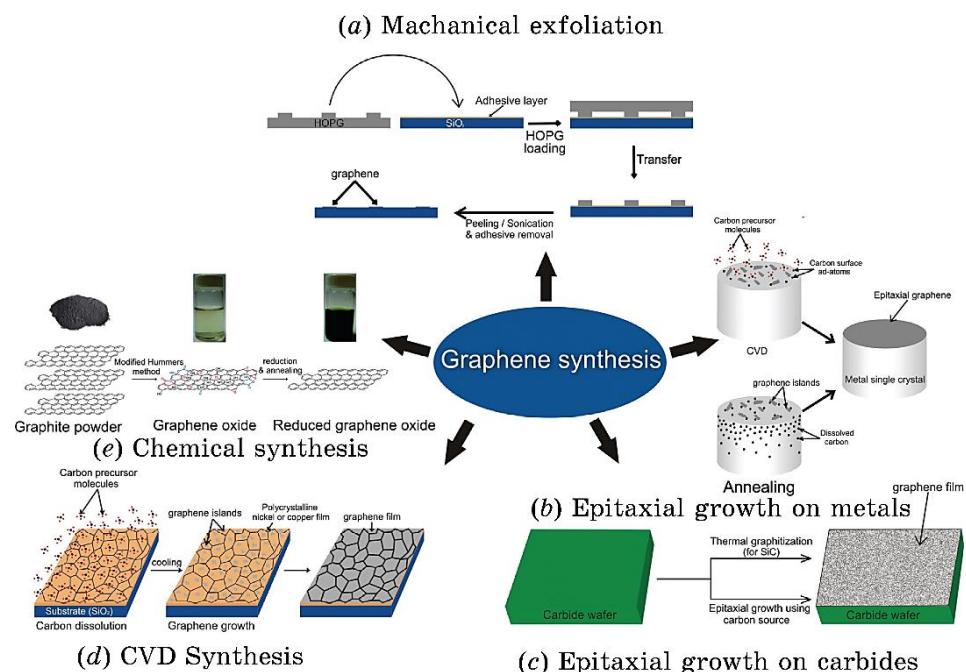


Fig. 2. Electrochemical detection of environmental pollutants based on graphene platforms [79].

compatible nature, and superior electron transport capability [55]. Different methods of synthesizing graphene derivatives exist and they are reported to enhance the sensing behaviour of composite materials (Fig. 2) [56, 57].

Electrochemical methods experience certain drawbacks while using bare electrodes made of carbon paste (CP) or glassy carbon (GC). This includes electrode inactivation due to deposition of by-products, which can be overcome by modifying electrode surfaces to the possible extent [58]. This modification can be done by using different materials that include carbon nanomaterials especially graphene, single-walled carbon nanotubes (SWCNT), and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT).

4. ELECTROCHEMICAL DETECTION OF HEAVY METAL IONS

Heavy metal ions are ions that cannot be degraded through biological means and accumulate in the environment for an extended time. They tend towards being bio accumulative in the ecological system affecting human health. It is a known fact that some of the heavy metal ions like copper, manganese, nickel, and zinc are essential in our regular diet. However, extreme levels of intake affect the impact on body functioning [59]. It is reported that some of the heavy metal ions lead to the incidence of cancer. Also, heavy metal ions such as arsenic, lead, or mercury if exposed more lead to mortality by damaging the liver, kidneys, heart, lungs, skin and nervous system, and the skin [60, 61]. Hence, it is essential to remove heavy metal ions to protect human health and the environment.

The process of adding new properties to material through the addition of small organic molecules enhances the performance of a sensor. In this context, evidenced report on the construction of a PGMGP electrode for electrochemical detection of divalent Hg and Pb ions was of significance (Fig. 3). They reported an increase in redox signal for these ions by the modified electrode with remarkable electrocatalytic activity, stability, and wide linear response [62]. It is also reported that powerful cooperation between graphene and functional material enhances the sensitivity and frequency response of the detection system [63]. A similar study by alteration of facile electrode depending on three-dimensional graphene network integrated with bismuth nanoparticles enhanced sensing of heavy metal ions [64].

A graphitized mesoporous framework was constructed and was tested for sensing heavy metal pollutants in aqueous media [65]. In another report, modified GCE using three-dimensional *r*GO combined with MWCNTs nanohybrid was used in determining Pb²⁺ ions in water [61]. In comparison with bare electrodes, this sensor was

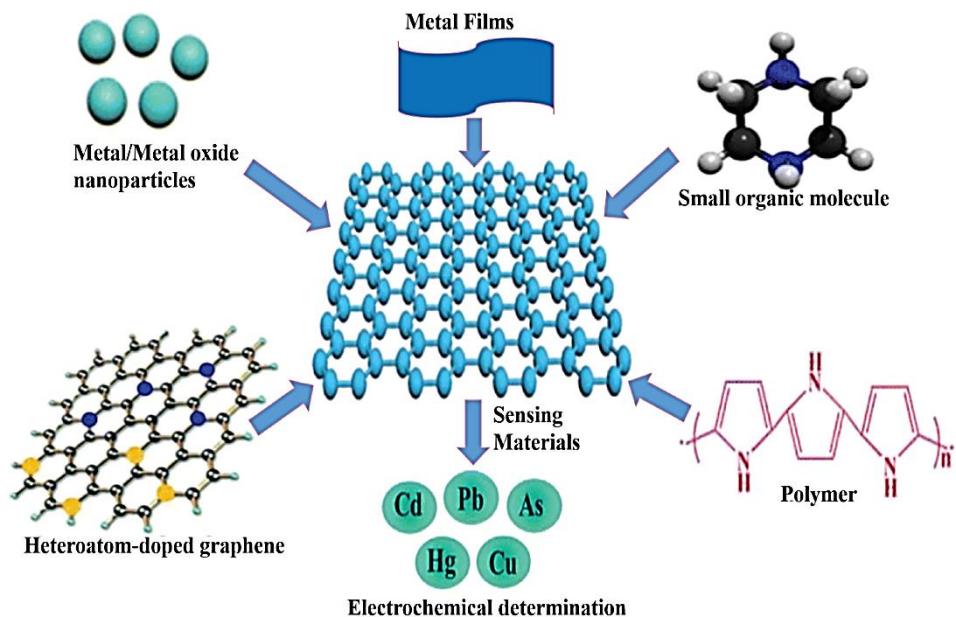


Fig. 3. Graphene-derived nanomaterials as recognition elements for electrochemical determination of heavy metal ions [10, 62].

found to be upgraded in terms of electrochemical conductivity, sensitivity, and selectivity. In another report, thermally produced graphene–zinc MOF for determination of As(III) was reported. This report attributed sensing of As(III) and its sensitivity was due to the strong relation between surface areas of graphene and zinc MOF. The detection limit attained was found to be more than the value set internationally demonstrating the potential for arsenite detection in real samples [66]. Similarly, modified electrodes with nitrogen-doped graphene for simultaneous detection of Cu(II) and Pb(II) ions in aqueous media were reported [67]. Considering all this, it can be inferred that graphene and graphene-derived components play a major role in the electrochemical detection of heavy metal ions.

5. ELECTROCHEMICAL DETECTION OF PESTICIDES

Even though pesticides are essential in modern agricultural techniques, their toxic nature, adverse effect on human health and the ecosystem are of prime concern. Hence, it is very important to monitor them for environmental protection. In this context, electrochemical techniques due to their short response time and low cost make them play a vital role in detecting these pesticides (Fig. 4)

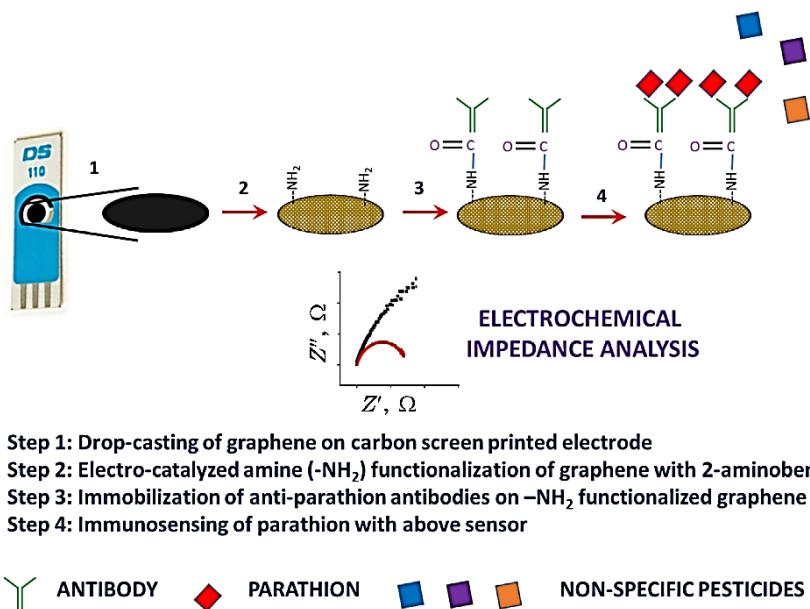


Fig. 4. Detection of pesticides in food using graphene on carbon screen-printed electrode [81].

[68, 69]. As they persist in an ecosystem and being lipophilic, the chances of consumption by humans through food and water are more [70, 71]. Lindane was one of the pesticides found to be toxic that severely affect humankind and the ecological system. Detection of lindane was reported to utilize 1D graphitic carbon in the form of MWCNTs, which boosted sensor properties with magnified sensitivity [72]. Similarly, graphitic carbon nitride and polyoxometalate nanocomposites were assembled to develop molecularly imprinted sensors to detect lindane [73].

6. CHALLENGES AND OPPORTUNITIES

Even though significant research on the synthesis of graphene was taken up, barriers still exist. There is a scope for improving the synthesis methods in terms of upgrading sensitivity, cost-effective means, stability, and durability in the surrounding environment. Even though many nanomaterial sensors are being designed, massive production of nanomaterials at low cost with good performance continues to be a challenging task. Hence, low cost and simplified synthesis of graphene-based materials force us to pursue in that direction [74, 75]. At the same time, graphene-based materials in the modulation of electrodes have certain drawbacks that include the

generation of unwanted signals. In addition, agglomeration leads to the presentation of defects with composites of organic polymers [76]. At present, the complete effect of graphene-derived nanomaterials on ecological systems was not known. Moreover, the impact of graphene-based nanomaterials on human health is being studied. Apart from knowing toxicity, it is wise to prevent the deposition of nanoparticle materials into aquatic media [77]. Also, need for formulating proper guidelines is suggested in evaluating the toxicity of nanomaterials on the environment and human health [78].

7. CONCLUSIONS

This review evaluated the recent electrochemical detection of HM ions and pesticides utilizing different electrodes modified with graphene-derived nanocomposite materials. Apart from that, the review summarized the graphene-based materials methods of synthesis and their functionalization. Likewise, the immediate challenges being encountered in the synthesis and application of graphene nanomaterials have been outlined, thus, pointing to envisaged opportunities for future research. Virtually, graphene-derived materials including rGO, 3D graphene, GQDs, and doped graphene remain appealing for nanocomposite synthesis and electrode modification. Enhanced sensor configurations culminate in the development of portable sensor devices with the potential for point of analysis and online monitoring of HM ions and organic and emerging pollutants in protecting different media especially food, water, and the environment.

REFERENCES

1. W. Zhang, L. Wang, Y. Yang, G. Paul, and K. S. Teng, *ACS Sens.*, **4**, No. 5: 1138 (2019); <https://doi:10.1021/acssensors.9b00272>
2. T. Arfin and S. N. Rangari, *Anal. Methods*, **10**, No. 3: 347 (2018); <https://doi:10.1039/c7ay02650a>
3. S. Su, S. Chen, and C. Fan, *Green Energy and Environ.*, **3**, No. 2: 97 (2018); <https://doi:10.1016/j.gee.2017.08.005>
4. T. Priya, N. Dhanalakshmi, S. Thennarasu, and N. Thinakaran, *Carbohydr. Polym.*, **182**: 199 (2018); <https://doi:10.1016/j.carbpol.2017.11.0172017>
5. L. P. Lingamdinne, J. R. Koduru, and R. R. Karri, *J. Environ. Manag.*, **231**: 622 (2019); <https://doi:10.1016/j.jenvman.2018.10.063>
6. N. Ullah, M. Mansha, I. Khan, and A. Qurashi, *Trac. Trends Anal. Chem.*, **100**: 155 (2018); <https://doi:10.1016/j.trac.2018.01.002>
7. S. Sharma and A. Bhattacharya, *Appl. Water Sci.*, **7**, No. 3: 1043 (2017); <https://doi:10.1007/s13201-016-0455-7>

8. R. Álvarez-Ruiz and Y. Picy, *Trends Environ. Anal. Chem.*, **25**: 111 (2020); <https://doi:10.1016/j.teac.2020.e00082>
9. J. Molina, F. Cases, and L. M. Moretto, *Anal. Chim Acta.*, **946**: 9 (2016); <https://doi:10.1016/j.aca.2016.10.019>
10. Y. Zuo, J. Xu, X. Zhu, X. Duan, L. Lu, and Y. Yu, *Microchim. Acta*, **186**, No. 3: 171 (2019); <https://doi:10.1007/s00604-019-3248-5>
11. H. Hou, K. M. Zeinu, S. Gao, B. Liu, J. Yang, and J. Hu, *Energy Environ. Materials*, **1**, No. 3: 113 (2018); <https://doi:10.1002/eem2.12011>
12. L. P. Lingamdinne and J. R. Koduru, *Environ. Anal. Ecol. Stud.*, **2**: 2 (2018); <https://doi:10.31031/EAES.2018.02.0000528>
13. L. Wang, X. Peng, H. Fu, C. Huang, Y. Li, and Z. Liu, *Biosens. Bioelectron.*, **147**: 111777 (2020); <https://doi:10.1016/j.bios.2019.111777>
14. D. L. Huang, J. Wang, C. Fan, A. Ali, H. S. Guo, and Y. Xiao, *Microchim. Acta*, **186**, No. 6: 186 (2019); <https://doi:10.1007/S00604-019-3417-6>
15. G. L. Wen, W. Zhao, X. Chen, J. Q. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, Z. Huang, and Y. Wu, *Electrochim. Acta*, **291**: 95 (2018); <https://doi:10.1016/j.electacta.2018.08.121>
16. B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, and I. Singh, *Biosens. Bioelectron.*, **94**: 443 (2017); <https://doi:10.1016/j.bios.2017.03.031>
17. A. T. Smith, M. L. C. Anna, Z. Songshan, L. Bin, and S. Luyi, *Nano Mater. Sci.*, **1**, No. 1: 31 (2019); <https://doi:10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
18. K. Theyagarajan, M. Elancheziyan, P. S. Aayushi, and K. Thenmozhi, *Int. J. Biol. Macromol.*, **163**: 358 (2020); <https://doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.07.005>
19. R. Jerome and A. K. Sundramoorthy, *Anal. Chim. Acta*, **1132**: 110 (2020); <https://doi:10.1016/j.aca.2020.07.060>
20. T. Hang, S. Xiao, Y. Cheng, X. Li, C. Guo, H. Gen, L. Baohong, C. Yang, H. Chen, F. Liu, S. Deng, Y. Zhang, and X. Xie, *Sensor. Actuator. B Chem.*, **289**: 15 (2019); <https://doi:10.1016/j.snb.2019.03.038.20184>
21. Q. He, Y. Tian, Y. Wu, J. Liu, G. Li, and P. Deng, *Nanomaterials*, **9**, No. 429: 1 (2019); <https://doi:10.3390/nano9030429>
22. S. K. Krishnan, E. Singh, P. Singh, M. Meyyappan, and H. S. Nalwa, *RSC Adv.*, **9**, No. 16: 8778 (2019); <https://doi:10.1039/c8ra09577a>
23. C. Murugan, N. Murugan, A. K. Sundramoorthy, and A. Sundaramurthy, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**: 8461 (2020); <https://doi:10.1021/acsanm.0c01949>
24. R. D. Nagarajan and A. K. Sundramoorthy, *Sensor Actuator B Chem.*, **301**: 127132 (2019); <https://doi:10.1016/j.snb.2019.127132>
25. A. T. Dideikin and A. Y. Vul', *Front. Phys.*, **6**: 149 (2019); <https://doi:10.3389/fphy.2018.00149>
26. S. Nagarani, G. Sasikala, K. Satheesh, M. Yuvaraj, and R. Jayavel, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **29**, No. 14: 11738 (2018); <https://doi:10.1007/s10854-018-9272-0>
27. N. R. Dywili, A. Ntziouni, C. Ikpo, M. Ndipingwi, N. W. Hlongwa, A. L. D. Yonkeu, M. Masikini, K. Kordatos, and E. I. Iwuoha, *Micromachines*, **10**, No. 2: 114 (2019); <https://doi:10.3390/mi10020115>
28. M. B. Gumpu, M. Veerapandian, U. M. Krishnan, and J. B. Rayappan, *Talanta*, **162**: 574 (2017); <https://doi:10.1016/j.talanta.2016.10.076.2016>
29. N. Wongkaew, M. Simsek, C. Griesche, and A. J. Baeumner, *Chem. Rev.*,

