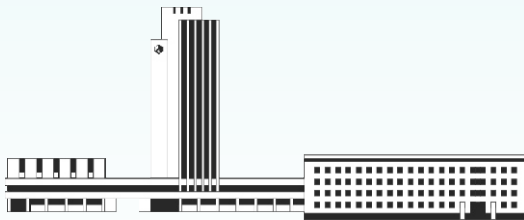


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 21, ВИПУСК 2, 2023



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



**НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES**

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

EDITORIAL BOARD

<i>V. A. Tatarenko</i>	<i>Editor-in-Chief</i> , Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>B. M. Mordyuk</i>	<i>Associate Editor</i> , Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. V. Lizunov</i>	<i>Executive Managing Editor</i> , Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>S. A. Bespalov</i>	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, SPHTMS of Sci.- Org. Dept. of Presidium of the N.A.S. of Ukraine
<i>M. Ya. Valakh</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>P. P. Gorbyk</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O. O. Chuiiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. O. Zazhigalov</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
<i>Beddiaf Zaidi</i>	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
<i>V. L. Karbivskyi</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. A. Kordyuk</i>	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
<i>S. O. Kotrechko</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>M. P. Kulish</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
<i>B. I. Lev</i>	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., M. M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>E. G. Len</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>Yu. A. Maletin</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. Ye. Panarin</i>	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>R. R. Panchuk</i>	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. I. Pekhnyo</i>	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. D. Pogrebnyak</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
<i>Yu. I. Prylutskyy</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
<i>V. A. Prokopenko</i>	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. A. Pud</i>	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. P. Kukhar Inst. of Biorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>T. M. Radchenko</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>P. E. Strizhak</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L. V. Pisarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. J. Sugakov</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
<i>L. F. Sukhodub</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
<i>V. M. Uvarov</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. M. Fainleib</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
<i>D. O. Kharchenko</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>O. V. Khotenko</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 21, ВИПУСК 2



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2023

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

Статті друкуються мовами оригіналів.

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*С. А. Беспалов, М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайди,
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. Панарін, Р. Р. Панчук, В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк,
Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд, Т. М. Радченко,
П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб,
В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров,
О. М. Файнлейб, Д. О. Харченко, О. В. Хоменко*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 21, вип. 2; 2023 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Two Types of Topological Kosterlitz–Thouless Phase Transitions in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ Manganites, Driven by External Magnetic Field <i>F. M. BUKHANKO</i>	233
	Numerical Study of Passive Irregular Hexagonal Circulator with Coplanar Topology in the Band 7–10 GHz <i>A. BAHLOUL and A. BOUALLEG</i>	247
	Temperature Behaviour of the EPR Spectrum of Polycrystalline ZnSe <i>I. I. ABBASOV</i>	253
	Особливості процесу фотогенерації носіїв заряду в аморфних молекулярних напівпровідниках <i>М. А. ЗАБОЛОТНИЙ, Л. І. АСЛАМОВА, Є. М. БОБОШКО, А. А. КОЛЕСНИЧЕНКО, Д. С. ЛЕОНОВ, Р. В. ЛИТВИН, А. Ю. СЕЗОНЕНКО, М. М. ЯМШИНСЬКИЙ, М. Ю. БАРАБАШ</i>	261
	Exploring the A.C. Electrical Characteristics of ZrC-Nanoparticles-Doped PVA/PEG Blend <i>Ahmed HASHIM, Aseel HADI, Bahaa H. RABEE, Majeed Ali HABEEB, Musaab Khudhur MOHAMMED, and Mohammed Hashim ABBAS</i>	273
	Investigating the A.C. Electrical Properties of PVA/PEG/CeO ₂ Nanocomposites for Dielectric Applications <i>Ahmed HASHIM, Majeed Ali HABEEB, Aseel HADI, Bahaa H. RABEE, Mohammed Hashim ABBAS, and Musaab Khudhur MOHAMMED</i>	281
	Design of PEO/NiO/In ₂ O ₃ Structures and Tailoring the Optical and Electronic Characteristics for Electronic Devices	

<i>Huda Bukheet HASSAN, Hayder M. ABDULJALIL, and Ahmed HASHIM</i>	289
Evaluation of Structural and Optical Properties of PVA/Fe ₂ O ₃ Nanostructures for Photonic Devices <i>Majeed Ali HABEEB and Zanab Ibrahim ZIKE</i>	301
Вплив пришвидшеного старіння на властивості оптично прозорого наноструктурованого Ті-вмісного епоксиретану <i>Т. Ф. САМОЙЛЕНКО, Л. М. ЯЩЕНКО, Н. В. ЯРОВА, Л. О. ВОРОНЦОВА, В. І. ШТОМПЕЛЬ, О. О. БРОВКО</i>	313
Математичне моделювання процесу термодеструкції полівінілхлориду, наповненого нанодисперсними металами <i>Б. Б. КОЛУПАЄВ, Б. С. КОЛУПАЄВ, В. В. ЛЕВЧУК, Ю. Р. МАКСИМЦЕВ, О. В. МАТВІЙЧУК</i>	331
CNT-Filled Polypropylene/Plasticized Polyvinyl Alcohol Mixtures: Rheology, Morphology, and Properties of Composite Threads <i>V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA</i>	349
Підвищення властивостей та експлуатаційної стійкості зміцнення та відновлення деталей модифікуванням із нано- та дисперсними діамантами <i>І. М. РИБАЛКО, С. П. РОМАНЮК, Л. В. ОМЕЛЬЧЕНКО, О. В. МАРКОВ</i>	363
Рівновага шаруватого Cu/Ni/Cr-покриття під локальним навантаженням <i>І. П. ШАЦЬКИЙ, М. В. МАКОВІЙЧУК, Л. Я. РОП'ЯК</i>	379
Методи дослідження поверхні контакту фаз, що створюється краплями розпорошеної рідини <i>П. Є. ТРОФИМЕНКО, М. В. НАЙДА, О. В. ХОМЕНКО, С. П. ЛАТИН</i>	391
Surface Morphology of Thin ZnGa ₂ O ₄ Films Obtained by Different Methods <i>О. М. BORDUN, V. G. BIHDAY, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, I. M. KOFLIUK, I. Yu. KHOMYSHYN, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	403
The Control of the Structure and Size of the Barium Titanate Nanoparticles Prepared by the Oxalate Method <i>О. А. KOVALENKO, О. V. SHYROKOV, V. G. KOLESNICHENKO, and A. V. RAGULYA</i>	413
Magneto-sensitive Nanocomposite Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ /C Synthesis and Properties <i>А. Р. KUSYAK, N. V. KUSYAK, О. І. ORANSKA, T. V. KULYK, L. S. DZUBENKO, В. В. PALIANYTSIA, О. А. DUDARKO, N. M. KORNIICHUK, А. L. PETRANOVSKA, and P. P. GORBYK</i>	427
Synthesis and Structural Properties of (PS-PC/Co ₂ O ₃ -SiC) Nanocomposites for Antibacterial Applications <i>Mohanad H. METEAB, Ahmed HASHIM, and Bahaa H. RABEE</i>	451

Synthesis and Characterization of Two Ligand Polydentals and Their Complexes with Cobalt(II) and Copper(II) Derived from Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide and Studying the Biological Activity of Complexes
Enas YOUSEF, Wardeh KHALIL, Abd Alhadi DALLH, and Joumaa MERZA

461

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії — *В. В. Лізунов*

Редактори-коректори: *І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова*

Технічний редактор — *Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р.