- 119, No. 1: 120 (2019); <https://doi:10.1021/acs.chemrev.8b00172>
30. S. Banerjee, S. McCracken, M. F. Hossain, and G. Slaughter, *Biosensors.*, **10**, No. 8: 33 (2020); <https://doi:10.3390/bios10080101>
31. I. Gęca and M. Korolczuk, *Talanta*, **171**: 321 (2017);
<https://doi:10.1016/j.talanta.2017.05.008>
32. A. Waheed, M. Mansha, and N. Ullah, *Trac. Trends Anal. Chem.*, **105**: 37 (2018); <https://doi:10.1016/j.trac.2018.04.012>
33. I. Shtepliuk and R. Yakimova, *Nanotechnology*, **30**, No. 29: 294002 (2019);
<https://doi:10.1088/1361-6528/ab1546>
34. W. Jin and G. Maduraiveeran, *J. Anal. Sci. Technol.*, **9**, No. 18: 1 (2018);
<https://doi:10.1186/s40543-018-0150-4>
35. S. Manavalan, P. Veerakumar, S. M. Chen, and C. King, *Microchim. Acta.*, **187**, No. 1: 33 (2020); <https://doi:10.1007/s00604-019-4031-3>
36. J. Peca-Bahamonde, H. N. Nguyen, S. K. Fanourakis, and D. F. Rodrigues, *J. Nanobiotechnol.*, **16**, No. 1: 75 (2018); <https://doi:10.1186/s12951-018-0400-z>
37. A. Kumar, B. Purohit, P. K. Maurya, L. M. Pandey, and P. Chandra, *Electroanalysis*, **31**: 1615 (2019); <https://doi:10.1002/elan.201900216>
38. A. Numan, A. A. S. Gill, S. Rafique, M. Guduri, Y. Zhan, B. Maddiboyina, L. Li, S. Singh, and N. N. Dang, *J. Hazard Mater.*, **7**: 124493 (2020);
<https://doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124493>
39. G. Moro, K. De Wael, and L. Maria Moretto, *Curr. Opin. Electrochem.*, **16**: 57 (2019); <https://doi:10.1016/j.coelec.2019.04.019>
40. L. Yan, X. Yan, H. Li, X. Zhang, M. Wang, S. Fu, G. Zhang, C. Qian, H. Yang, J. Han, and F. Xiao, *Microchem. J.*, **157**: 105016 (2020);
<https://doi:10.1016/j.microc.2020.105016>
41. M. Malakootian, S. Hamzeh, and H. Mahmoudi-Moghaddam, *Microchem. J.*, **158**: 1 (2020); <https://doi:10.1016/j.microc.2020.105194>
42. W. Zeng, D. Manoj, H. Sun, R. Yi, X. Huang, and Y. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, **833**: 527 (2019); <https://doi:10.1016/j.jelechem.2018.12.028>
43. C. M. Bhadra, M. Werner, V. A. Baulin, T. Vi Khanh, M. A. Kobaisi, S. H. Nguyen, A. Balcytis, S. Juodkazis, J. Y. Wang, D. E. Mainwaring, R. J. Crawford, and E. P. Ivanova, *Nano-Micro Lett.*, **10**, No. 2: 1 (2018);
<https://doi:10.1007/s40820-017-0186-9>
44. K. H. Chen, M. J. Pan, Z. Jargalsaikhan, T. O. Ishdorj, and F. G. Tseng, *Biosensors*, **10**, No. 11: 12 (2020); <https://doi:10.3390/bios10110163>
45. V. Canalejas-Tejero, A. L. Hernández, R. Casquel, S. A. Quintero, M. F. Laguna, and M. Holgado, *Opt. Mater. Express*, **8**, No. 4: 1082 (2018);
<https://doi:10.1364/ome.8.001082>
46. X. Zhuang, C. Tian, F. Luan, X. Wu, and L. Chen, *RSC Adv.*, **6**, No. 95: 92541 (2016); <https://doi:10.1039/c6ra14970g>
47. I.-H. Cho, H. Dong, and S. Park, *Biomater. Res.*, **24**, No. 6: 1 (2020);
<https://doi.org/10.1186/s40824-019-0181-y>
48. R. Zhang, C. Zhang, F. Zheng, X. Li, and C. -L. Sun, *Carbon*, **126**, No. 328: (2018); <https://doi:10.1016/j.carbon.2017.10.042>
49. K. Theyagarajan, S. Yadav, J. Satija, K. Thenmozhi, and S. S. Kumar, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **6**: 6076 (2020);
<https://doi:10.1021/acsbiomaterials.0c00807>
50. M. Thangamuthu, K. Y. Hsieh, P. V. Kumar, and Y. Guan, *Int. J. Mol. Sci.*

- 20, No. 12: 1 (2019); <https://doi:10.3390/ijms20122975>
51. H. Beitollahi, M. Safaei, and S. Tajik, *Int. J. Nano Dimens.*, **10**, No. 2: 125 (2019); <https://doi:10.18494/sam.2015.1058>
52. L. El-Shafai, M. Nagi, M. E. El-Khouly, M. El-Kemary, M. S. Ramadan, and M. S. Masoud, *RSC Adv.*, **8**, No. 24: 13323 (2018); <https://doi:10.1039/c8ra00977e>
53. J. H. Lee, S. J. Park, and J. W. Choi, *Nanomaterials*, **9**, No. 2: 7 (2019); <https://doi:10.3390/nano9020297>
54. F. Magesa, Y. Wu, Y. Tian, J. M. Vianney, J. Buza, Q. He, and Y. Tan, *Trends Environ. Anal. Chem.*, **23**: e00064 (2019); <https://doi:10.1016/j.teac.2019.e00064>
55. H. Huang, S. Su, N. Wu, H. Wan, S. Wan, H. Bi, and L. Sun, *Front. Chem.*, **7**: 1 (2019); <https://doi:10.3389/fchem.2019.00399>
56. H. Ahmad, M. Fan, and D. Hui, *Compos. B Eng.*, **145**: 270 (2018); <https://doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.006>
57. J. Pei, Y. Xiang, Z. Zhang, J. Zhang, S. Wei, and R. Boukherroub, *Appl. Surf. Sci.*, **527**: 146761 (2020); <https://doi:10.1016/j.apsusc.2020.146761>
58. S. Campuzano, M. Pedrero, P. Yanez-Sedeno, and J. M. Pingarron, *Int. J. Mol. Sci.*, **20**, No. 423: 1 (2019); <https://doi:10.3390/ijms20020423>
59. A. M. Stortini, M. B. Antonietta, G. Moro, F. Polo, and L. M. Moretto, *Sensors*, **20**: 1 (2020); <https://doi:10.3390/s20236800>
60. X. Wan, M. Lei, and T. Chen, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **14**, No. 2: 1 (2020); <https://doi:10.1007/s11783-019-1203-7>
61. H. AL-Gahouari, L. Theeazen, G. Bodkhe, P. Sayyad, N. Ingle, M. Mahadik, S. M. Shirsat, M. Deshmukh, N. Musahwar, and M. Shirsat, *Front. Mater.*, **7**: 68 (2020); <https://doi:10.3389/fmats.2020.00068>
62. C. Raril and J. G. Manjunatha, *J. Anal. Sci. Technol.*, **11**: 3 (2020); <https://doi:10.1186/s40543-019-0194-0>
63. L. Z. Guan, L. Zhao, Y. J. Wan, and L. C. Tang, *Nanoscale*, **10**, No. 31: 14788 (2018); <https://doi:10.1039/c8nr03044h>
64. L. Shi, Y. Li, X. Rong, Y. Wang, and S. Ding, *Anal. Chim. Acta*, **968**: 21 (2017); <https://doi:10.1016/j.aca.2017.03.013>
65. L. Xiao, B. Wang, L. Ji, F. Wang, Q. Yuan, G. Hu, A. Dong, and W. Gan, *Electrochim. Acta*, **222**: 1371 (2016); <https://doi:10.1016/j.electacta.2016.11.113>
66. M. Baghayeri, M. Ghanei-Motlagh, R. Tayebbee, M. Fayazi, and F. Narenji, *Anal. Chim. Acta*, **1099**: 60 (2020); <https://doi:10.1016/j.aca.2019.11.045>
67. C. Lei, S. Zhang, and S. Zhao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**, No. 6: 4856 (2017); <https://doi:10.20964/2017.06.03>
68. D. Capoferri, F. Della Pelle, M. Del Carlo, and D. Compagnone, *Foods*, **7**, No. 9: 114 (2018); <https://doi:10.3390/foods7090148>
69. H. Ren, Y. Zhang, L. Liu, Y. Li, D. Wang, R. Zhang, W. Zhang, Y. Li, and B.-C. Ye, *Microchim. Acta*, **186**, No. 5: 306 (2019); <https://doi:10.1007/s00604-019-3432-7>
70. M. Hernandez-Vargas, J. E. Gustavo Sosa-Hernández, S. Saldaña-Hernández, A. M. Villalba-Rodríguez, R. Parra-Saldivar, and H. M. N. Iqbal, *Biosensors*, **8**, No. 2: 1 (2018); <https://doi:10.3390/bios8020029>
71. R. Zamora-Sequeira, R. Starbird-Pérez, O. Rojas-Carillo, and S. Vargas-Villalobos, *Molecules*, **24**, No. 14: 1 (2019);

- <https://doi:10.3390/molecules24142659>
72. O. E. Fayemi, S. A. Abolanle, and E. E. Ebenso, *J. Nanomater.*, **39**: 1 (2016); <https://doi:10.1155/2016/4049730>
73. C. PelinBöke, O. Karaman, H. Medetalibeyoglu, C. Karaman, N. Atar, and M. L. Yola, *Microchem. J.*, **157**: 105012 (2020); <https://doi:10.1016/j.microc.2020.105012>
74. A. Nag, A. Mitra, and S. C. Mukhopadhyay *Sens. Actuators. A*, **270**: 177 (2018); <https://doi:10.1016/j.sna.2017.12.028>
75. S. K. Tiwari, K. M. Raghvendra, H. S. Kyu, and H. Andrzej, *Chem. Nano. Mat.*, **4**, No. 7: 598 (2018); <https://doi:10.1002/cnma.201800089>
76. J. Sturala, L. Jan, P. Martin, and Z. Sofer, *Chem. Eur. J.*, **24**, No. 23: 5992 (2018); <https://doi:10.1002/chem.201704192>
77. P. Sharma, R. Nain, S. Chaudhary, and R. Kumar, *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.*, **14**: 100298 (2020); <https://doi:10.1016/j.enmm.2020.100298>
78. Y. Song, Y. Luo, C. Zhu, H. Li, D. Du, and Y. Lin, *Biosens. Bioelectron.*, **76**: 195 (2016); <https://doi:10.1016/j.bios.2015.07.002>
79. K. Coster, S. A. Abolanle, B. M. Bhekie, W. H. Ntuthuko, and T. T. I. Nkambule, *Front. Mater.*, **7**: 486 (2021); <https://DOI=10.3389/fmats.2020.616787>
80. N. P. Shetti, D. S. Nayak, K. R. Reddy, and T. M. Aminabhvi, *Micro and Nano Technologies, Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules. Ch. 10 Graphene–Clay-Based Hybrid Nanostructures for Electrochemical Sensors and Biosensors* (Eds. Alagarsamy Pandikumar and Perumal Rameshkumar) (Elsevier: 2019), pp. 235–274; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815394-9.00010-8>
81. Jyotsana Mehta, Priya Vinayak, Satish K. Tuteja, Varun A. Chhabra, Neha Bhardwaj, A. K. Paul, Ki-Hyun Kim, and Akash Deep, *Biosensors and Bioelectronics*, **83**: 339 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.04.058>

PACS numbers: 68.37.Vj, 81.07.Pr, 81.16.-c, 87.19.xb, 87.64.Ee, 87.64.M-, 87.85.Rs

Preparation, Morphological and Antibacterial Activity of PS–PC/MnO₂–SiC Nanocomposites for Biomedical Applications

Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hilla, Iraq*

In this work, nanostructures of polystyrene (PS), polycarbonate (PC), manganese-dioxide nanoparticles (MnO₂ NPs), and silicon carbide nanoparticles (SiC NPs) are fabricated to use as coating materials for antibacterial applications. The casting method is used to make nanocomposites' films made of PS–PC/MnO₂–SiC. The field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), optical microscopy (OM), and antibacterial activity are tested. Analysis with FE-SEM and OM shows that the MnO₂/SiC NPs are spread out evenly in the polymeric matrix. The diameters of the inhibition zones for gram-negative bacteria (*Salmonella*) are bigger than the diameters of the inhibition zones for gram-positive bacteria (*S.aureus*). This means that the prepared nanocomposites work better with gram-negative bacteria than with gram-positive bacteria and, therefore, have potential applications in biotechnology and biomedical science.

Наноструктури полістиролу (ПС), полікарбонату (ПК), наночастинок діоксиду Манганду (MnO₂-НЧ) та наночастинок карбіду Силіцію (SiC-НЧ) виготовлено для використання в якості матеріалів покриття для антибактеріальних застосувань. Метод ліття використовується для виготовлення плівок нанокомпозитів з ПС–ПК/MnO₂–SiC. Тестуються польова емісійна сканувальна електронна мікроскопія (ПЕ-СЕМ), оптична мікроскопія (ОМ) та антибактеріальна активність. Аналіза за допомогою ПЕ-СЕМ і ОМ показує, що MnO₂/SiC-НЧ рівномірно розподілені у полімерній матриці. Діаметри зон інгібування грамнегативних бактерій (*Salmonella*) більші, ніж діаметри зон інгібування для грампозитивних бактерій (*S.aureus*). Це означає, що підготовлені нанокомпозити ліпше працюють з грамнегативними бактеріями, ніж з грампозитивними, і мають потенційне застосування в біотехнології та біомедичній науці.

Key words: silicon carbide, manganese dioxide, polystyrene, polycarbonate, field emission scanning electron microscopy, optical microscopy,

antibacterial applications, reactive oxygen species.

Ключові слова: карбід Силіцію, діоксид Мангану, полістирол, полікарбонат, польова емісійна сканувальна електронна мікроскопія, оптична мікроскопія, антибактеріальні аплікації, активні форми кисню.

(Received 25 June, 2022)

1. INTRODUCTION

Microorganisms' contamination is a key factor in many areas, such as medical devices, dental equipment, healthcare products and hygienic applications, hospital surfaces and furniture, dental restoration, water purification systems, food packaging and storage, and so on. To solve this problem, different ways of sterilizing and anti-sepsis are used on different types of thermoplastic materials, such as dry or wet heating and ionic radiation. However, when these polymers are in the environment, microorganisms can make them dirty. Because of this, it is very important to find new polymeric materials that kill bacteria. Thermoplastics are strong and can stand up to being sterilized over and over, as well as high temperatures and harsh chemicals. So, antimicrobial polymer composites can be used as a way to avoid hospital-acquired infections. They can be made by adding a biocide agent to the bulk of the polymer, while it is being made or by coating the surface [1].

Polystyrene (PS) is one of the most common thermoplastic polymers used in many industries, such as food packaging. Due to its high stiffness, strength, durability, good thermal properties, low moisture absorption, transparency, light density, ease of processing and moulding, and low cost, this polymer is often used to package food [2–4].

Polycarbonate (PC) is a thermoplastic polymer that is used in a number of engineering fields, such as the car industry, data storage, and building. Due to its softness, notch sensitivity of mechanical properties, and high melt viscosity, it is not good for advanced applications. To improve its properties, it is mixed with other thermoplastic polymers or organic and inorganic additives like nanoalumina, graphene, and multi wall nanotubes [5].

MnO_2 NPs have a strong and broad optical absorption spectrum, which makes them a high-efficiency, wide-spectrum fluorescence quencher for the design of fluorescence opening probes to measure transmission potency [6]. In addition, intracellular glutathione can turn MnO_2 NPs into Mn^{2+} , which can be monitored using activated magnetic resonance and fluorescence signals [7, 8]. Manganese is also an important part of the human body, and its metabolism does not cause a serious immune response. Even though MnO_2 -based na-

nomedical applications are getting better, it is not much known yet about how MnO_2 nanosheets might affect bacteria [8].

The goals of this study were to look into MnO_2 NPs ability to kill *Salmonella* in a lab setting for the first time and figure out how they interact with *Salmonella*. *Salmonella*, which is a major cause of food-borne disease outbreaks, is still a big problem in the poultry industry and in public health. To fight *Salmonella*, it is important to find new ways to do things and new ways to make drugs. We made MnO_2 nanosheets by treating them with ultrasonic waves at room temperature. Then, we used *Salmonella* as a model pathogen to study how well they kill bacteria. Our results suggest that MnO_2 nanosheets kill bacteria very well and could be used instead of or in addition to antibiotics to stop pathogens from getting into food [9].

Silicon carbide (SiC) was one of many one-dimensional nanomaterials that were strong, chemically stable, and resistant to bacteria. In addition, nanomaterials made of single-crystalline SiC were very good at killing bacteria. SiC nanowires (NWs) are more antibacterial than nanobelts, which have a lower density of stacking faults (SFs) and a 3C-structure twin domain with no flaws. By the surface polarity and free energy, SiC NWs have a lot of twins and/or SFs [10]. Overusing traditional antibiotics has led to new strains of bacteria that are becoming more resistant, which could be bad for public health. Scientists from many different fields have tried to come up with solutions that might help to solve this problem. In this situation, making new materials that kill bacteria has become an important and current goal in the field of materials science [11].

The present work aims to fabrication of PS–PC/ MnO_2 –SiC nanocomposites and studying their structure and antibacterial properties so that they can be used as coating materials for antibacterial applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Polystyrene (PS)/polycarbonate (PC) films were mixed with manganese dioxide nanoparticles (MnO_2 NPs) with a purity of 98% and a size of 50 nm, and silicon carbide nanoparticles (SiC NPs) with a purity of 99% and a size of 80 nm. The 50/50 blend film was made by dissolving 1 g of each of these polymers in distilled chloroform (50 ml). The nanocomposites films were made by adding MnO_2 NPs and SiC NPs to a solution (PS/PC) with ratios (1.3%, 2.6%, 3.9% and 5.2%).

The field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), the optical microscopy (OM), and antibacterial applications of PS–PC/ MnO_2 –SiC nanocomposites were investigated.

The antibacterial was determined using a disc diffusion method. PS–PC/ MnO_2 –SiC nanocomposite was used. When the ratio of diameter of inhibition is taken from the diameters of bacterial inhibition for

the sample that killed the most bacteria compared to the sample that did not kill the bacteria, the following equation was used to figure out the overlapping respiratory inhibition ratios of bacteria [12]:

$$R_{D(inhibition)} \% = (D_{inhibition} - D_{uninhibition}) / D_{inhibition} \cdot 100\%, \quad (1)$$

where $R_{D(inhibition)} \%$ is the percentage increase in the diameter of the inhibition zone of the bacterial respiratory overexpression inhibition zone after adding the nanocomposite, $D_{inhibition}$ is the diameter of the inhibition zone of the sample, where bacteria were killed, and $D_{uninhibition}$ is the diameter of the inhibition zones of the sample, where no bacteria were killed.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents the geometric structures of the PS/PC blends (51 atoms), while the optimized structures of the PS–PC/MnO₂–SiC nanocomposites (56 atoms) are obtained in Fig. 2.

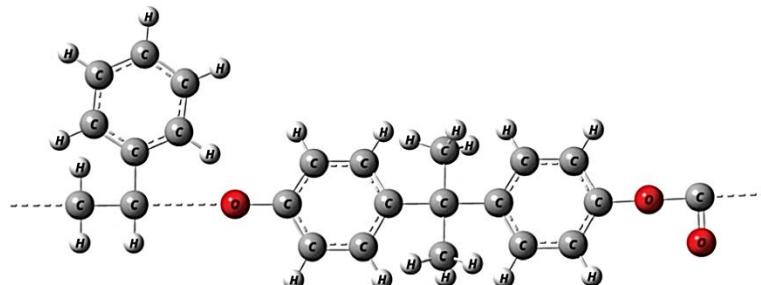


Fig. 1. Optimization of the geometries of PS–PC blends (51 atoms).

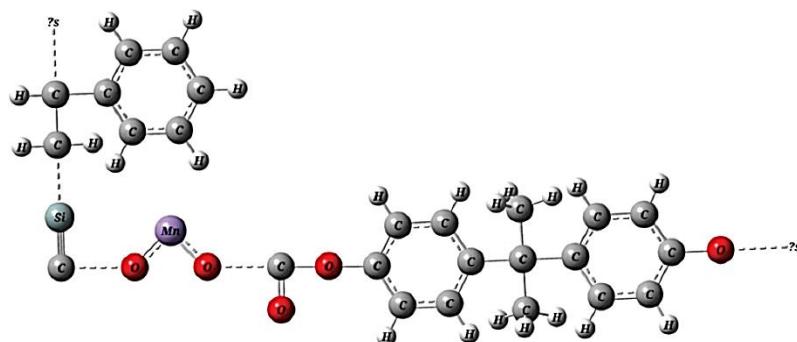


Fig. 2. The optimized structures of the PS–PC/MnO₂–SiC nanocomposites (56 atoms).

Figures 3 and 4 represent the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and photomicrograph images (OM) of PS/PC blends with varying concentrations of MnO_2/SiC nanoparticles are depicted. Clusters of nanoparticles form at lower concentrations, as depicted in these images. With an increase in the content of nanoparticles in the matrix, a network is formed [13–18]. The surface morphology of the nanocomposites (PS–PC/ MnO_2 –SiC) has changed significantly as a result of the nanoparticle addition.

The photos show that the grains grow as the nanoparticle fraction rises. There are several randomly distributed aggregates or particles on the upper surface of the films made of nanocomposites (PS–PC/ MnO_2 –SiC). The number of white dots on the surface increases as the MnO_2/SiC -nanoparticle concentration increases. Grain

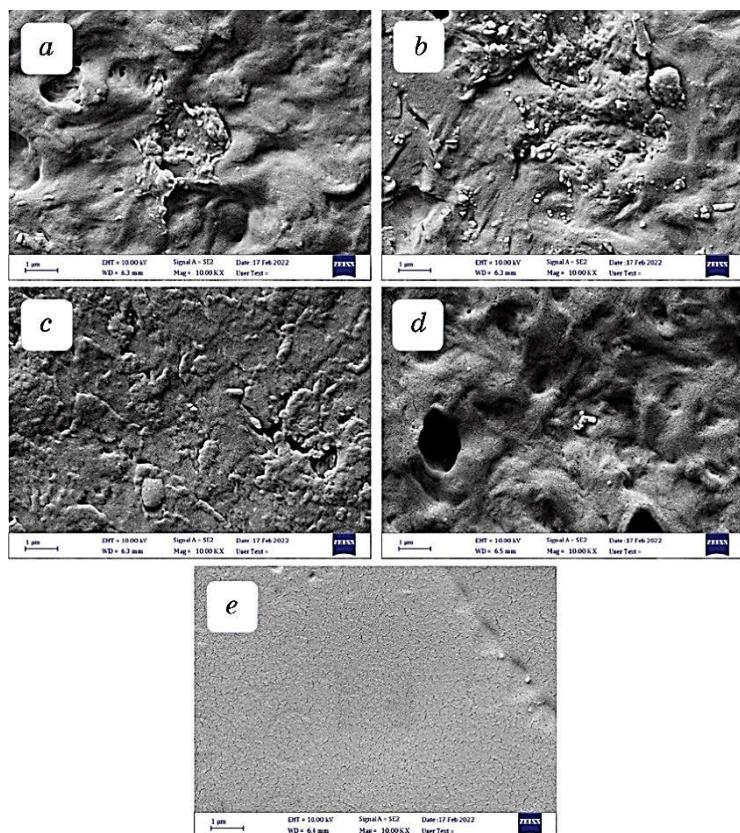


Fig. 3. FE-SEM micrographs (1-micro) of PS–PC/ MnO_2 –SiC nanocomposites: (a) for pure; (b) for 1.3 wt.% MnO_2/SiC NPs; (c) for 2.6 wt.% MnO_2/SiC NPs; (d) for 3.9 wt.% MnO_2/SiC NPs; (e) for 5.2 wt.% MnO_2/Si NPs.

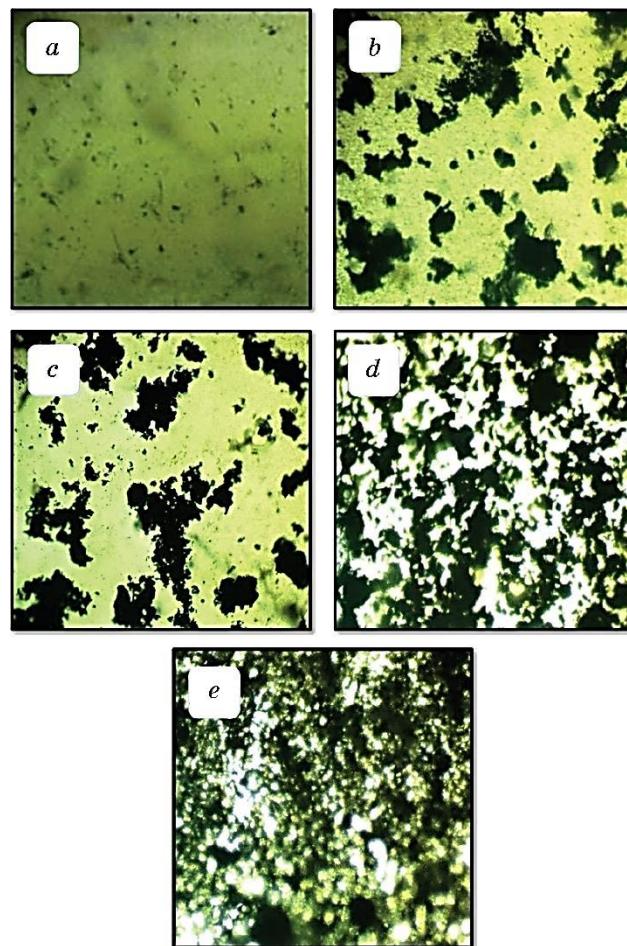


Fig. 4. Photomicrographs ($\times 10$) for PS-PC/MnO₂-SiC nanocomposites: (a) for pure; (b) for 1.3 wt.% MnO₂/SiC NPs; (c) for 2.6 wt.% MnO₂/SiC NPs; (d) for 3.9 wt.% MnO₂/SiC NPs; (e) for 5.2 wt.% MnO₂/SiC NPs.

distribution on the films' surfaces is uniformly dense. In polymer matrix, nanoparticles tend to form well-distributed aggregates. The MnO₂/SiC nanoparticles are found to be randomly dispersed in PS/PC matrix, and it is assumed that small agglomerates are generated in these films.

Antibacterial effects were investigated using inhibition of microbial biofilm made from PS-PC/MnO₂-SiC nanocomposites with varying weight percentages (1.3, 2.6, 3.9 and 5.2 wt.%).

For gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative bacteria (*Salmonella*), the antibacterial activity was measured by measuring the diameters of inhibition around each sample

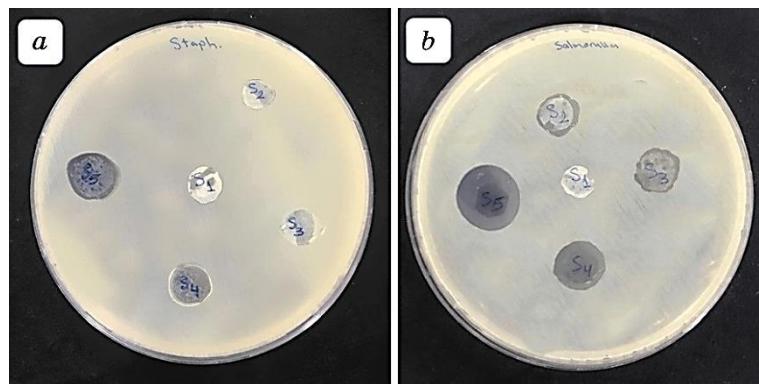


Fig. 5. Antibacterial activity of PS-PC/MnO₂-SiC nanocomposite: (a) images for inhibition zone of gram-positive bacteria; (b) images for inhibition zone of gram-negative bacteria against *Staphylococcus aureus* and *Salmonella*.

TABLE. The values of inhibition zone diameter of PS-PC/MnO₂-SiC nanocomposites.

Content of MnO ₂ , SiC NPs [wt. %]	Inhibition zone diameter	
	gram-positive (<i>Staphylococcus aureus</i>)	gram-negative (<i>Salmonella</i>)
0	0	0
1.3	0	17
2.6	0	17
3.9	16	20
5.2	18	26

using the agar diffusion method, and they are calculated by using relation (1) as of about 28% and 47%, respectively, when the MnO₂/SiC NPs content reached at 5.2 wt.%.

Figure 5 shows that the gram-negative (*Salmonella*) inhibited NPs' films more effectively than the gram-positive drug (*Staphylococcus aureus*). Inhibition zone diameter increases with increasing MnO₂/SiC NPs content.

Nanocomposites' ability to inhibit microorganisms is seen in Table.