Підп. до друку 29.06.2023 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

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

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

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

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

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

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

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

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 21, Issue 2 (2023)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Two Types of Topological Kosterlitz–Thouless Phase Transitions in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ Manganites, Driven by External Magnetic Field <i>F. M. BUKHANKO</i>	233
	Numerical Study of Passive Irregular Hexagonal Circulator with Coplanar Topology in the Band 7–10 GHz <i>A. BAHLOUL and A. BOUALLEG</i>	247
	Temperature Behaviour of the EPR Spectrum of Polycrystalline ZnSe <i>I. I. ABBASOV</i>	253
	Peculiarities of the Process of Photogeneration of Charge Carriers in Amorphous Molecular Semiconductors <i>M. A. ZABOLOTNYI, L. I. ASLAMOVA, E. M. BOBOSHKO, A. A. KOLESNICHENKO, D. S. LEONOV, R. V. LYTVYN, A. Yu. SEZONENKO, M. M. YAMSHINSKIJ, and M. Yu. BARABASH</i>	261
	Exploring the A.C. Electrical Characteristics of ZrC-Nanoparticles-Doped PVA/PEG Blend <i>Ahmed HASHIM, Aseel HADI, Bahaa H. RABEE, Majeed Ali HABEEB, Musaab Khudhur MOHAMMED, and Mohammed Hashim ABBAS</i>	273
	Investigating the A.C. Electrical Properties of PVA/PEG/CeO ₂ Nanocomposites for Dielectric Applications <i>Ahmed HASHIM, Majeed Ali HABEEB, Aseel HADI, Bahaa H. RABEE, Mohammed Hashim ABBAS, and Musaab Khudhur MOHAMMED</i>	281
	Design of PEO/NiO/In ₂ O ₃ Structures and Tailoring the	

Optical and Electronic Characteristics for Electronic Devices <i>Huda Bukheet HASSAN, Hayder M. ABDULJALIL, and Ahmed HASHIM</i>	289
Evaluation of Structural and Optical Properties of PVA/Fe ₂ O ₃ Nanostructures for Photonic Devices <i>Majeed Ali HABEEB and Zanab Ibrahim ZIKE</i>	301
Impact of Accelerated Ageing on the Properties of Optically Transparent Nanostructured Ti-Containing Epoxyurethane <i>T. F. SAMOILENKO, L. M. YASHCHENKO, N. V. YAROVA, L. O. VORONTSOVA, V. I. SHTOMPEL, and O. O. BROVKO</i>	313
Mathematical Modelling of the Process of Thermodestruction of Polyvinyl Chloride Filled with Nanodisperse Metals <i>B. B. KOLUPAEV, B. S. KOLUPAEV, V. V. LEVCHUK, Yu. R. MAKSYMTESEV, and O. V. MATVIICHUK</i>	331
CNT-Filled Polypropylene/Plasticized Polyvinyl Alcohol Mixtures: Rheology, Morphology, and Properties of Composite Threads <i>V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA</i>	349
Increasing the Properties and Operational Stability of Strengthening and Restoration of Parts by Modification with Nano- and Dispersed Diamonds <i>I. M. RYBALKO, S. P. ROMANYUK, L. V. OMELCHENKO, and O. V. MARKOV</i>	363
Equilibrium of Laminated Cu/Ni/Cr Coating Under Local Load <i>I. P. SHATSKYI, M. V. MAKOVICHUK, and L. Ya. ROPYAK</i>	379
Methods of Investigation of the Phase-Contact Surface Created by Drops of the Sprayed Liquid <i>P. E. TROFIMENKO, M. V. NAIDA, O. V. KHOMENKO, and S. P. LATIN</i>	391
Surface Morphology of Thin ZnGa ₂ O ₄ Films Obtained by Different Methods <i>O. M. BORDUN, V. G. BIHDAY, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, I. M. KOFLIUK, I. Yu. KHOMYSHYN, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	403
The Control of the Structure and Size of the Barium Titanate Nanoparticles Prepared by the Oxalate Method <i>O. A. KOVALENKO, O. V. SHYROKOV, V. G. KOLESNICHENKO, and A. V. RAGULYA</i>	413
Magnetosensitive Nanocomposite Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ /C Synthesis and Properties <i>A. P. KUSYAK, N. V. KUSYAK, O. I. ORANSKA, T. V. KULYK, L. S. DZUBENKO, B. B. PALIANYTSIA, O. A. DUDARKO, N. M. KORNIICHUK, A. L. PETRANOVSKA, and P. P. GORBYK</i>	427
Synthesis and Structural Properties of (PS-PC/Co ₂ O ₃ -SiC) Nanocomposites for Antibacterial Applications	

<i>Mohanad H. METEAB, Ahmed HASHIM, and Bahaa H. RABEE</i>	451
Synthesis and Characterization of Two Ligand Polydentals and Their Complexes with Cobalt(II) and Copper(II) Derived from Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide and Studying the Biological Activity of Complexes	
<i>Enas YOUSEF, Wardeh KHALIL, Abd Alhadi DALLH, and Joumaa MERZA</i>	461

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

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editor—*D. S. Leonov*

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

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

Telephone: +380 44 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: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
у «Каталозі видань України» передплатний індекс: 94919)
повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).
Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати

у гривнях:

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

Підстава: передоплата 100%

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

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна,
04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067
МФО 322313

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

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

Підстава: передоплата 100%

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

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4241221, +380 44 4249042

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

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в Україні 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

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві

(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

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

«ПЛАТНИК»:

Підстава: передоплата 100%

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

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

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

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

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794)

advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

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

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

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should 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. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11^b Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

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

Address of the Editorial Board Office:

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

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

Fax: +380 44 4242561.

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, биологии, техники, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов и наноструктур (апатитоподобных и др. биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: **английском** или **украинском**.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun, Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

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

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

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

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

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посылая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на **английском (украинском)** языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи 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 статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4241221, +380 44 4249042), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

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

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat’l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. ‘Micromaterials Engineering’ (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Upryadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

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

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

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

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010.

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

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

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

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

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the figures within the format of the program, in which they were created.

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

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

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

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

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

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

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

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

Обов'язки редакції

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

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до національності, статі, сексуальної орієнтації, релігійних переконань, етнічної приналежності або політичних переконань авторів.
- Співробітники редакції не повинні повідомляти яку-небудь інформацію про статті, що надійшли, особам, які не є рецензентами, авторами, співробітниками редакції та видавництва.
- Рецензування повинне бути проведено об'єктивно. Персональна критика автора неприпустима. Рецензенти зобов'язані 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 значимости.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізу досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви порівнюються до неетичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати оригінальні регулярні й оглядові роботи. За використання текстової або графічної інформації, отриманої з робіт інших осіб, обов'язково необхідні посилання на відповідні публікації або письмовий дозвіл їхніх авторів.
- Подача статті більш ніж в один журнал розцінюється як неетичне поводження і є неприйнятною.
- Авторство повинне бути обмежене тими, хто вніс значний внесок у концепцію, розробку, виконання або інтерпретацію заявленого дослідження.
- Джерела фінансової підтримки дослідження, що публікується, можуть бути зазначені.