As demonstrated in Figs. 6 and 7, increasing the concentration of nanoparticles results in an increase in inhibition. Antibacterial action has been linked to reactive oxygen species (ROS) inhibition because of their ability to degrade bacterial cell membranes, as well as their influence on ROS levels [19–23].

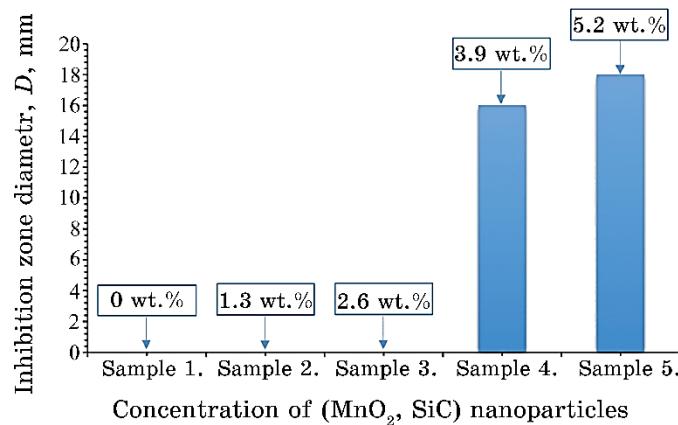


Fig. 6. Inhibition zone diameter of PS–PC/ MnO_2 –SiC nanocomposites for gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) with concentration (pure polymer blends, 1.3 wt.%, 2.6 wt.%, 3.9 wt.% and 5.2 wt.%).

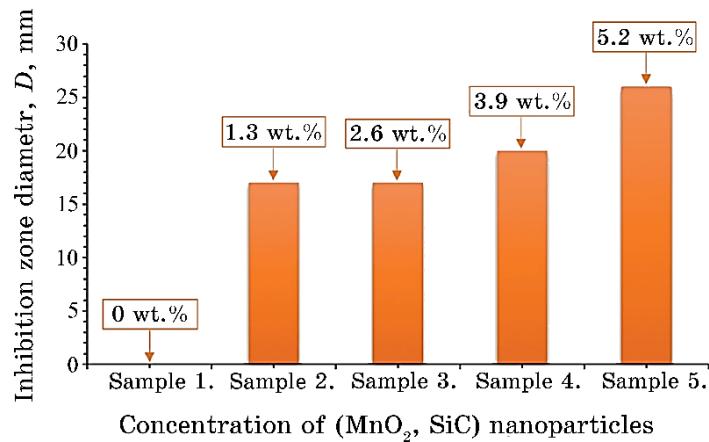


Fig. 7. Inhibition zone diameter of (PS–PC/ MnO_2 –SiC) nanocomposites for gram-negative bacteria (*Salmonella*) with concentration (pure polymer blends, 1.3 wt.%, 2.6 wt.%, 3.9 wt.% and 5.2 wt.%).

4. CONCLUSIONS

This work includes enhancing the structural and antibacterial activity of the PS–PC/ MnO_2 –SiC nanocomposites. Optical microscopy showed that as the nanomaterial concentration goes up, it forms a network inside the superimposed layer, which is a way for charge to move. The FE-SEM results showed that the NPs on the surface of the polymeric mixture was spread out evenly and that adding the

filler material made spherical clumps appear. The results of the antibacterial activity showed that the diameter of inhibition for gram-negative bacteria was larger than the diameter of inhibition for gram-positive bacteria. The final results exhibit that the PS–PC/MnO₂–SiC nanocomposites can be said that making these hybrid materials could be useful in a many of biotechnology and medical engineering fields, such as medical devices, antibacterial coatings, and biosensors.

REFERENCES

1. A. M. Diez-Pascual and J. A. Luceco-Sánchez, *Polym.*, **13**: 2105 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13132105>
2. A. E. Giannakas, C. E. Salmas, A. Karydis-Messinis, D. Moschovas, E. Kollia, V. Tsigkou, C. Proestos, A. Avgeropoulos, and N. E. Zafeiropoulos, *Appl. S.*, **11**: 9364 (2021); <https://doi.org/10.3390/app11209364>
3. L. A. Fakhri, B. Ghanbarzadeh, J. Dehghannya, F. Abbasi, and H. Ranjbar, *Food Packaging and Shelf Life*, **17**: 11 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.04.005>
4. D. Hassan and A. Hashim, *J. Bionanosci.*, **12**: 341 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533>
5. N. Vidakis, M. Petousis, S. Grammatikos, V. Papadakis, A. Korlos, and N. Mountakis, *J. Nanomater.*, **12**: 1068 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12071068>
6. H. Fan, Z. Zhao, G. Yan, X. Zhang, C. Yang, H. Meng, Z. Chen, H. Liu, and W. Tan, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **54**: 4801 (2015); <https://doi.org/10.1002/ange.201411417>
7. Z. Zhao, H. Fan, G. Zhou, H. Bai, H. Liang, R. Wang, X. Zhang, and W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**: 11220 (2014); <https://doi.org/10.1021/ja5029364>
8. J. Zhang, M. Xu, Y. Mu, J. Li, M. F. Foda, W. Zhang, K. Han, and H. Han, *J. Adv. Biomatt.*, **218**: 119312 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119312>
9. T. Du, S. Chen, J. Zhang, T. Li, P. Li, J. Liu, X. Du, and S. Wang, *J. Nanomater.*, **10**: 1545 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10081545>
10. M. S. Selim, P. J. Mo, Z. Hao, N. A. Fatthallah, and X. Chen, *J. Colloid Interf. Sci.*, **578**: 698 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.058>
11. J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, *Nanotechno.*, **16**, No. 10: 2346 (2005); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
12. G. Tong, M. Yulong, G. Peng, and X. Zirong, *Vet. Microbiol.*, **105**: 113 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.vetmic.2004.11.003>
13. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
14. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
15. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>

16. 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)
17. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 11: 951 (2017);
[doi:10.1166/sl.2017.3892](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892)
18. B. Hussien, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Social Sciences*, **32**, No. 2: 225 (2012).
19. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 1: 71 (2020); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695)
20. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 4: 1167 (2019); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522)
21. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
22. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Int. J. of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019);
<https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
23. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Int. J. of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019);
<https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>

PACS numbers: 81.16.Be, 87.19.xb, 87.19.xd, 87.19.xe, 87.19.xg, 87.19.xj, 87.19.xr

Systematic Review on Thiazole Compounds as Nanoparticles: Chemistry, Synthesis, Antimicrobial Activities, Therapeutic Investigation

Soliman Soliman¹, Ali Soliman¹, Khalid Alzoubar², Joumaa Merza¹, and Ali Alasmi¹

¹*Department of Chemistry,
Faculty of Sciences,
Al-Baath University,
Homs, Syria*

²*Department of Chemistry,
Faculty of Sciences,
Al-Furat University,
Deir Ez-Zor, Syria*

1,3-thiazole is a unique heterocycle containing nitrogen and sulphur atoms. Thiazole chemistry has developed after the pioneering it of Hofmann and Hantzsch in 1887. Thiazole occupies an important place in medicinal chemistry. It is widely found in diverse pharmacologically active substances and in some naturally occurring compounds. In last decade, heterocyclic compounds containing thiazole moiety and their derivatives were found exhibiting nanoscale properties. In addition, they exhibit a wide spectrum of biological activities such as antioxidant, antitubercular, anti-inflammatory, anti-HIV, antitumor, anticonvulsive, antifungal and antibacterial. Thiazole is an essential in many natural (vitamin B₁—thiamine) and synthetic medicinally important compounds. This review focus on both the chemical and biological importance of thiazole as a nanoparticle and the different methods of synthesis of substituted thiazole with potential activities, which are now in developing phase.

1,3-тіазол є унікальним гетероциклом, що містить атоми Нітрогену та Сульфуру. Тіазолева хемія розвинулася після започаткування неї Гофманном і Ганчшем у 1887 році. Тіазол займає важливе місце в лікарській хемії. Він широко зустрічається в різних фармакологічно активних речовинах і в деяких природніх сполуках. В останнє десятиліття було виявлено, що гетероциклічні сполуки, які містять тіазолову частину, та їхні похідні проявляють нанорозмірні властивості. Крім того, вони проявляють широкий спектр біологічних дій, таких як антиоксидант-

на, протитуберкульозна, протизапальна, анти-ВІЛ, противухлинна, протисудомна, протигрибкова та антибактеріяльна. Тіазол є незамінним у багатьох природних (вітамін В₁ — тіамін) і синтетичних лікувально важливих сполуках. Цей огляд зосереджений як на хемічному, так і на біологічному значенні тіазолу як наночастинки, а також на різних методах синтези заміщеного тіазолу з потенційною активністю, які зараз знаходяться на стадії розробки.

Key words: thiazole, synthesis, anticonvulsant, antifungal, anti-HIV pharmacologically active nanoparticles.

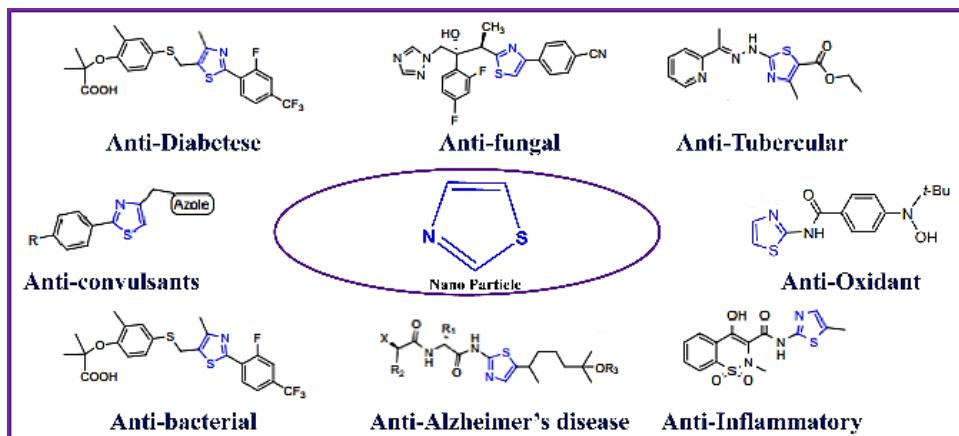
Ключові слова: тіазол, синтеза, протисудомні, протигрибкові, анти-ВІЛ фармакологічно активні наночастинки.

(Received 20 August, 2022; in revised form, 6 October, 2022)

1. INTRODUCTION

A heterocyclic compound is one that possesses a cyclic structure with at least two different kinds of heteroatoms in the ring [1, 2], considered to be aromatic as it follows the Hückel's rule [3].

Thiazoles are an important class of heterocyclic compounds, found in many potent biologically active molecules such as fentiazac and meloxicam (both anti-inflammatory agents), nizatidine (antiulcerative agent), and sulphathiazole (antibacterial agent). Thiazoles are also frequently a vital component of novel and structurally diverse natural products that exhibit a wide variety of biological activities [4].



Heterocyclic compounds are attractive to medicinal chemists because of their unique chemical properties and wide-field biological activities. Sulphur is capable of forming both σ and π bonds; there-

fore, the studies of their binding interaction with receptor moiety was also an interesting field of research during last few years [5]. As one of basic five-membered heterocycles, the thiazole substructure is widely found in many bioactive natural products including the cytology compound thiazole [6–9]. On the other hand, the thiazole ring is present in various marine or terrestrial natural compounds that have useful biological activities [10–13]. In the recent years, experimental researches have introduced some thiazole derivatives as the multitherapeutic effect compounds including anti-cancer, anti-inflammatory, and inhibitor of the parasites like *Leishmania* and the fungi such as *Candida* [14–17].

The pattern of thiazole ring was carefully selected to confer different electronic environment to the molecules [18] therefor, consider it is a principal material for various chemical compounds including sulphur drugs, biocides, fungicides, dyes, and chemical reaction accelerators [18]. In addition, thiazole derivatives are reported to exhibit significant biological activities and are widely used as pharmaceuticals. Finally, careful science survey that thiazole ring systems have occupied a unique position in the design and synthesis of novel biological active agents with remarkable analgesic activities [19–22].

Nanotechnology takes us to the comprehensiveness of things represented in the study of the applications of very small things (nanomaterials) that can be used in a wide variety of fields from science, engineering and even life sciences. From this standpoint, we find that nanomaterials are the cornerstone and the first and basic building block in nanoscience and nanotechnology. One of the applications of nanomaterials is to increase the efficiency of electronic devices and at the same time reduce their size and reduce the energy consumed to operate these devices. This is evident in mobile devices, computers and data storage chips. Develop and improve the world of food, from the cultivation of grain to its packaging, in addition to working to increase the quality of food, maximizing its usefulness and maintaining its safety. Work to transfer the drug directly to the diseased cells.

2. THIAZOLE CHEMISTRY

Although the history of thiazole dates from 1879 with the work of Hofmann on benzothiazoles, the systematic study of parent heterocycle and its derivatives was reported from Hantzsch laboratory in 1887 [23]. Since then, a vast amount of work in the field of thiazole chemistry has been reported in the literature covering different aspects such as methods of synthesis, physical properties, structure and reactivity, reaction mechanism, industrial and biological appli-

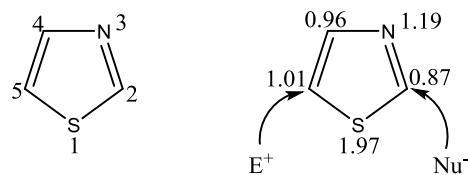


Fig. 1. Nomenclature and electronic structure of thiazole.

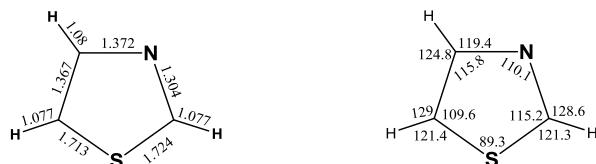


Fig. 2. The molecular geometry and charge distribution figures.

cations. Excellent books on thiazole containing up to date information on the subject have appeared [24]. It was necessary to give it a gist of modern concepts of structure and reactivity of thiazoles as a background.

Thiazole is an important aromatic containing sulphur and nitrogen atoms as a part of five-membered heterocyclic ring with the molecular formula of C_3H_3NS and molecular weight of 85.128 g·mole⁻¹ (Figs. 1, 2). That thiazole is yellow in colour and is liquid in state. It is completely soluble in water at room temperature and miscible with most of the organic solvents, boiling point of 117–118°C having dipole moment 1.6D [25, 26]. Thiazole was characterized by larger π -electron delocalization and has therefore greater aromaticity. This is evidenced by the position of the ring protons in NMR (between δ , ppm 7.40 and 8.88 ppm) clearly indicating a strong diamagnetic ring current, and its Fourier infrared (IR) spectrum recorded in the 400–4000 cm⁻¹ wavenumber region with a nine fundamental bands are analysed. The calculated π -density marks C5 as the primary electrophilic site and C2 as the nucleophilic site [27].

Thiazole is aromatic on the basis of delocalization of a lone pair of electrons from the sulphur atom completing the needed 6 π -electrons to satisfy Hückel's rule [23]. The resonance forms are presented in Fig. 3.

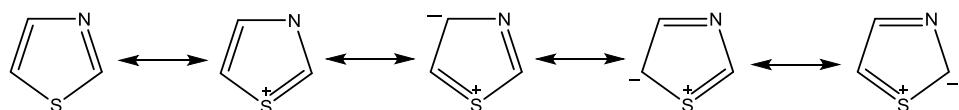


Fig. 3. The resonance forms of thiazole.