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

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

Duties of Editors

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

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

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

Duties of Reviewers

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

Duties of Authors

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

PACS numbers: 71.10.Pm, 74.10.+v, 74.81.Bd, 75.30.Et, 75.30.Kz, 75.47.Gk, 75.47.Lx

Two Types of Topological Kosterlitz–Thouless Phase Transitions in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ Manganites, Driven by External Magnetic Field

F. M. Bukhanko

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

It is shown that, in a $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ sample cooled in a magnetic field $H = 0$ to 4.2 K, the topological order–disorder phase transition of the spin system occurs within the framework of the Kosterlitz–Thouless XY-model decoupling of pairs of the flat 2D vortices. At the same time, when the sample is cooled in the field $H \neq 0$, the transition of the system of spins to a disordered state with increasing temperature occurs in the form of dissociation of pairs of bounded Z_2 vortices at the same critical temperature $T_{KT} = 12$ K, which is accompanied by a giant jump in the supermagnetization of the sample. The excitation and decay of low-energy bosons in a 1D metallic Luttinger liquid at temperatures of 0.5 K and 4.2 K during sample remagnetization in the ZFC and FC measurement modes is also studied.

В даній роботі показано, що в зразку $\text{SmMnO}_{3+\delta}$, охолоджену в магнетному полі $H = 0$ до 4,2 К топологічний фазовий перехід лад–безлад спінової системи відбувається в рамках XY-моделю Костерліца–Таулесса дисоціації пар плоских 2D-вихорів. Водночас за охолодження зразка у полі $H \neq 0$ перехід системи спінів у неупорядкований стан із підвищенням температури відбувається у вигляді дисоціації пар зв'язаних Z_2 -вихорів за однакової критичної температури $T_{KT} = 12$ К, що супроводжується гігантським стрибком надмагнетованості зразка. Досліджено також збудження та розпад низькоенергетичних бозонів у Латтінгеровій 1D-металевій рідині за температур у 0,5 К та 4,2 К під час перемагнетування зразка в ZFC- та FC-режимах міряння.

Key words: Kosterlitz–Thouless phase transition, Luttinger liquid, bosons, topological superconductors.

Ключові слова: 2D-Майоранові плоскі зони, квантування за Ландау, Z_2 -кіральна квантова спінова рідина, калібрувальне поле спектру спіноних пар, топологічні надпровідники.

(Received 23 September, 2022)

1. INTRODUCTION

Recently, the Tomonaga–Luttinger liquid model, or simply the Luttinger liquid (LL), has been of great interest. This model describes well the interaction of electrons or other fermions in a one-dimensional conductor. Such a model is necessary because the commonly used Fermi liquid model loses its applicability in the one-dimensional case. The LL theory describes low-energy collective excitations in a one-dimensional electron gas as bosons. The Hamiltonian for free electrons is split over electrons with opposite (left–right) directions of motion. Among the physical systems described by this model, there are: conduction electrons in the mode of fractional or integer quantum Hall effect, $1D$ chains of half-integer spins described by the Heisenberg model. The LL theory describes well the low-energy properties of a wide class of gapless one-dimensional interacting fermionic systems [1, 2].

The limitation of consideration to low excitation energies is usually justified by the linearization of the spectrum of physical fermions around the right and left Fermi points $\epsilon(k) \approx v_F (\pm k - k_F)$. Within this approximation, the system can be rigorously described even in the presence of nonzero interactions between particles. The theory of interacting fermions is transformed into the theory of non-interacting bosons, and all correlation functions can be calculated exactly. It is assumed that in the one-dimensional case, excitations of many particles in the form of charge and spin density waves, which obey Bose statistics, mainly replace the elementary excitations of fermions. One of the remarkable features of one-dimensional conducting systems of fermions in the Luttinger liquid state is the separation of spins and charges. The Hamiltonian of the interacting system is divided into two commuting terms, which act in different Hilbert spaces, describe the charge, and spin degrees of freedom separately. This unusual state of one-dimensional conducting systems is completely characterized by the spin and charge density wave velocities (v_s and v_c , respectively) and the Luttinger parameter K , which depends on the magnitude of the interaction between the particles. For nonzero interactions, these rates differ. The collective nature of the LL Eigen oscillations and the existence of separation of spins and charges are clearly manifested in various dynamic response functions. The structure factors of charge density $S(k, \omega)$ and spin $S^+(k, \omega) = S^x \pm iS^y$, $S^{zz}(k, \omega)$ measure the linear response of a system of particles with momentum k and energy ω to a perturbation that changes the density of charges and spins in the

system. For a spin LL, the dynamic structure factor of the charge density is $S(k, \omega) \propto \delta(\omega - v_c|k|)$, while the dynamic structure factor of the spin density is $S^{zz}(k, \omega) = 1/2S^+(k, \omega) \propto \delta(\omega - v_s|k|)$. The presence of the δ -shaped Dirac peak of these functions reflects the fact that the charge and spin waves are natural oscillations of the LL; therefore, each value of the wave number corresponds to certain excitation energy. This result is directly related to the linearization of the fermion spectrum in the linear LL theory. It should be noted that, according to this model, charge and spin density waves are completely decoupled. Far from the Fermi points, the curvature of the physical spectrum of fermions $\epsilon(k)$ cannot be neglected, for example, curvature of the fermion spectrum leads to coupling of charge and spin density waves [3–5].

In Refs. [6, 7], the dynamic response of strongly correlated one-dimensional Mott insulators with a spectral gap M with a half and a quarter filling level of the conduction band was considered. It was found that the dynamic response functions of charges and spins are very different in these two cases. According to [6], in the limit of low excitation energies, both systems exhibit spin-charge separation, which made it possible to accurately calculate their dynamic spectral function of the charge density and spin $A(\omega, k_F + q)$. It was found that, in a one-dimensional half-filled Mott dielectric at a temperature $T = 0$ K, the excitation and annihilation operators of an ensemble of left-handed and right-handed fermions separate them into separate charge and spin fragments as a result of bosonization in the form of charge and spin density waves. The paper presents a series of spectral functions $A_R(\omega, k_F + q)$ calculated for the cases $v_s = 0.8v_c$, $-4M \leq q \leq 4M$, which clearly shows the existence of two peaks corresponding to CDW and SDW excitation. Much of the spectral weight is concentrated in these features, which are a direct manifestation of the charge-spin separation. The peak feature of the spectral function with a lower (higher) energy corresponds to a situation in which all fermions with momentum q participating in the formation of the collective continuum of excitations are spin (charge) carriers. It is important to note that both peaks have a significant width. At low temperatures $T < M$, the effect of temperature increase on the charge correlation function is small, but the spin part of the spectral function can change greatly, since there is no gap in the spinon spectrum. It was found that the spectral function of a one-dimensional Mott dielectric with a quarter-filling level does not contain two distinct peak features associated with separate excitation of charge and spin density waves. In contrast to half-filling, one can expect the presence of only one asymmetric very wide dispersed peak in the density of states $A(\omega, k_F + q)$ located around k_F . The formation of low-energy bosons in the form of 1D

charge/spin density waves in systems of AFM spin chains, caused by confinement of spinon pairs, has been well studied in [8–14].

As shown in [15–17], the formation of ultranarrow $2D$ bands of Majorana fermions in graphene as a result of Landau quantization of the spectrum of quasi-particles with the Dirac spectrum of collective excitations is a possible reason for the appearance of topological superconductivity in graphene. In [15], 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. 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 [16], in systems with a condensed state, when a quasiparticle is a superposition of 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. In the Reed–Green model, the Bogolyubov quasi-particles in the volume 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 quasiparticles, while the latter is useful as a qubit for topological quantum computing. Thus, the formation of flat bands of Majorana fermions is a characteristic mechanism of topological superconductivity, BCS and Bose–Einstein condensation 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 BCS and Bose–Einstein condensation of bosons in the form of a bound state of Majorana fermions (Majorana zero mode) was also studied in topological superconductors.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Samples of self-doped manganites $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \cong 0.1$) 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, 1.2 mm thick and sintered in air at a temperature of 1170°C for 20 h followed by a decrease in temperature from at a rate of 70°C/h. The resulting tablets were is a single-phase ceramic according to x-ray data. X-ray studies were carried out with 300 K on DRON-1.5 diffractometer in radiation $\text{NiK}_{\alpha_1 + \alpha_2}$. Symmetry and parameters of the crystal gratings were determined by the position

and character splitting reflections of the pseudocubic lattice perovskite type. Temperature and field dependences of magnetization were obtained in ZFC- and FC-measurement modes *dc* magnetization in the range of fields $-5 \text{ kOe} \leq H \leq 5 \text{ kOe}$ at 4.2 K using a non-industrial magnetometer.

2. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

According to the results of studying the temperature dependences of the magnetization *dc* in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ measured in the FC mode [18–20], in the temperature range $0 < T \leq 20 \text{ K}$, the magnetization contains three contributions: the well-known dominant contribution of the magnetization of the Z_2 RVB phase of the gap quantum spin liquid in the form of a broad magnetization peak with a top near 20 K and weaker additional contributions to the magnetization of the degenerate state of thermal excitations of the spinon and vortex pairs in the form of characteristic features of the supermagnetization of samples near temperatures $T_{\text{spinon}} \cong 8 \text{ K}$ and $T_{KT} \cong 12 \text{ K}$, where T_{spinon} is the average temperature of thermal excitation of the spinon spectrum in QSL, and T_{KT} is the temperature of the topological Kosterlitz–Thouless phase transition of the dissociation of $2D$ vortex pairs in a superconducting quantum liquid. In the FC measurement mode, the QSL is in a polarized state, which makes it possible to record weak changes in the magnetization of the samples induced by thermal excitations of the nonmagnetic (singlet) ground state of the quantum spin liquid in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the region of very low temperatures.

According to Fig. 1, the excitation of spinons with $S=S$ in a magnetic field $H = 100 \text{ Oe}$ occurs mainly in the temperature range 6–10 K in the form of a doublet of two broad almost overlapping supermagnetization peaks of the samples near the average excitation temperature $T_{\text{spinon}} \cong 8 \text{ K}$, which corresponds to the thermal excitation energy of $E_{\text{spinon}} \cong 0.6 \text{ meV}$. At temperatures below 6 K, two weak magnetization doublets of spinon pairs are observed, with an excitation energy E_{spinon} lower than the low-energy gap $\Delta_s \approx 0.4 \text{ meV}$ in the spinon excitation spectrum existing in the $2D$ system of spins between the nonmagnetic singlet spin state in the ground RVB state of the QSL and the excited magnetic state in the form of spinons. As can be clearly seen from Fig. 1, the doublet excitation of spinon pairs with $S=1/2$ occurs in the temperature range that overlaps with the temperatures of decoupling of pairs of $2D$ vortices of the superconducting liquid, which indicates the practical coincidence (crossover) of their excitation energies. The decoupling of vortex–antivortex pairs in a superconducting liquid at temperatures above T_{KT} is accompanied by a giant jump in the supermagnetiza-

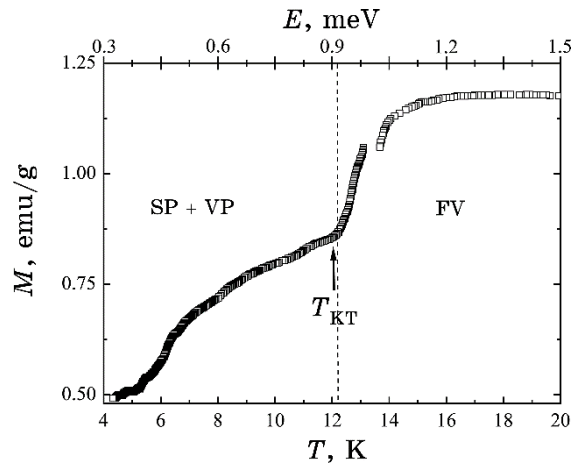


Fig. 1. The temperature dependence $M(T)$ of mixed state spin and superconducting quantum liquids in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in FC mode, measured in the field $H = 100$ Oe in the temperature range 4.2–20 K. At temperatures $T \geq T_c = T_{KT} \cong 12$ K, a strong jump of the magnetization curve $M(T)$ is observed, caused by a topological phase transition of the dissociation of Z_2 vortex–antivortex pairs in a superconducting quantum liquid [spinon pairs (SP), vortex pairs (VP), free vortices (FV)].

tion of the sample.

The jump in magnetization is explained by the appearance of plasma of free 2D vortices in the SC of a quantum liquid with the opposite direction of magnetic moments, which are easily oriented along the direction of the external magnetic field. Thus, in weak magnetic fields of $\cong 100$ Oe, the thermal excitation energies of pairs of spinons with $S = 1/2$ and the plasma of 2D electron vortices practically coincide, which indicates the degeneracy of the ground states of spin and superconducting quantum liquids. As can be seen from Fig. 1, the jump in the additional magnetization near the T_{KT} is almost three times greater than its increase near T_{spinon} , which indicates a more significant contribution of the free vortex magnetization to the total magnetization of the sample.