A lot of works has been done in the last few decades on the thiazole ring. Additionally, according to various studies conducted on thiazole and its derivatives, some of the compounds reportedly can be used to make polymers, liquid crystals, fluorescent dyes, herbicides, and insecticides [28].

2.1. Spectral Data of Thiazole [29–33]

UV (CH_3OH): λ_{\max} 235 nm due to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions, 210 nm due to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions.

IR (KBr): 3140, 1500, 1360, 1250, 740 cm^{-1} absorptions.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d6): δ 8.8(C–H), 7.4(C–H) and 7.9(C–H).

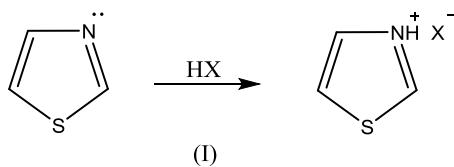
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d6): δ 153.6(C_2 –H), 119.6(C_4 –H), and 143.3(C_5 –H).

Mass: m/z (relative intensity) 102(8), 101(25), 100(100), 74(3), 73(18), 60(7), 59(4), 58(75), 57(10), 55, 46, 45, 44, 42, 41, 40, 29, 27.

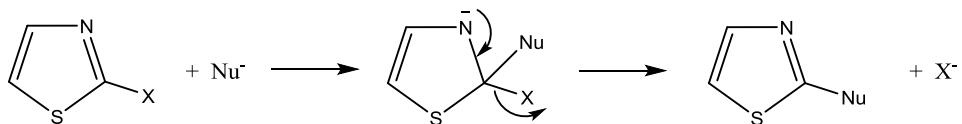
3. SUBSTITUTION REACTIONS OF THIAZOLE

3.1. Nucleophilic Substitution

Conventional structure (I) having a lone pair of electrons on nitrogen explains the electrophilic attack of proton acids and alkyl halides to form thiazolium salts [34, 35]:



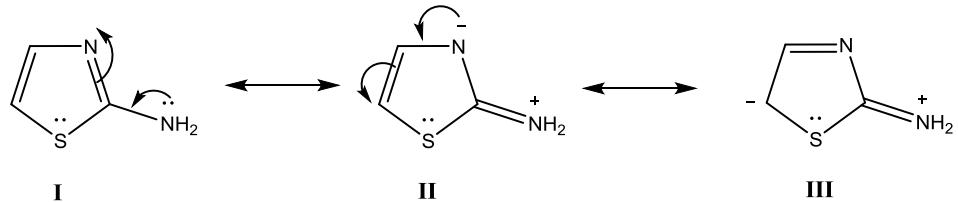
Canonical form (I) accounts for the reactivity of a proton or an appropriate group towards nucleophilic attack at position 2. The reactivity of 2-halogenothiazoles by nucleophilic reagents according to S_NAr mechanism is noteworthy [36, 37]:



3.2. Electrophilic Substitution

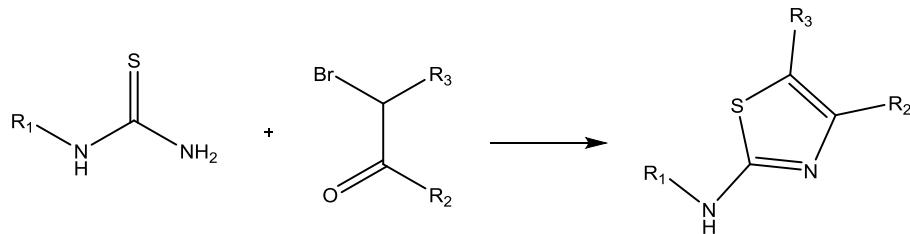
Canonical structure (III) of 2-substituted thiazole through the tran-

sient form (II) is facilitated when delocalisation of 7t-electrons of (I) from electron donating group at 2-position to 5-position via ring nitrogen takes place according to the principle of vinylogy [38–40]. The presence of a strong electron-donating group (like NH₂, OH, SH) or their alkyl or acyl derivative promotes delocalization to a great extent as illustrated by the following structures:

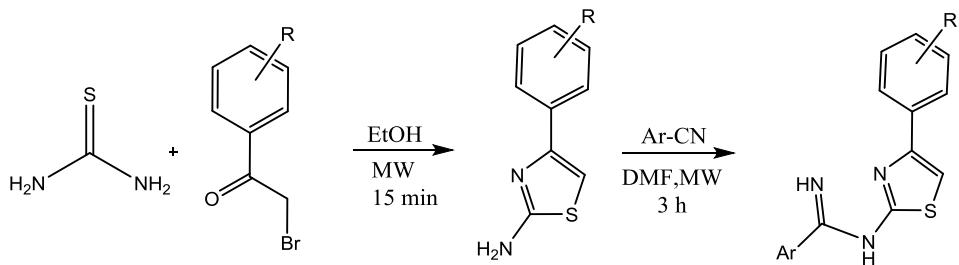


4. SYNTHESIS OF THIAZOLE AND ITS DERIVATIVES

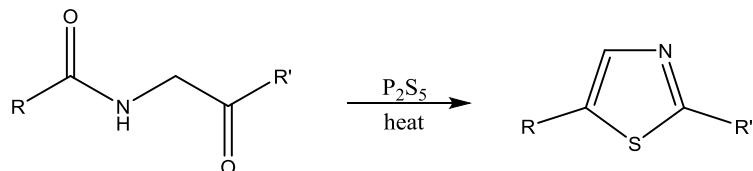
Canonical various synthetic methods exist for the construction of thiazole ring. The most common and oldest one is Hantzsch thiazole synthesis that is a reaction between α -haloketones and thioamides. 2-Aminothiazoles can be synthesized cleanly and in high yields via the Hantzsch thiazole synthesis. The large number of commercially available α -bromoketones makes this an attractive way to introduce diversity at the R2 and R3 positions of the thiazole ring [41]:



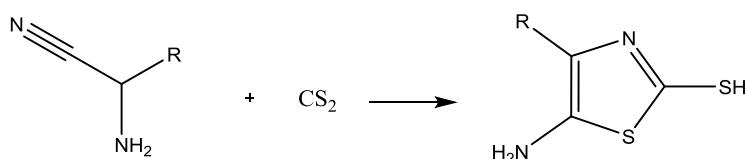
For example, Deau *et al.* reported microwave-assisted synthesis of novel N-(4-phenylthiazol-2-yl)-carboximidamides. The required intermediates 2 namely 4-phenylthiazol-2-amines were prepared by irradiating a mixture of thiourea and substituted α -bromoacetophenone, in ethanol for 15 min in excellent yields [42]:



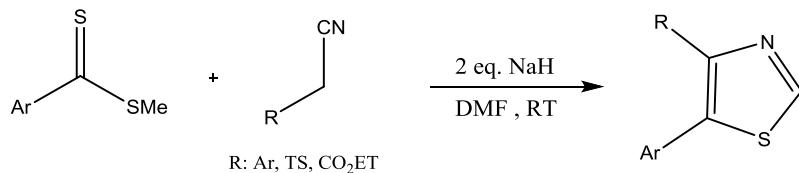
Gabriel's synthesis is another example of thiazole ring closure reaction of an acylamino-ketone with phosphorus pent sulphide yields the corresponding 2,5-disubstituted thiazole [43]:



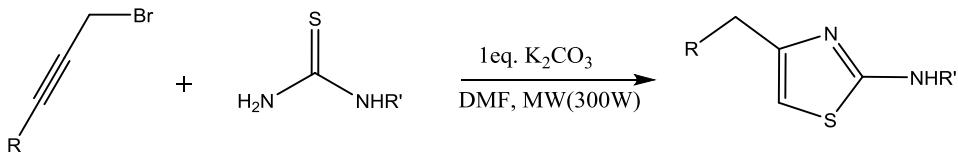
The Cook–Heilbron thiazole synthesis describes the reaction of α -aminonitriles with carbon disulphide to form 5-amino-2-mercaptopthiazoles [44]:



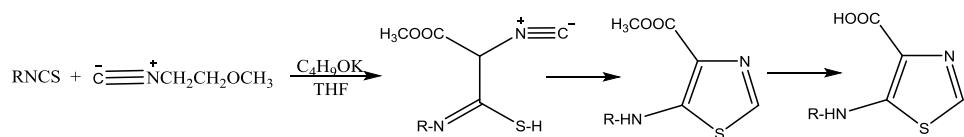
The reaction of isocyanides containing active-methylene with methyl carbodithioates in the presence of NaH as a base affords 4,5-disubstituted thiazoles (this method is simple, rapid, and efficient [45]):



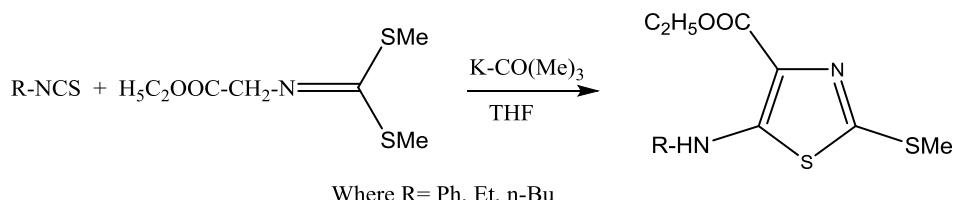
A domino alkylation-cyclization reaction of propargylic bromide derivatives with thioureas yields 2-aminothiazoles. This domino reaction was performed under microwave irradiation and in the presence of K_2CO_3 , leading to 2-aminothiazoles in a few minutes and high yields [46]:



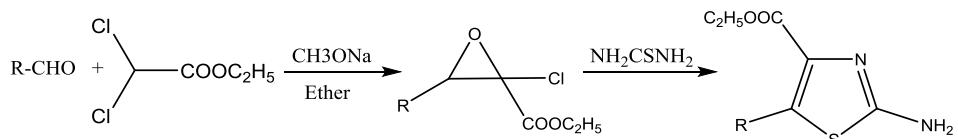
Suzuki *et al.* [47] have reported the synthesis of 5-substituted aminothiazole-4-carboxylic acid by the treatment of methyl α -isocyanoacetate with a proper isothiocyanate in the presence of potassium tertiary butoxide in tetrahydrofuran (THF) at room temperature:



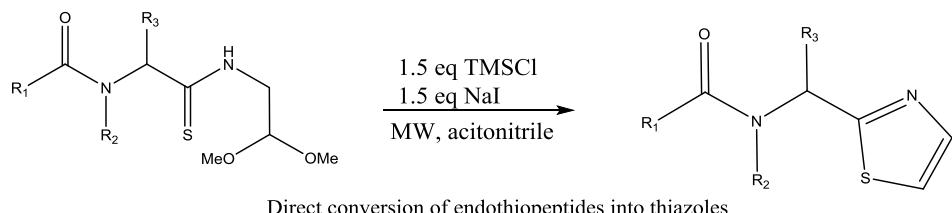
Alvarez Ibarra *et al.* [48] have further reported the synthesis of 2-ethylthio-4-carbethoxy-5-alkyl/arylaminothiazoles by treatment of EMIC in the presence of potassium t-butoxide with isothiocyanate in THF:



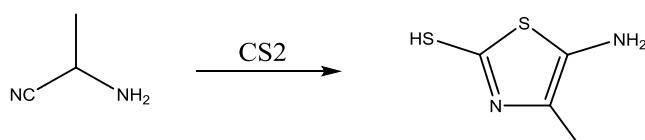
Takeda *et al.* [49] have devised an ingenious method of synthesizing 2-amino-5-arylmethoxythiazole-4-carboxylates by the following:



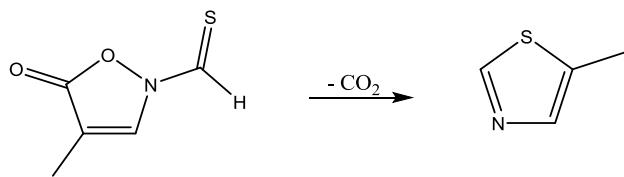
Uli Kazmaier *et al.* [50] have the synthesis of thiazole derivative by microwave to the TMSCl–NaI treatment gave the expected thiazoles in good to excellent yield:



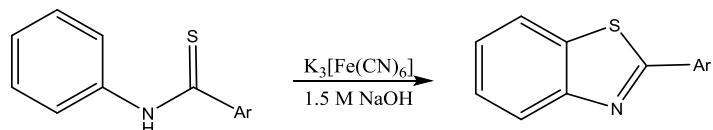
Cook–Heilbron synthesis is another versatile method for the synthesis of 2-aminothiazole from amino nitriles [51]:



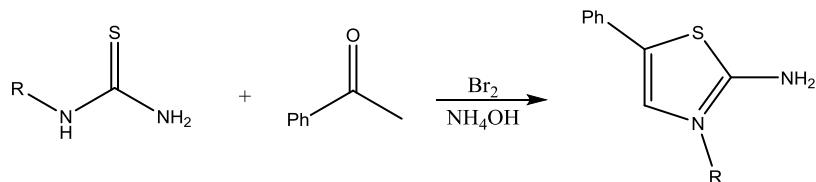
Thioacylisoxazol-5(2H)-ones undergo intramolecular cyclization of the iminocarbene to afford thiazoles under photochemical conditions [52]:



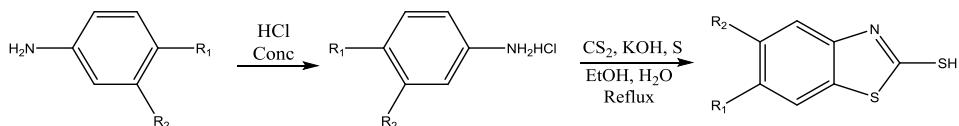
The Jacobson synthesis of benzothiazoles involves oxidative cyclization of an arylthioamide using potassium ferricyanide in a basic medium [53]:



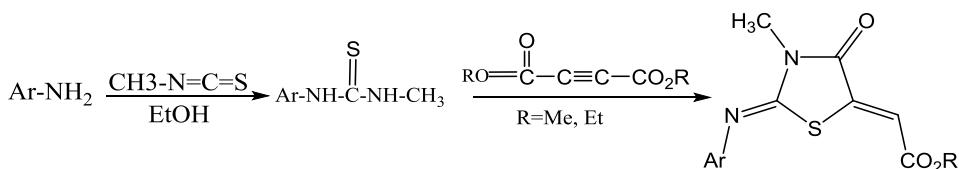
Another frequently used method for the synthesis of thiazoles involves the condensation of acetophenone with thiourea or a thioamide [54, 55]:



Sunil *et al.* [56] have the synthesis of benzthiazole derivatives by using a synthetic route given in scheme as follows:

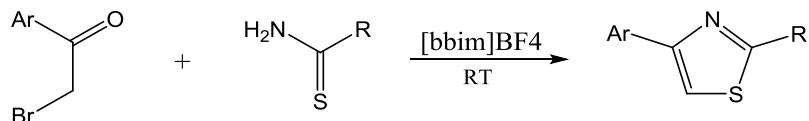


In the following reaction between activated acetylenic compounds and thiourea derivatives, which afforded 1,3-thiazolane derivatives in good isolated yields [57]:

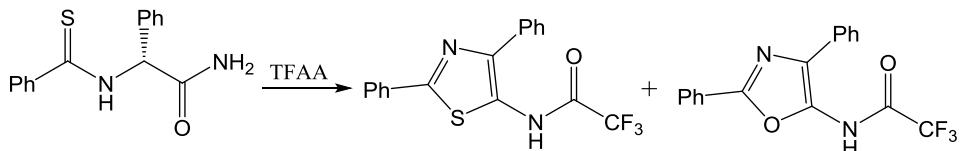


As a continuation of our research devoted to the development of green organic processes through performing reactions in green solvents such as ionic liquids, herein, we report a versatile [58] environmentally friendly synthesis of 2-amino-4-arylthiazole and 2-methyl-4-arylthiazole in ionic liquid (IL). The treatment of phenacyl

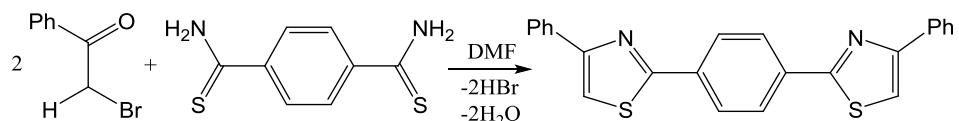
bromides and thiourea or thioamides in the IL 1,3-di-n-butylimidazolium tetrafluoroborate ([bbim]BF₄) at ambient temperature afforded the corresponding 2-amino-4-arylthiazole and 2-methyl-4-arylthiazole derivative follows in excellent yields:



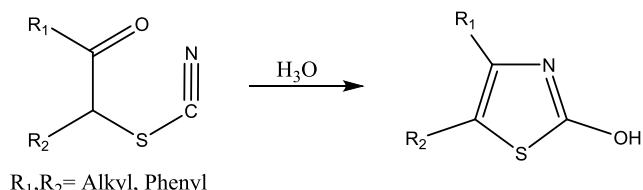
Our initial approach was based on the results of Barrett [59] who reported conversion of 2-N-(thiobenzoyl)acetamides into 5-(trifluoroacetyl)thiazoles in good yields upon treatment with neat TFAA. The analogous reaction of 2-phenyl-2-(thiobenzoylamino)acetamide not a substrate investigated by Barrett was found to result in the formation of an approximately equal mixture of thiazole and oxazole. This problem of mixed product formation was overcome by reaction of the base compound with Lawesson's reagent prior to treatment with TFAA, resulting in exclusive formation of the desired thiazole product:



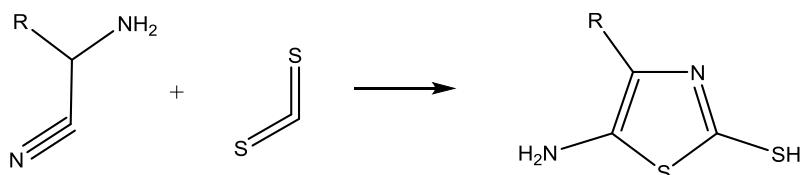
Thiazole derivative can be obtained by condensation of α -haloketone with dithioamide (2,4-disubstituted thiazoles). The cyclization of two moles of α -haloketone with dithioamide resulted in 1,4-bis(4-phenyl-2-thiazolyl) benzene in high yield [60]:



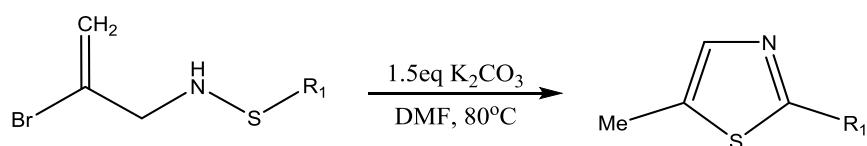
The cyclization of α -thiocyanatoketones in aqueous acid, concentrated sulphuric acid in acetic acid and water or alkaline solution leads to 2-hydroxy thiazoles after dilution in water [61]. These reactions can be carried out for several hours at room temperature or by heating for 1 or 2 hrs on a steam bath:



Carbon disulphide readily reacts with α -aminonitriles giving 2-mercapto-5-amino thiiazoles [62], which can be converted to 5-amino thiiazoles unsubstituted in the 2-position:



Thiazoles bearing a variety of substituents such as aliphatic, aromatic, heterocyclic, or alkenyl groups can be prepared by intramolecular nucleophilic substitution reaction of N-(2-bromoprop-2-enyl)thioamides [63]. This vinyl substitution method would provide unique synthetic route for a variety of heterocycles:



R_1 = Aliphatic, aromatic, heterocyclic or alkyl groups

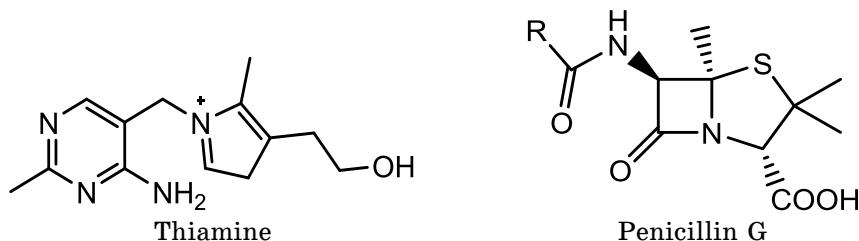
From the commercially available methyl benzoate derivatives and with racemic phenylglycine, a variety of 2,4-disubstituted-5-acetoxythiazoles were prepared in good to moderate yields using the following protocol [64]. Because of the high thermal stability of the thiazole nucleus, the polymers incorporating thiazole ring system have also been synthesized.

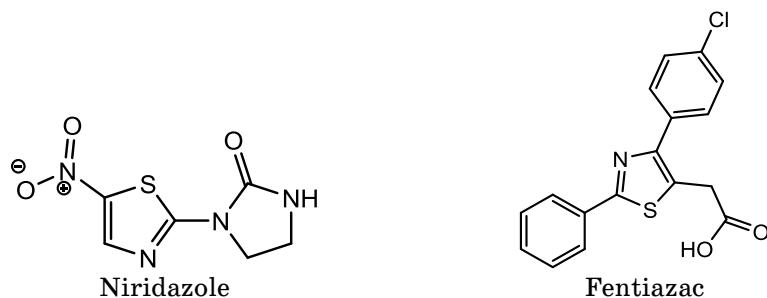
Thiamine is required for the biosynthesis of the neurotransmitters such as acetylcholine and gamma-amino butyric acid [66, 67]. Its deficiency results in Korsakoff syndrome, optic neuropathy and a disease called beriberi and confusion [68].

Penicillin G is a β -lactam antibiotic used in the treatment of bacterial infections caused by gram-positive bacteria [69].

Niridazole is used as schistosomicide [70] and is prescribed for the treatment of periodontitis (inflammatory disease) too [71, 72].

Fentiazac is a non-steroidal anti-inflammatory agent used for joint and muscular pain [73].





6. THIAZOLE DERIVATIVES UNDER THERAPEUTIC INVESTIGATION

6.1. Thiazole-Containing Compounds Endowed with Anticancer Activity

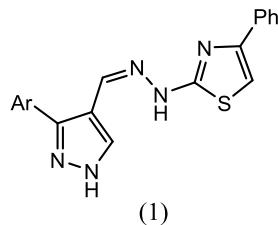
Thiazole and its derivatives are amongst most active classes of compounds that are known for their broad spectrum of activity e.g. antibacterial activity [74], antifungal activity [75], antimalarial activity [76], antitubercular activity [77], antiviral activity [78], anti-inflammatory activity [79], antidiabetic activity [80], anthelmintic activity [81], anticonvulsant activity [82], antioxidant activity [83], anticancer activity [84] and cardiovascular activity [85], *etc.* Moreover, thiazole-containing compounds have marked their presence in number of clinically available anticancer drugs (Fig) such as EGFR/VGFR kinase inhibitor, NF-KB inhibitor, CDC7 inhibitor and inhibitor of enzyme B-RAF [86], *etc.* Thiazole containing compounds depict anticancer activity profile through diverse mechanisms.

6.2. Antibacterial and Antifungal Agents

The resistance of pathogenic bacteria toward available drugs has been reported worldwide. Moreover, the incidence of fungal infections increased rapidly because of unselective antifungal activities and easily gained resistance. Therefore, the researches have been focused toward development of new antimicrobial agents with novel target [87]. In this way, different thiazole bearing compounds show promising antimicrobial activities. In the following sentences, we describe some molecules containing thiazole ring systems as novel antimicrobial agents [88].

In a study by Vijesh and co-workers [89], a series of 2,4-disubstituted thiazole Schiff bases (1) containing pyrazole moiety was synthesized by the Vilsmayer–Haack reaction of appropriate

semi-carbazones [90]. All compounds were screened for their anti-bacterial activities against *S.aureus*, *B.subtilis*, *E.coli* and *P.aeruginosa* [91].

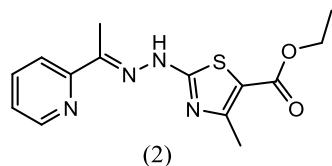


(1). Structure of thiazole antimicrobial agents.

6.3. Antitubercular Agents

Nowadays, the incidence of *Mycobacterium tuberculosis* infections is increasing very fast because of poverty and the HIV/AIDS pandemic. Thus, inefficiency of the conventional antitubercular drugs and appearance of multi-drug-resistant to various strains of *M.tuberculosis*, are the main problems [92–94]. Among antitubercular agents, some thiazole bearing compounds showed promising antitubercular activities.

In a study by Makam and co-workers, a series of 2-(2-hydrazinyl)thiazole derivatives were synthesized and evaluated against *Mycobacterium tuberculosis*. Among the synthesized compounds, ethyl-4-methyl-2-[*(E*)-2-[1-(pyridin-2-yl)ethylidene]hydrazin-1-yl]-1,3-thiazole-5-carboxylate (2) showed noticeable inhibitory activity against *M.tuberculosis* [95]:

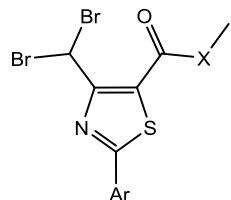


(2). Thiazole-based compound with antitubercular activity.

6.4. Antiviral Agents

Viral infections are considered as one of the most common and dangerous diseases which kill many people annually [96]. Besides recent advances in the field of antiviral drugs, there is emergency need to find more effective and efficient agents yet. In this field, many thiazole-based compounds were synthesized and evaluated that some of them are reported here. A new generation of methyl 4-(dibromomethyl)-2-(4-chlorophenyl)thiazole-5-carboxylate (3), which

was the most potent derivative among the primary compounds, have been synthesized and tested by Mayhoub *et al.* against yellow fever virus using a cell-based assay [97]:



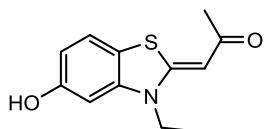
(3)

(3). Structure of some thiazole derivatives as antiviral agents.

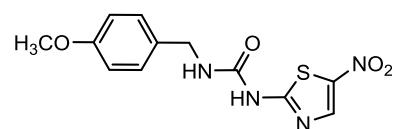
6.5. Anti-Alzheimer's Agents

The novel benzothiazole fully blocks the dual specific tyrosine phosphorylation regulated (4) [98]. The non-carboxylic acid imidazole derivatives exhibited strong inhibition of plaque deposition [99].

(5) was reported as Alzheimer's diseases-related glycogen synthase kinase inhibitor, which prevented neurological mitochondrial apoptosis and reduced inflammation [100, 101].



(4)

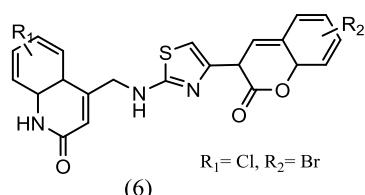


(5)

(4), (5). Thiazole derivatives as treatment of Alzheimer's disease.

6.6. Anti-Inflammatory Agents

Kalkhambkar *et al.* have synthesized triheterocyclic thiazole derivatives (6) and evaluated for their *in vivo* analgesic (inhibition up to 88% and 78%), and anti-inflammatory potential (inhibition up to 29% to 42%) [102]:

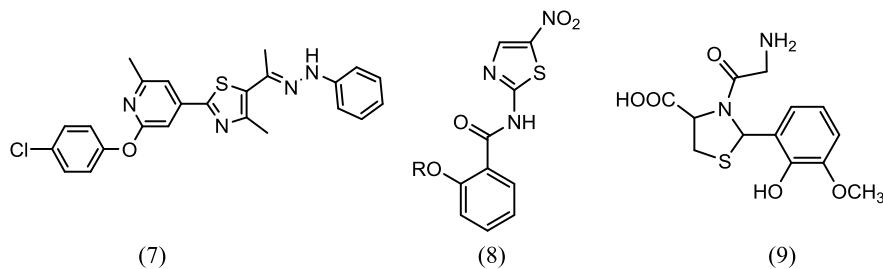


(6)

(6). Thiazole derivative designed as anti-inflammatory agents.

6.7. Antiviral Agents

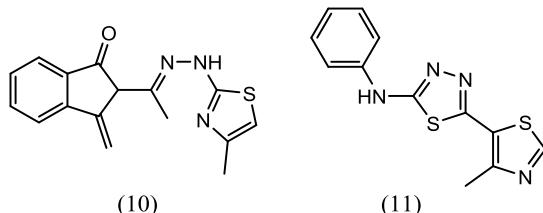
Kampmann *et al.* have reported thiazole derivative (7), which inhibited dengue virus (DENV), envelope proteins [103]. A series of thiazole containing benzo[*d*]isothiazol-3-(2H)-one derivatives (8) were identified as inhibitors of DENV2 [104]. Liy *et al.* have synthesized thiazolidines (9) for inhibiting influenza A neuraminidase enzyme [105, 106].



(7), (8), (9). Structures of some thiazole derivatives as antiviral agents.

6.8. Antimicrobial Agents

Rajni *et al.* have synthesized some thiazole derivatives (10) with potent antimicrobial activity against *S. aureus*, *B. subtilis* and *E. coli* [107]. Karale *et al.* have synthesized (11) and evaluated them against *B. subtilis*, *S. aureus* and *E. coli* [108]. Compound containing catechol unit improved Gram-negative inhibition [109].

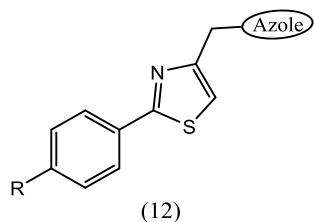


(10), (11). Structures of some thiazole derivatives as antimicrobial agents

6.9. Anticonvulsant Agents

Epilepsy is characterized by abnormal and excessive discharge of neurons that cause loss or disturbances of consciousness, with or without characteristic body movements [110]. Commercially available anticonvulsant drugs can control the seizures in only less than 70% of patients. Inefficiency of drugs and their undesirable side effects such as ataxia, headache, and anaemia show the necessity for search novel antiepileptic agents with more selectivity and lower

toxicity in medicinal chemistry [111, 112]. In the field of anticonvulsant agents, many compounds are found with thiazole scaffold, which several of them are described here. A series of novel 1-[(2-arylthiazol-4-yl)methyl] azoles were synthesized and screened for their anticonvulsant properties by Emami *et al.* in 2011. Anticonvulsant activity of synthesized compounds was tested by using two models, PTZ and MES in mice. Among the target compounds, imidazol derivative, 1-[(2-(4-chlorophenyl) thiazol-4-yl) methyl]-1H-imidazole and triazolyl derivative, 1-[(2-phenylthiazol-4-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazole and its 4-chlorophenyl analog showed the highest anticonvulsant activity in both models with percentage protection range of 33–100%. The structure-activity relationship and drug-likeness studies revealed that thiazole-incorporated (arylalkyl)azoles which showed good protection in both models of epilepsy (PTZ and MES) can be regarded as promising candidate for future investigations [113, 114]:



(12). Structure of some thiazole derivatives with anticonvulsant activity.