Figure 2 clearly show that an increase in the strength of an external magnetic field to the value $H = 1$ kOe leads to significant changes in the temperature dependences of the $M(T)$ curves near the critical temperature T_{KT} of transition into a coherent superconducting state. First, there is a complete consolidation of two weakly resolved peaks of doublet excitation of spinon pairs with $S = 1/2$ into a single symmetric sinus-like peak near the average temperature $T_{spinon} \cong 8$ K and a strong broadening of the spinon excitation spectrum in the temperature range 6–10 K. This result evidences of

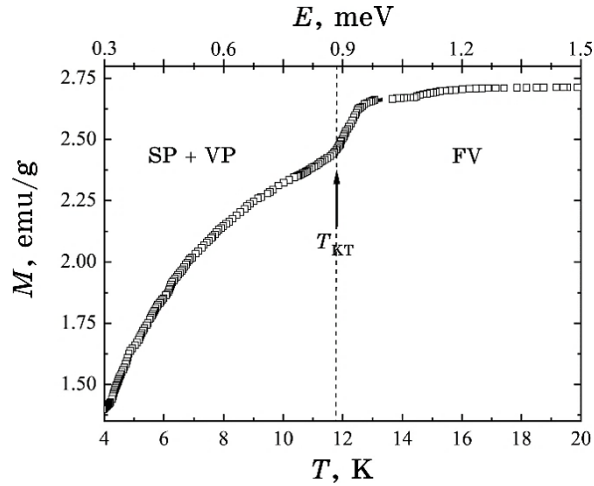


Fig. 2. The temperature dependence $M(T)$ of mixed state spin and superconducting quantum liquids in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in FC mode, measured in the field $H = 1$ kOe in the temperature range 4.2–20 K. At temperatures $T_{KT} \cong 12$ K, a strong decrease of the jump of supermagnetization is observed [spinon pairs (SP), vortex pairs (VP), free vortices (FV)].

the existence of ‘gigantic’ fluctuations arising in the ground state of QSL, which leads to smearing of the spectrum of low-energy spinon excitations. Secondly, the growth of the external magnetic field leads to a strong decrease of the jump of supermagnetization near the critical temperature $T_{2D} \equiv T_{KT} \cong 12$ K of the 2D vortex pairs’ dissociation, while the intensity of spinon pair excitation near $T_{spinon} \cong 8$ K is practically unchanged. This indicates that the QSL is much more stable to the action of an external magnetic field compared to the coherent SC state. Further destruction of the coherent SC state in the superconducting composite occurs in the magnetic field $H = 3.5$ kOe (Fig. 3).

This manifests itself in the almost complete suppression of the ‘gigantic’ jump in supermagnetization near $T_{KT} \cong 12$ K. Only a weak jump in the temperature dependence of magnetization is observed near T_{KT} , separating the phase with new quantum spinon oscillations and the phase with a low density of bonded vortex-antivortex pairs. A distinctive feature of the temperature dependences of the supermagnetization $M(T)$, obtained with increasing external magnetic field up to 3.5 kOe, is the appearance of clearly pronounced stepped oscillations of the spinon gas magnetization. As is clearly shown in Fig. 3, a characteristic feature of the supermagnetization oscillating in the temperature range of 4.2–9 K is the appearance of periodic threshold features of width $\Delta E \cong 0.08$ –0.15 meV with char-

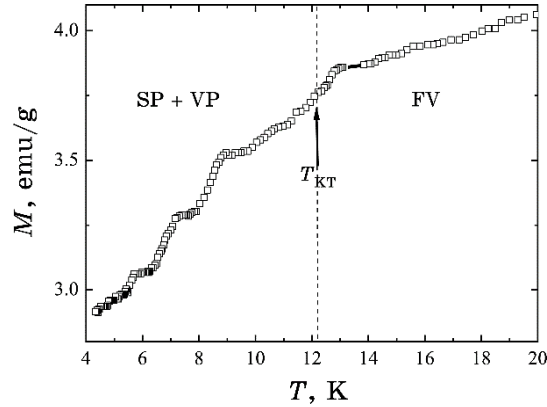


Fig. 3. The temperature dependence $M(T)$ of mixed state spin and superconducting quantum liquids in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in FC mode, measured in the field $H = 3.5$ kOe in the temperature range 4.2–20 K. At temperatures $T_{KT} \cong 12$ K, a further destruction of the coherent SC state in the superconducting composite is observed [spinon pairs (SP), vortex pairs (VP), free vortices (FV)].

acteristic narrow plateaus in the temperature dependence of the sample magnetization in Landau bands with $n = 1$, $n = 2$, and $n = 3$. With increasing T , the height of thresholds and width of steps (plateaus) grow. New quantum oscillations of temperature dependences of the ‘supermagnetization’ of 2D spinon gas in the form of three narrow steps (plateaus) correspond to an integer filling of three finite gap Landau levels with spinons in a strong external magnetic field. Thus, even a relatively small increase in the strength of the external magnetic field led to the almost complete destruction of the coherent SC state and the transition from a continuous spinon excitation spectrum of the QSL to a discrete one. Note the significant difference in the evolution of the Landau quantization of the spectrum of spinon pairs in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ and $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ with an increase in the strength of the external magnetic field.

In this work, the excitation and decay of low-energy bosons in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ at temperatures of 0.5 K and 4.2 K during sample remagnetization in the ZFC and FC measurement mode was also studied. Figure 4 shows the field dependences $M(H)$ of the magnetization of $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ at $T = 0.6$ K in the ZFC measurement mode in the form of magnetization isotherms—1 and remagnetization—2. As can be seen from the figure, two peak features are formed during sample magnetization $M(H)$ of equal intensity near $H_1 \cong -300$ Oe and $H_2 \cong 0$ in the interval of magnetic fields ± 600 Oe, which are characteristic of the excitation of decoupled 1D charge and spin

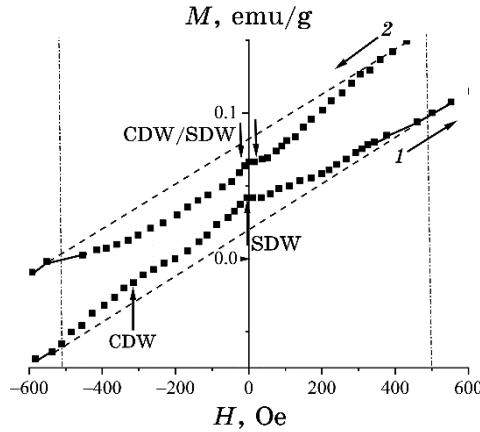


Fig. 4. Isotherms of magnetization—1 and remagnetization—2 of the sample $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in ZFC mode in the range of magnetic fields ± 600 Oe at temperature $T = 0.6$ K. Two-peak features are formed during sample magnetization $M(H)$ of equal intensity near $H_1 \cong -300$ Oe and $H_2 \cong 0$, which are characteristic of the excitation of decoupled 1D charge and spin density waves in a Luttinger liquid.

density waves in a Luttinger liquid [2].

It should be noted that, according to the experimental results obtained in this work, in magnetization isotherm 1 at a sample temperature of 0.6 K, decoupled charge and spin density waves are formed, which are characteristic of the excitation of a 1D metallic Luttinger liquid. While in remagnetization isotherm 2 near zero magnetic field, a coupled 1D CDW/SDW appears in the form a wide magnetization trough $M(H)$. This unusual state is similar to the excitation of two coupled 1D Majorana zero modes—characteristic of collective excitations of topological superconductors. The excitation of such collective 1D states in an external magnetic field was observed earlier in systems weakly coupled by the exchange of Heisenberg and Ising AFM spin chains with different configurations and degrees of anisotropy [8–14].