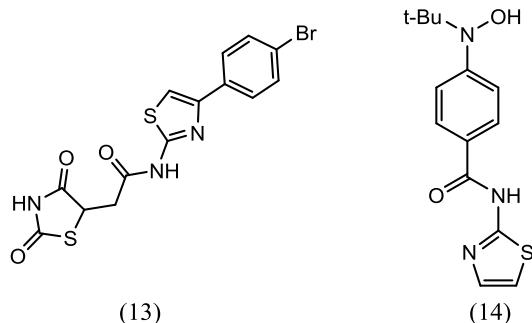
6.10. Antioxidant Agents

Increased the level of reactive oxygen species (ROS) under free radical oxidative stress condition causes some damages in cell growth, gene expression and host defence. Therefore, controlling the level of free radicals in cells seems to be essential to decrease damages [115].

The antioxidant activity of 2,4-dioxo-1,3-thiazolidine thiazoles have been studied by Yadla team using DPPH method. Based on their report, para-bromo derivative 13 showed the highest antioxidant potency, comparable to ascorbic acid and luteolin as reference compounds [116].

In order to find new therapeutic agents for treatment of neurodegenerative disorders, Kim *et al.* designed novel antioxidant 14 containing N-t-butyl-N hydroxyl aminophenyl moiety. The N-t-butyl-N-hydroxyl amino phenyl scaffold could have potential antioxidant activity because of high stability of radical species generated from abstraction of hydrogen on N-OH by reactive oxygen species (ROS). This study has indicated that thiazole-possessing compound

14 remarkably decreased the neurotoxicity induced by ROS at 10 μM concentrations. In addition, the mentioned compound showed the best lipid peroxidation (LPO) inhibition and *in vivo* neuroprotective activities using gerbils as animal models [117, 118]:



(13), (14). Thiazole derivatives and related compounds reported as antioxidant agents.

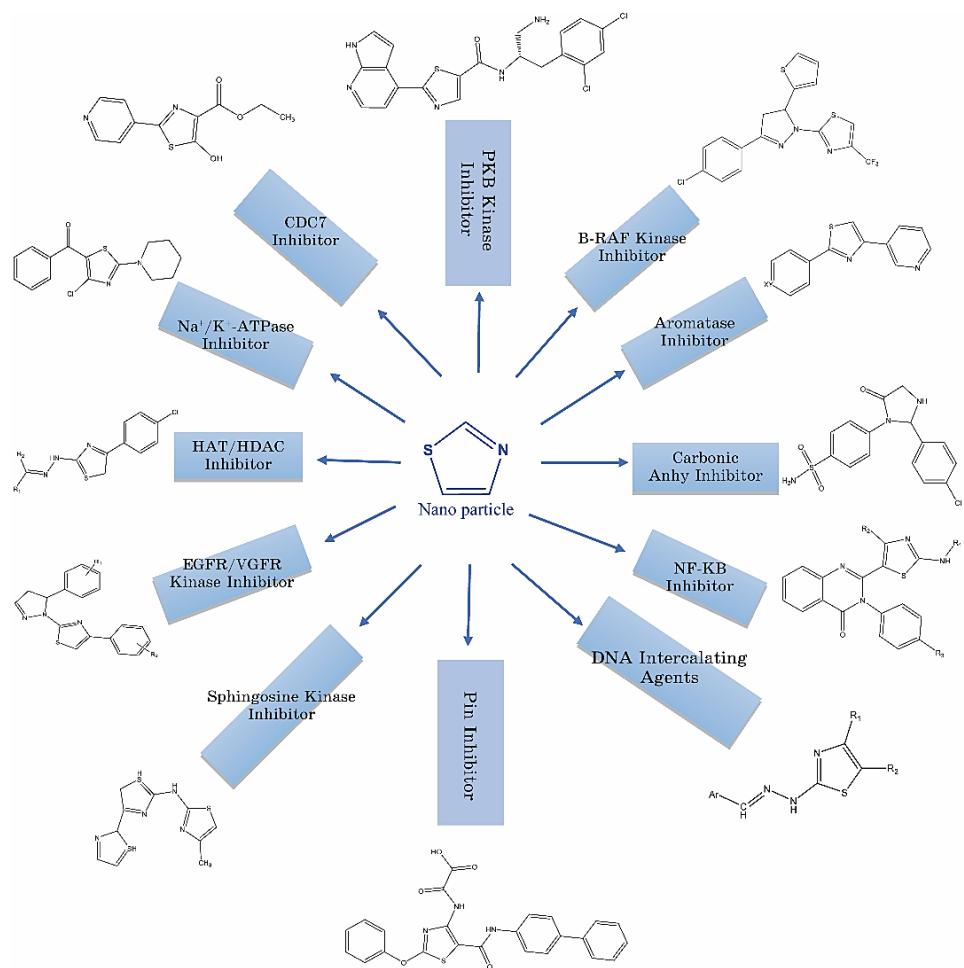
7. CONCLUSION

The current review emphasizes on new horizons of anticancer potential of thiazole nanoparticles based heterocyclic derivatives. Thiazoles are a unique moiety that is responsible for various biological activities and is found in many famous drugs such as penicillin, nitazoxanide, bleomycin, meloxicam, fentiazac, tiazofurin, ritonavir, etc.

Besides this, we have mainly focused on different series of thiazole derivatives with diverse biological activities including antibacterial, antifungal, antitubercular, anticancer, anticonvulsant, anti-inflammatory, and antioxidant.

In addition, we have discussed a few methods of synthesis of thiazole derivatives and some therapeutic drugs bearing the thiazole nucleus. This has been noticed so far that modifications on thiazole moiety results in the formation of compounds with valuable biological activities. It will be interesting to observe that these modifications can be utilized as potent therapeutic agents in future. Moreover, several thiazole-based enzyme inhibitors, which may be useful for treatment of Alzheimer's disease, diabetes, gout and other chronic diseases, are also highlighted.

This article helps to find potential future directions on the development of more potent and specific analogs of thiazole-based compounds for various biological targets. Development of superior analogs with better efficacy and pharmacokinetics and less side effects would be incredible contribution for the betterment of human beings.



Thiazoles as multitargeting agents in cancer.

REFERENCES

1. R. M. Achson, *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds* (India: Willy-Intersciences: 2009), p. 1375.
2. P. S. Yadav, D. Prakash, and G. P. Senthilkumar, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*, **3**, No. 1: 1 (2011).
3. K. M. Khan, S. Qurban, U. Salar, and M. Taha, *Bioorganic Chemistry*, **68**, No. 245: 58 (2016); <http://doi:10.1016/j.bioorg.2016.08.010>
4. S. K. Nirav, S. M. Nimesh, P. P. Manish, and P. G. Ranjan, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **77**, Iss. 3: 279 (2012); <https://doi.org/10.2298/JSC110630197S>
5. A. K. Prajapati and V. P. Modi, *Quim. Nova*, **34**, No. 5: 64 (2011); <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500008>

6. A. Colon, T. J. Hoffman, J. Gebauer, J. Dash, J. H. Rigby, S. Arseniyadis, and J. Cossy, *F. Chem. Commun.*, **48**, Iss. 8: 10508 (2012);
<https://doi.org/10.1039/C2CC35721F>
7. J. M. Clough, H. Dube, B. J. Martin, G. Pattenden, K. S. Reddy, and I. R. Waldron, *Org. Biomol. Chem.*, **4**, Iss. 15: 2906 (2006);
<https://doi.org/10.1039/B603433K>
8. J. W. Ahn, S. H. Woo, C. O. Lee, K. Y. Cho, and B. S. Kim, *J. Nat. Prod.*, **62**, Iss. 3: 495 (1999); <https://doi:10.1021/np9804233>
9. H. Steinmetz, E. Forche, H. Reichenbach, and G. Höfle, *Tetrahedron*, **56**, Iss. 12: 1681 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00063-6)
10. G. P. Gunawardana, S. Kohmoto, S. P. Gunesakara, O. J. McConnel, and F. E. Koehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**: 4856 (1988);
<https://doi.org/10.1021/ja00222a071>
11. L. Feliu, W. Ajanaa, M. Alvarez, and J. A. Joule, *Tetrahedron Lett.*, **53**, Iss. 12: 4511 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00125-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00125-7)
12. G. Chabowska, E. Barg, and A. Wyjicka, *National Library of Medicine*, **26**, No. 14: 4324 (2021); <https://doi:10.3390/molecules26144324>
13. G. T. Zitouni, M. D. Altintop, A. Özdemir, F. Demirci, U. A. Mohsen, and Z. A. Kaplancikli, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **28**, No. 6: 1211 (2013);
<https://doi:10.3109/14756366.2012.723208>
14. P. S. Yadav, D. Prakash, and G. P. Senthilkumar, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*, **3**, No. 1: 1 (2011);
<https://doi:1025004>
15. J. K. Malik, S. Singh, and P. Purohit, *Der Pharmacia Lettre*, **2**, No. 1: 347, (2010).
16. J. X. Mu, Y. X. Shi, H. K. Wu, Z. H. Sun, M. Y. Yang, X. H. Liu, and B. J. Li, *National Library of Medicine*, **10**, Iss. 50: 91 (2016);
<https://doi:10.1186/s13065-016-0196-6>
17. F. Chadegani, F. Darviche, and S. Balalaie, *International Journal of Organic Chemistry*, **2**, No. 1: 31 (2012); <https://doi:10.4236/ijoc.2012.21006>
18. S. Bondock, W. Fadaly, and M. A. Metwally, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, Iss. 9: 3692 (2010); <https://doi:10.1016/j.ejmech.2010.05.018>
19. S. Pola, *Heterocycles from Organic and Pharmaceutical Perspective*, **21**: 106 (2009); <https://doi:10.5772/62077>
20. A. M. Ali, G. E. Saber, N. M. Mahfouz, M. A. El-Gendy, A. A. Radwan, and M. A. Hamid, *Archives of Pharmacal Research*, **30**: 1186 (2007);
[http://doi.org/10.1007/BF02980259](https://doi.org/10.1007/BF02980259)
21. J. V. Metzger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds — Thiazole and Its Derivatives* (New York: John Wiley & Sons Inc.: 2007), vol. **34**, part 1.
22. A. A. Geronikaki, A. A. Lagunin, D. H. Litina, P. T. Eleftheriou, D. A. Filimonov, V. V. Poroikov, I. Alam, and A. K. Saxena, *J. Med. Chem.*, **51**, No. 6: 1601 (2008); <https://doi.org/10.1021/jm701496h>
23. A. H. Abdelazeem, S. I. Khan, S. W. White, K. J. Sufka, C. R. McCurdy, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **23**, Iss. 13: 3248 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.04.057>
24. A. U. Malgorzata, X. Zhang, and S. Prakash, *Cell Biochemistry and Biophysics*, **72**, No. 3: 86 (2015); <https://doi.org/10.1007/s12013-015-0528-5>
25. P. Yer, J. Bolla, V. Kumar, M. S. Gill, and M. E. Sobhia, *Molecular Diversity*, **19**, No. 4: 855 (2015); <https://doi.org/10.1007/s11030-015-9578-2>

26. Y. Ali, M. S. Alam, H. Hamid, A. Husain, A. Dhulap, F. Hussain, S. Bano, and C. Kharbanda, *New Journal of Chemistry*, **40**, No. 1: 711 (2016);
<https://doi.org/10.1039/C5NJ00078E>
27. A. El-Mekabaty, M. O. Osman, O. O. Habib, B. M. Evelin, and A. M. Hasel, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **53**, No. 4: 106 (2016);
<https://doi.org/10.1002/jhet.2412>
28. R. S. Keri, M. R. Patil, S. A. Patil, and S. Budagumpi, *Eur. J. Med. Chem.*, **89**: 207 (2015); <https://doi:10.1016/j.ejmech.2014.10.059>
29. S. J. Kashyap, V. K. Garg, P. K. Sharma, N. Kumar, R. Dudhe, and J. K. Gupta, *Medicinal Chemistry Research*, **21**: 2123 (2012);
<https://doi.org/10.1007/s00044-011-9685-2>
30. I. I. Ilkiv, R. B. Lesyk, and O. Y. Sklyarov, *The Ukrainian Biochemical Journal*, **88**: 99 (2016); <https://doi.org/10.15407/ubj88.si01.099>
31. D. P. Gouvea, F. A. Vasconcellos, G. D. Anjos, A. C. Pinto, S. Neto, G. Fischer, R. P. Sakata, W. P. Almeida, and W. Cunico, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **118**: 1075 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.04.028>
32. A. M. Abdel-Aziz, L. A. Abou-Zeid, K. E. ElTahir, M. A. Mohamed, M. A. Abu El-Enin, A. S. El-Azab, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **24**, No. 16: 48 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.06.026>
33. A. Lozynskyi, S. Golota, B. Zimenkovsky, D. Atamanyuk, A. Gzella, and R. Lesyk, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **191**, No. 9: 1245 (2016); <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1166108>
34. M. Arfeen, S. Bhagat, R. Patel, S. Prasad, I. Roy, K. A. Chakraborti, and P. V. Bharatam, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **121**: 942 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.04.075>
35. K. Appalanaidu, R. Kotcherlakota, T. L. Dadmal, V. S. Bollu, R. M. Kumbhare, and C. R. Patra, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **26**, No. 21: 317 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.08.013>
36. A. El-Mekabaty, M. Osman, O. Habib, E. B. Moawad, and A. M. Hasel, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **53**, No. 6: 421 (2016);
<https://doi.org/10.1002/jhet.2492>
37. A. Abdelmajeid, M. S. Amine, and R. A. Hassan, *International Journal of Organic Chemistry*, **07**, No. 4: 1 (2017);
<https://doi.org/10.4236/ijoc.2017.74029>
38. A. A. Fedorchuk, V. V. Kinzhylalo, Yu. I. Slyvka, E. A. Goreshnik, T. J. Bednarchuk, T. Lis, and M. G. Mys'kiv, *Journal of Coordination Chemistry*, **70**, No. 5: 71 (2017); <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1286012>
39. H. A. Abd El Razik, M. H. Badr, A. H. Atta, S. M. Mouneir, and M. M. Abu-Serie, *Archiv der Pharmazie*, **350**, No. 5: 353 (2017);
<https://doi.org/10.1002/ardp.201700026>
40. D. Kaminskyy, A. Kryshchyshyn, and R. Lesyk, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **140**: 137 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.09.031>
41. H. S. Arthur, S. D. Daniel, M. G. Siqueira, G. D. Gamaro, W. Cunico, and L. D. Adriana, *Medicinal Chemistry Research*, **27**, No. 1: 124 (2018);
<https://doi.org/10.1007/s00044-017-2052-1>
42. T. M. Potewar and S. Ingale, *Tetrahedron*, **63**: 11066 (2007);
<https://doi.org/10.1016/J.TET.2007.08.036>
43. S. B. Yoon, E. J. Chun, Y. R. Noh, Y. J. Yoon, and S. G. Lee, *Bulletin of*