According to these works, even a weak increase in the transverse component of the external magnetic field can lead to further confinement of spinon pairs, which is accompanied by the appearance of gapless modes of natural longitudinal oscillations of the system of spin chains. As can be seen in Fig. 5, a slight increase in the temperature of $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ to 4.2 K led to a dramatic change in the magnetization reversal isotherms of the sample. There was a splitting of the peak features of the supermagnetization $M(H)$ on isotherm 1 near the critical values of the external magnetic field strength H_1 and H_2 , which we associate with the excitation of

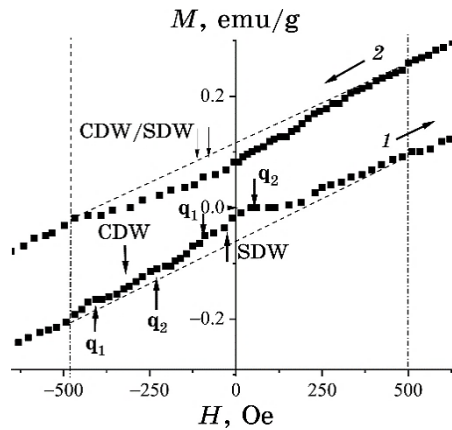


Fig. 5. Isotherms of magnetization—1 and remagnetization—2 of the sample $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in ZFC mode in the range of magnetic fields ± 600 Oe at temperature $T = 4.2$ K. A splitting of the peak features of the supermagnetization $M(H)$ on isotherm 1 near the critical values of the external magnetic field strength $H_1 \cong -300$ Oe and $H_2 \cong 0$, associated with the excitation of fragments of decoupled charge and spin density waves with different wave vectors \mathbf{q}_1 and \mathbf{q}_2 .

fragments of decoupled charge and spin density waves with different wave vectors \mathbf{q}_1 and \mathbf{q}_2 parallel to the a and b axes of the crystal lattice. At the same time, the splitting of a wide magnetization trough $M(H)$ near zero field at $T = 0.6$ K completely disappeared with increasing temperature, which can be explained by the strengthening of the coupling of two 1D Majorana modes and a strong increase in charge/spin fluctuations. According to Fig. 6, during the remagnetization of the $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ sample at 4.2 K in the FC mode, the field dependences $M(H)$ of the magnetization practically coincide with the measured dependences of the magnetization at $T = 0.6$ K in the ZFC mode. This indicates a higher stability of low-energy boson excitations in this measurement mode.

It is known that in two-dimensional (2D) systems at all temperatures spontaneous ordering with the appearance of a conventional long-range order is impossible. Studies of critical behaviour within the framework of the classical two-dimensional XY model have shown that at sufficiently low temperatures, a phase with new properties arises in a 2D system, in which there is no conventional long-range order. A number of theories predict a low-temperature region, which is characterized as a phase of critical points with continuously changing critical indices. Within this phase, the correlation functions of the order parameter decrease at large distances according to power laws, while at temperatures above the critical

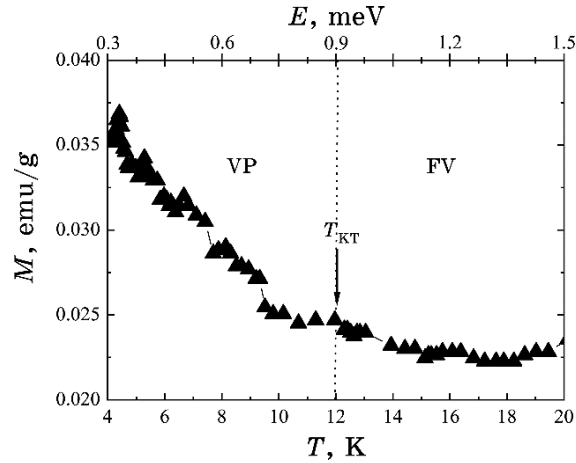


Fig. 6. Isotherms of magnetization—1 and remagnetization—2 of the sample $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in FC mode in the range of magnetic fields ± 600 Oe at temperature $T = 4.2$ K. Two-peak features are formed during sample magnetization $M(H)$ near $H_1 \cong -300$ Oe and $H_2 \cong 0$ with different intensity, which are characteristic of the excitation of decoupled 1D charge and spin density waves in a Luttinger liquid.

value, the correlations decay exponentially. Kosterlitz and Thouless predicted a new phase transition order–disorder type in a two-dimensional lattice of spins, which is characterized by the establishment of a topological long-range order in a flat system [22–24].

According to the XY Kosterlitz–Thouless model, the decoupling of 2D vortex pairs is accompanied by a cusp-shaped drop in the two-dimensional density of neutral superfluid liquids or the critical current density in two-dimensional networks of Josephson weak links. Previously, we discovered in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ a cusp-shaped feature of the magnetization curves $M(T)$ in the ZFC measurement mode near the critical temperature of the Kosterlitz–Thouless transition of the sample to the coherent superconducting state $T_{KT} \equiv T_c \cong 12$ K, which is characteristic of the dissociation of 2D vortex pairs (Fig. 7). In a narrow range of low temperatures $8 \text{ K} < T < 12 \text{ K}$, a plateau was found in the temperature dependence of the dc magnetization of the sample, while in the higher temperature range $12 \text{ K} < T < 16 \text{ K}$, the magnetization decreases exponentially. This result differs significantly from the behaviour of the magnetization $M(T)$ near T_{KT} measured in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in FC mode (Fig. 1).

In Ref. [25], the nature of the Kosterlitz–Thouless phase transition has been studied within the framework of the Heisenberg model with the exchange integral J . The model is based on the concept of a topologically stable point defect—the Z_2 vortex. Unlike an or-

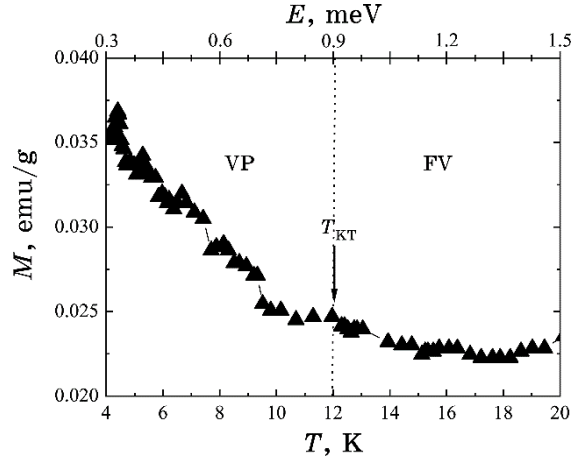


Fig. 7. A cusp-shaped feature of the magnetization curves $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the ZFC measurement mode near the critical temperature of the Kosterlitz–Thouless transition of the sample to the coherent superconducting state $T_{KT} \equiv T_c \cong 12$ K, which is characteristic of the dissociation of $2D$ vortex pairs [vortex pairs (VP), free vortices (FV)].

inary $2D$ vortex, which is considered in the two-dimensional XY model, Z_2 vortices are characterized by a topological quantum number. Just like ordinary vortices, Z_2 vortices at low temperatures exist in the form of a bound pair and begin to dissociate at a certain critical temperature, which corresponds to the Kosterlitz–Thouless phase transition. In contrast to the XY model, in this model the spin waves destroy the spin order in such a way that the spin correlation decreases exponentially even in the low-temperature phase. Therefore, the Kosterlitz–Thouless-like phase transition occurs between two phases with exponential decay of spin correlations.

The authors found that the ‘order parameter’, which characterizes the low-temperature and high-temperature phases, could be introduced through the vorticity function of the system of spins, which has the structure of a Wilson loop in the gauge theory. At low temperatures, Z_2 vortices exist only as strongly coupled pairs of vortices. At temperatures above T_{KT} , one can expect spontaneous generation of free Z_2 vortices. The same transition was proposed by Kosterlitz–Thouless for ordinary $2D$ vortices within the framework of the XY model. The question arises as to which physical parameter makes it possible to qualitatively distinguish between the low-temperature and high-temperature Z_2 phases. Such a parameter is the vorticity function $V[C]$ on the contour C , whose thermal averaging over the contour C is the topological order parameter $V_R = \langle V_R[C] \rangle$, where R is the perimeter of the contour. The tempera-

ture dependence of the heat capacity exhibits a sharp peak near the temperature $T/J=0.3$, which corresponds to the critical temperature of the Kosterlitz–Thouless topological phase transition decoupling Z_2 of vortex pairs. The temperature dependence of the density of elementary Z_2 vortices $n_v(T)$ exhibits a sharp decrease in n_v with decreasing temperature near the maximum heat capacity. A simulation of the Z_2 distribution of vortex pairs in the lattice plane at temperatures below and above the T_{KT} is given. As expected, at low temperatures, Z_2 vortices are tightly coupled vortex pairs. As the temperature rises, both the number Z_2 of vortex pairs and the separation between the vortices forming a pair increase. At $T/J=0.32$, pairs of vortices appear with a separation much greater than the period of the crystal lattice, which confirms the mechanism of decoupling of vortex pairs during the Kosterlitz–Thouless transition. It should be noted that there is a tendency for the formation of clusters from $N>2$ vortex pairs. At $T/J=0.34$, the density of elementary Z_2 vortices $n_v(T)$ increases strongly. Z_2 vortex in this model can be considered as a vortex formed by chirality vectors.

4. CONCLUSION

In this paper, it is shown that in a $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ sample cooled in a magnetic field $H=0$ to 4.2 K (ZFC mode), the topological order–disorder phase transition of the spin system occurs within the framework of the XY Kosterlitz–Thouless model: decoupling of pairs of the flat 2D vortices, which is accompanied by cusp-like drop in the two-dimensional density of neutral superfluid liquid or the critical current density in two-dimensional networks of Josephson weak links. At the same time, when the sample is cooled in the field $H \neq 0$ (FC mode), the transition of the system of spins to a disordered state with increasing temperature occurs in the form of dissociation of pairs of bounded Z_2 vortices at the same critical temperature $T_{KT}=12$ K, which is accompanied by a giant jump in the supermagnetization of the sample.

REFERENCES

1. F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1840 (1981); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1840>
2. T. L. Schmidt, A. Imambekov, and L. I. Glazman, *Phys. Rev. B*, **82**: 245104 (2010); <https://doi.org/10.48550/arXiv.1009.4708>
3. S. Brazovskii, F. Matveenko, and P. Nozieres, *JETP Letters*, **58**: 796 (1993); doi: [10.1051/jp1:1994161](https://doi.org/10.1051/jp1:1994161)
4. T. Vekua, S. I. Matveenko, and G. V. Shlyapnikov, *JETP Letters*, **90**: 289 (2009); <https://doi.org/10.1134/S0021364009160139>

5. M. Rizzi, M. Polini, M. A. Cazalilla, M. R. Bakhtiari, M. P. Tosi, and R. Fazio, *Phys. Rev. B*, **77**: 245105 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.245105>
6. Fabian H. L. Essler and Alexei M. Tsvelik, *Ann. Henri Poincaré*, **4**, Suppl. 2: S589 (2003); [doi:10.1007/s00023-003-0945-7](https://doi.org/10.1007/s00023-003-0945-7)
7. D. Controzzi and F. H. L. Essler, *Phys. Rev. B*, **66**: 165112 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165112>
8. W. J. Gannon, I. A. Zaliznyak, L. S. Wu, A. E. Feiguin, A. M. Tsvelik, F. Demmel, Y. Qiu, J. R. D. Copley, M. S. Kim, and M. C. Aronson, *Nature Communications*, **10**: 1123 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08715-y>
9. Bella Lake, Alexei M. Tsvelik, Susanne Notbohm, D. Alan Tennant, Toby G. Perring, Manfred Reehuis, Chinnathambi Sekar, Gernot Krabbes, and Bernd Büchner, *Nature Physics*, **6**: 50 (2010); [doi:10.1038/nphys1462](https://doi.org/10.1038/nphys1462)
10. Zhe Wang, M. Schmidt, A. K. Bera, A. T. M. N. Islam, B. Lake, A. Loidl, and J. Deisenhofer, *Phys. Rev. B*, **91**: 140404 (R) (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.140404>
11. B. Grenier, S. Petit, V. Simonet, E. Canevet, L.-P. Regnault, S. Raymond, B. Canals, C. Berthier, and P. Lejay, *Phys. Rev. Lett.*, **114**: 017201 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.017201>
12. M. Matsuda, H. Onishi, A. Okutani, J. Ma, H. Agrawal, T. Hong, D. M. Pajerowski, J. R. D. Copley, K. Okunishi, M. Mori, S. Kimura, and M. Hagiwara, *Phys. Rev. B*, **96**: 024439 (2017); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.024439>
13. Q. Faure, S. Takayoshi, S. Petit, V. Simonet, S. Raymond, L.-P. Regnault, M. Boehm, J. S. White, M. Mensson, C. Røegg, P. Lejay, B. Canals, T. Lorenz, S. C. Furuya, T. Giamarchi, and B. Grenier, *Nature Physics*, **14**: 716 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0126-8>
14. A. K. Bera, B. Lake, F. H. L. Essler, L. Vanderstraeten, C. Hubig, U. Schollwöck, A. T. M. N. Islam, A. Schneidewind, and D. L. Quintero-Castro, *Phys. Rev. B*, **96**: 054423 (2017); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.054423>
15. V. J. Kauppila, F. Aikebaier, and T. T. Heikkilä, *Phys. Rev. B*, **93**: 214505 (2016); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214505>
16. M. Sato and Y. Ando, *Rep. Prog. Phys.*, **80**: 076501 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa6ac7>
17. 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>
18. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, Iss. 2: 271 (2018); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.02.271>
19. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Fizika Nizkikh Temperatur*, **47**: 1021 (2021); [doi:10.1063/10.0006569](https://doi.org/10.1063/10.0006569)
20. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Fizika Tverdogo Tela*, **64**: 181 (2022); [doi:10.21883/FTT.2022.02.51928.142](https://doi.org/10.21883/FTT.2022.02.51928.142)
21. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Journal of Technical Physics*, **61**: 1531 (2016); <https://doi.org/10.1134/S1063784216100091>
22. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. Phys. C*, **5**: L124 (1972); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/11/002>
23. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. Phys. C*, **6**: 1181 (1973); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/7/010>
24. J. M. Kosterlitz, *J. Phys. C*, **7**: 1046 (1974); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/6/005>
25. H. Kawamura and S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jap.*, **53**: 4138 (1984); <https://doi.org/10.1143/JPSJ.53.4138>

PACS numbers: 07.05.Hd, 75.50.Gg, 81.07.Oj, 84.40.Az, 85.70.Ge, 85.85.+j

Numerical Study of Passive Irregular Hexagonal Circulator with Coplanar Topology in the Band 7–10 GHz

A. Bahloul and A. Boualleg

*Laboratory of Telecommunications,
Department of Electronics and Telecommunication,
Faculty of Science and Technology,
University of 8 May 1945,
24000-BP 401 Guelma, Algeria*

This paper presents a new design of an irregular hexagonal circulator with coplanar topology. The proposed coplanar circulator has an irregular hexagonal central conductor operating at the low frequency of 7–10 GHz. Yttrium iron garnet (YIG) is used in this circulator as the magnetic material that confer the nonreciprocity. This structure is analysed by high-frequency structure simulator (HFSS), which is based on finite-element method, to check all nonreciprocal transmission characteristics at the operating frequency. The results obtained show a good agreement with those developed in the literature.