- the Korean Chemical Society*, **34**, Iss. 9: 321 (2013);
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.9.2819>
44. M. Alam, S. Khan, and M. S. Khan, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **53**, No. 4: 421 (2008); <http://doi.org/10.4067/S0717-97072008000400017>
45. A. H. Cook, I. Heilbron, S. F. MacDonald, and A. P. Mahadevan, *J. Chemical Society*, **12**: 1064 (1949); <https://doi.org/10.1039/JR9490001064>
46. G. S. Lingaraju, T. R. Swaroop, A. C. Vinayaka, K. S. S. Kumar, M. P. Sadashiva, and K. S. Ragappa, *Tetrahedron*, **44**: 1373 (2012); <https://doi.org/10.1055/s-0031-1290762>
47. A. A. Hassan, N. K. Mohamed, K. M. El-Shaieb, H. N. Tawfeek, and S. B. Nieger, *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, Iss. 2: 39 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.035>
48. T. J. Rashamuse, M. Q. Fish, E. M. Coyanis, and M. L. Bode, *Integrase Interaction Inhibitors*, **26**, No. 20: 104242 (2021); <https://doi.org/10.3390/molecules26206203>
49. C. A. Ganou, P. Th. Eleftheriou, P. Theodosis-Nobelos, M. Fesatidou, A. A. Geronikaki, T. Laliaris, and E. A. Rekka, *SAR and QSAR in Environmental Research*, **29**, No. 2: 133 (2018); <https://doi.org/10.1080/1062936X.2017.1414874>
50. O. Kouatly, Ph. Eleftheriou, A. Petrou, D. Hadjipavlou-Litina, and A. Geronikaki, *SAR and QSAR in Environmental Research*, **29**, No. 2: 1601 (2018); <https://doi.org/10.1080/1062936X.2017.1410220>
51. B. Qi, Y. Yang, H. He, X. Yue, Y. Zhou, X. Zhou, Y. Chen, M. Liu, A. Zhang, and F. Wei, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **146**: 112001 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.01.061>
52. K. Liaras, M. Fesatidou, and A. Geronikaki, *Molecules*, **23**, No. 3: 685 (2018); <https://doi.org/10.3390/molecules23030685>
53. R. H. Prager, M. R. Taylor, and C. M. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**: 79 (1997).
54. N. K. Downer and Y. A. Jackson, *Organic. Biomorganic. Chemistry*, **2**: 49 (2004); <https://doi.org/10.1039/B410373D>
55. S. A. Ibrahim and H. F. Rizk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, No. 96: 4093 (1998).
56. V. E. Borisenko, A. Koll, E. E. Kolmakov, and A. G. Rjasnyi, *Journal of Molecular Structure*, **783**: 75 (2006).
57. S. Kumar, D. S. Rathore, G. Garg, K. Khatri, R. Saxena, and S. K. Sahu, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, **9**, Iss. 2: 147 (2017); <https://doi.org/10.22159/ijpps.2017v9i2.14359>
58. A. Doregiraei, E. T. Kermani, H. Khabazzadeh, and P. Pouramiri, *J. Chil. Chem. Soc.*, **60**, No. 3: 374 (2015); <http://doi.org/10.4067/S0717-97072015000300009>
59. T. M. Potewar and S. A. Ingale, *Tetrahedron*, **63**, No. 45: 479 (2007); <http://doi.org/10.1016/j.tet.2007.08.036>
60. Mark J. Thompson, William Heal, and Beining Chen, *Tetrahedron Letters*, **47**, Iss. 14: 2361 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.02.004>
61. A. Mori, A. Sekiguchi, K. Masui, T. Shimada, M. Horie, K. Osakada et al., *Journal of the American Chemical Society*, **125**, No. 7: 1700 (2003); <https://doi.org/10.1021/ja0289189>
62. B. Y. Kim, H. S. Kim, and A. A. Helal, *Sensors and Actuators B: Chemical*,

- 206: 430 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.071>
63. T. Bach and S. Heuser, *Tetrahedron Letters*, **41**, Iss. 11: 1707 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00018-6)
64. A. Dondoni, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **8**: 3366 (2010); <https://doi.org/10.1039/C002586K>
65. Xugang Guo, Jordan Quinn, Zhihua Chen, Hakan Usta, Yan Zheng, Yu Xia, Jonathan W. Hennek, Rocho Ponce Ortiz, Tobin J. Marks, and Antonio Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 1986 (2013); <https://doi.org/10.1021/ja3120532>
66. W. C. Patt, W. C. Hamilton, M. D. Taylor, M. J. Ryan, C. J. Connolly, S. P. Klutchko, I. Sirear, B. L. Batley, S. T. Rapundalo, and S. C. Olson, *J. Med. Chem.*, **35**, No. 14: 2562 (1992); <https://doi.org/10.1021/jm00092a006>
67. R. A. Peters, *Lancet*, **5882**: 1161 (1936).
68. R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, No. 14: 12590 (1958).
69. J. J. Kril, *Metab. Brain. Dis.*, **11**, No. 1: 19 (2006); <https://doi.org/10.1007/BF02080928>
70. L. P. Garrod, *Br. Med. J.*, **1**, No. 5172: 1201 (1960); <https://doi.org/10.1136/bmj.1.5172.527>
71. J. W. Tracy, B. A. Catto, and L. T. Webster, *Mol. Pharmacol.*, **24**, No. 2: 54 (1983).
72. R. Barat, A. Srinatha, J. Pandit, N. Mittal, and S. Anupurba, *Drug Delivery*, **14**, No. 8: 87 (2007); <https://doi.org/10.1080/10717540701606517>
73. R. Barat, A. Srinatha, J. K. Pandit, D. Ridhurkar, J. Balasubramaniam, N. Mittal, and D. N. Mishra, *Drug Delivery*, **13**, Iss. 5: 645 (2008); <https://doi.org/10.1080/10717540500398126>
74. T. Moulard, J. F. Lagorce, J. C. Thomas, and C. Raby, *J. Pharm. Pharmacol.*, **24**, No. 8: 147 (1993); <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1993.tb07098.x>
75. B. Ghasemi, G. Sanjarani, Z. Sanjarani, and H. Majidiani, *Iran. J. Microbiol.*, **7**, No. 5: 281 (2015).
76. S. Khabnadideh, Z. Rezaei, K. Pakshir, K. Zomorodian, and N. Ghafari, *Res. Pharm. Sci.*, **7**, No. 2: 65 (2012).
77. J. M. Bueno, M. Carda, B. Crespo, A. C. Cunat, C. de Cozar, M. L. Leon, J. A. Marco, N. Roda, and J. F. Sanz-Cervera, *Bio Org. Med. Chem. Lett.*, **26**: 102914 (2016).
78. A. M. Alqahtania and A. A. Bayazeed, *Arabian Journal of Chemistry*, **14**, Iss. 1: 241 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.11.020>
79. K. W. Dawood, T. M. Eldebss, H. S. El-Zahabi, and M. H. Yousef, *Eur. J. Med. Chem.*, **18**, No. 102: 111 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.08.005>
80. R. N. Sharma, F. P. Xavier, K. K. Vasu, S. C. Chaturvedi, and S. S. Pancholi, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **24**, No. 3: 2029 (2009); <https://doi.org/10.1080/14756360802519558>
81. O. B. Dundar, M. C. Unlusoy, E. J. Verspohl, and R. Ertan, *Arzneimittelforschung*, **56**, No. 9: 264 (2006); <https://doi.org/10.1055/s-0031-1296762>
82. R. J. Weikert, S. J. Bingham, M. A. Emanuel, E. B. Smith, D. G. Loughhead, P. H. Nelson, and A. L. Poulton, *J. Med. Chem.*, **34**: 744 (1991).
83. K. V. Derpoorten, H. Ucar, and Poupaert, *J. Med. Chem.*, **41**: 671 (1998).
84. B. Z. Kurt, I. Gazioglu, F. Sonmez, and M. Kucukislamoglu, *Bio. Org. Chem.*, **59**: 11 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2015.02.002>

85. A. Lozynskyi, B. Zimenkovsky, and R. Lesyk, *Sci. Pharm.*, **82**, No. 4: 723 (2014); <https://doi.org/10.3797/scipharm.1408-05>
86. A. M. Omar and N. H. Eshba, *J. Pharm. Sci.*, **73**, No. 8: 440 (1984); <https://doi.org/10.1002/jps.2600730837>
87. S. Hu-Lieskován, S. Mok, B. Homet Moreno, J. Tsoi, L. Robert, L. Goedert, E. M. Pinheiro, R. C. Koya, T. G. Graeber, B. Comin-Anduix, and A. Ribas, *Sci. Transl. Med.*, **18**: 28502 (2015).
88. A. Geronikaki, P. Eleftheriou, P. Vicini, I. Alam, A. Dixit, and A. K. Saxena, *Journal of Medicinal Chemistry*, **51**, No. 17: 5221 (2008); <https://doi.org/10.1021/jm8004306>
89. M. Mishchenko, S. Shtrygol, A. Lozynskyi, M. Hoidyk, D. Khyluk, T. Gorbach, and R. Lesyk, *Scientia Pharmaceutica*, **90**, No. 3: 56 (2022); <https://doi.org/10.3390/scipharm90030056>
90. B. T. Harshitha, J. Jayashankar, A. P. Anand, S. Sandeep, H. S. Jayanth, C. S. Karthik, P. Mallu, N. Haraprasad, and N. B. Krishnamurthy, *Asian Journal of Chemistry*, **34**, No. 8: 2562 (2022); <https://doi.org/10.14233/ajchem.2022.23673>
91. L. H. Abdel-Rahman, S. K. Mohamed, Y. El Bakri, S. Ahmad, C. Lai, A. A. Amer, J. T. Mague, and E. M. Abdalla, *Journal of Molecular Structure*, **1245**: 165 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130997>
92. S. Badr, *Turkish Journal of Chemistry*, **35**, Iss. 1: 131 (2011).
93. C. Tratrat, M. Haroun, E. Tsolaki, A. Petrou, A. Gavalas, A. Geronikaki, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, **21**, No. 4: 257 (2021); <https://doi.org/10.2174/1568026621999201214232458>
94. L. Y. He, S. S. Zhang, D. X. Peng, L. P. Guan, and S. H. Wang, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **30**, No. 17: 105 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2020.127376>
95. V. J. Faldu, P. K. Talpara, N. H. Bhuva, P. R. Vachharajani, and V. H. Shah, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, **25**: 26 (2014); <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.25.26>
96. C. Tratrat, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, **23**, No. 2: 126 (2020); <https://doi.org/10.2174/1386207323666200127115238>
97. N. Sahiba, A. Sethiya, J. Soni, D. K. Agarwal, and S. Agarwal, *Topics in Current Chemistry*, **378**, No. 2: 34 (2020); <https://doi.org/10.1007/s41061-020-0298-4>
98. J. F. Rossignol, *Antiviral Research*, **110**: 94 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2014.07.014>
99. Y. Ogawa, Y. Nonaka, T. Goto, E. Ohnishi, T. Hiramatsu et al., *Nat. Commun.*, **86**, No. 1: 1090 (2010); <https://doi.org/10.1038/ncomms1090>
100. M. Z. Kounnas, A. M. Danks, S. Comer et al., *Bio Org. Med. Chem. Lett.*, **67**, No. 5: 93 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2010.08.018>
101. S. M. Holota, H. O. Derkach, I. L. Demchuk, R. B. Vynnytska, O. I. Antoniv, L. O. Furdychko, N. Y. Slyvka, I. O. Nektegayev, and R. B. Lesyk, *Biopolymers and Cell*, **35**, No. 6: 81 (2019); <https://doi.org/10.7124/bc.000A17>
102. V. V. Poroikov, D. A. Filimonov, T. A. Gloriozova, A. A. Lagunin, D. S. Druzhilovskiy, A. V. Rudik, L. A. Stolbov, A. V. Dmitriev, O. A. Tarasova, S. M. Ivanov, and P. V. Pogodin, *Russian Chemical Bulletin*, **68**, No. 12: 8 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2683-0>

103. R. G. Kalkhambkar, G. M. Kulkarni, H. Shivkumar, and R. Nagendra Rao, *Eur. J. Med. Chem.*, **42**, Iss. 10: 1272 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.01.023>
104. T. Kampmann, R. Yennamalli, D. P. Fairlie, B. Kobe, and P. R. Young, *Antiviral Res.*, **84**, No. 3: 443 (2009);
<https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2009.09.007>
105. K. C. Tiew, D. Dou, T. Teramoto, H. Lai, and K. R. Alliston, *Bioorg. Med. Chem.*, **20**, No. 3: 605 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.12.047>
106. T. Lin, O. Lenz, G. Fanning, T. Verbinnen, F. Delouvroy et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **53**, No. 4: 1377 (2009);
<https://doi.org/10.1128/AAC.01058-08>
107. Y. Liu, F. Jing, Y. Xu, Y. Xie, F. Shi, H. Fang, M. Li, and W. Xu, *Bioorg. Med. Chem.*, **19**, No. 7: 2342 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.02.019>
108. R. Mohil, D. Kumar, and S. Mor, *J. Heterocyclic Chem.*, **51**, Iss. 1: 9 (2014);
<https://doi.org/10.1002/jhet.1081>
109. Jitendra Nalawade, Abhijit Shinde, Abhijit Chavan, Sachin Patil, Manjusha Suryavanshi, Manisha Modak, Prafulla Choudhari, Vivek D. Bobade, and Pravin C. Mhaske, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **179**: 649 (2019); [doi:10.1016/j.ejmech.2019.06.074](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.06.074)
110. R. P. Singh, M. N. Aziz, D. Gout, W. Fayad, M. A. El-Manawaty, and C. J. Lovely, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **27**, No. 20: 167 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2019.115047>
111. V. Šlachtová, L. Janovská, and L. Brulíková, *Journal of Molecular Structure*, **1183**: 10118 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.073>
112. Y. M. Omar, H. M. Abdu-Allah, G. Samia, and G. Abdel-Moty, *Bioorganic Chemistry*, **80**: 375 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.06.036>
113. K. Liaras, M. Fesatidou, and A. Geronikaki, *Molecules*, **23**, No. 3: 685 (2018); <https://doi.org/10.3390/molecules23030685>
114. C. A. Ganou, P. Th. Eleftheriou, P. Theodosis-Nobelos, M. Fesatidou, A. A. Geronikaki, T. Lialiatis, and E. A. Rekka, *SAR and QSAR in Environmental Research*, **29**, No. 2: 133 (2018);
<https://doi.org/10.1080/1062936X.2017.1414874>
115. D. Kaminsky, A. Kryshchyshyn, and R. Lesyk, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **140**: 490 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.09.031>
116. I. I. Ilkiv, R. B. Lesyk, and O. Ya. Sklyarov, *The Ukrainian Biochemical Journal*, **88**: 99 (2016); <https://doi.org/10.15407/ubj88.si01.099>
117. F. Aksakal, N. Shvets, and A. Dimoglo, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **60**: 1693 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2015.06.006>
118. W. A. Bayoumi, S. H. Abdel-Rhman, and M. E. Shaker, *Open Chemistry Journal*, **1**, No. 1: 134 (2014); <https://doi.org/10.2174/1874842201401010033>

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 21 випуск 1 (2023)

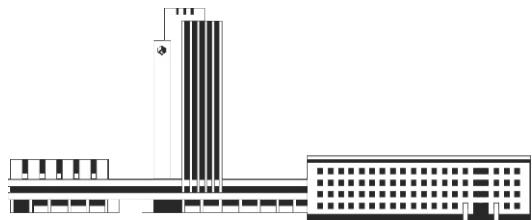
Підписано до друку **31.03.2023**. Формат 70×100/16.

Папір офсетний. Друк різографічний.

Ум. друк. арк. **20,31**. Обл.-вид. арк. **18,69**.

Наклад **53** прим. Зам. № **1**

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Редакція щоквартального збірника наукових праць

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЙ»

(CODEN: NNNAAAT; 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

ППН 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ

ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передоплата 100%

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

«Отримувач»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний 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

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4241221, +380 44 4249042

дату сплати, називу 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 країні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому

— 144 US\$;

для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40

US\$ (36 EUR), 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-імпортний 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\$