У роботі представлено нову конструкцію нерегулярного шестикутнього циркулятора з компланарною топологією. Запропонований компланарний циркулятор має неправильний шестикутній центральний провідник, що працює на низькій частоті у 7–10 ГГц. Залізоїтрійовий гранат (YIG) використовується в цьому циркуляторі як магнетний матеріал, який надає невзаємність. Ця структура аналізується симулятором височастотної структури (HFSS), який базується на методі скінченних елементів, для перевірки всіх невзаємних характеристик передачі на робочій частоті. Одержані результати показують хороший збіг з розробленими в літературі.

Key words: circulator, S -parameters, yttrium iron garnet, nonreciprocity, waveguide, hexagonal structure.

Ключові слова: циркулятор, S -параметри, залізоїтрійовий гранат, невзаємність, хвилевід, шестикутня структура.

(Received 14 October, 2022; in revised form, 20 October 2022)

1. INTRODUCTION

The electromagnetic properties of magnetic materials are important for microwave passive component design. Isolators and circulators, which are nonreciprocal passive components, usually contain bulk ferrites [1]. This passive component known since the fifties is always subject of researches for the improvement of their performances and their miniaturization. These performances are characterized by the insertion loss, the isolation, the reflection and the length of the bandwidth. As a coplanar transmission line, coplanar waveguide (CPW) offers several attractive features; it is very suitable for microwave and millimetre wave components [2].

In the sixties, Bosma introduced the strip-line junction circulator [3, 4] and described the geometric and magnetic conditions for the good operation of this device.

In 1969, Wen [5] proposed the coplanar waveguide structure (CPW); Ogasawara and Koshiji [6] confirm that the design of the circulator with CPW structure give a good response at certain frequency. Other authors have studied the circulators for all models of microstrip [6] forms, strip-line [7] and coplanar [8, 9].

The planar junction circulator using an irregular hexagonal resonator has been proposed and studied by Helszajn [10] using a microstrip topology.

The purpose of this study is to propose and study numerically with the Ansoft HFSS (high-frequency structure simulator) the irregular hexagonal circulator with CPW topology operating at a band with a good performance.

2. DESIGN OF CIRCULATOR WITH CPW STRUCTURE

The design of our coplanar circulator having the hexagonal central conductor is based on the theory magnetic and geometric structure of Bosma [3] and Helszajn [10, 11] as shown in Fig. 1.

3. GEOMETRIC AND MAGNETIC RULES BY BOSMA

From the theoretical results obtained by Bosma [3], the circulation condition is defined by the following relations:

$$\frac{R}{\lambda} = \frac{\chi_{11}}{2\pi\sqrt{\epsilon}} \sqrt{\frac{H_i}{H_i + 4\pi M_s}}, \quad (1)$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\pi \kappa/\mu}{1.84\sqrt{\mu_{\text{eff}}/\epsilon}}, \quad (2)$$

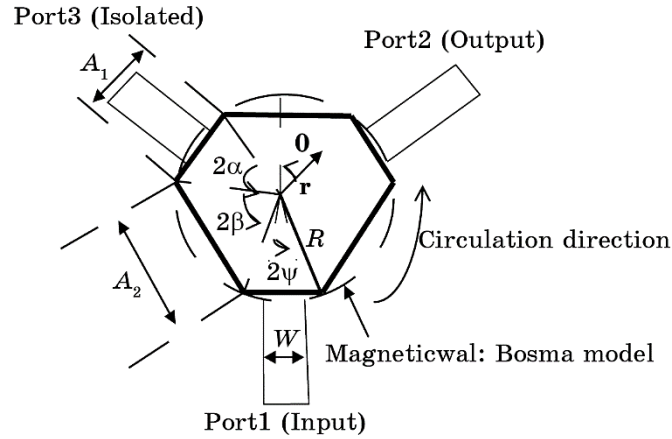


Fig. 1. Physical variables of irregular hexagonal circulator.

where R is the radius of the central disc conductor in the model by Bosma [3], ψ is a strip-line width angle, ε is the permittivity, χ_{11} is the Bessel's solution of the first resonance mode of the ferrite disks, μ_{eff} is the effective permeability of ferrite, and μ , κ are the polder tensor elements of ferrite materials.

It is possible to determine the strip-line conductor width W as a function of the strip-line width angle ψ and the circumscribed radius of an irregular hexagonal one R as follows [9]:

$$W = 2R \cos(\alpha) \tan \psi. \quad (3)$$

In the proposed device, the central conductor has been modified from a circular shape to an irregular hexagon shape as shown in Fig. 1. The sides A_1 , A_2 of the irregular hexagon can be calculated using the following equations [9]:

$$A_1 = 2R \sin(\alpha), \quad (4)$$

$$A_2 = 2R \sin(\beta), \quad (5)$$

where α , β are the shape angles of a hexagon, where $\beta = 60^\circ - \alpha$.

The internal bias filed in layer of the ferrite is given by

$$H_i = H_0 + H_a - N_z M_s, \quad (6)$$

where H_0 is the external field, M_s is the saturation magnetization, N_z is the demagnetizing factor ($N_z = 1$ for a thin film), and H_a is the anisotropy field. For self-biased film circulator, it is reasonable that $H_0 = 0$ and $N_z = 1$; then,

$$H_i = H_a - M_s . \tag{7}$$

4. CIRCULATOR STRUCTURE

The circulator with a coplanar waveguide (CPW) proposed in this paper is shown in Fig. 2. The central part of our device has a hexagonal irregular pattern. This Y-junction circulator has three accesses oriented at 120° relative to each other.

The circulator is made with a thin YIG-ferrite film to confirm the nonreciprocal operation; its thickness is of around 100 μm (Fig. 4). This magnetic thin film is deposited over a 635 μm thick dielectric alumina (Al₂O₃) substrate, and the inferior ground of the irregular hexagonal is located between the ferrite and the dielectric substrate. Finally, signal line and ground plane are placed in an identical plan with a small slot (G₁) between line and GND as shown in Fig. 3.

The metallization of 1 μm thickness is made of a copper, which has a relative permeability μ = 0.9999991 and a conductivity σ = 58.106 S/m.

The magnetic characteristics of the thin YIG films are: the relative permittivity ε_r = 15.3, the dielectric loss tangent tanδ = 10⁻⁴, the

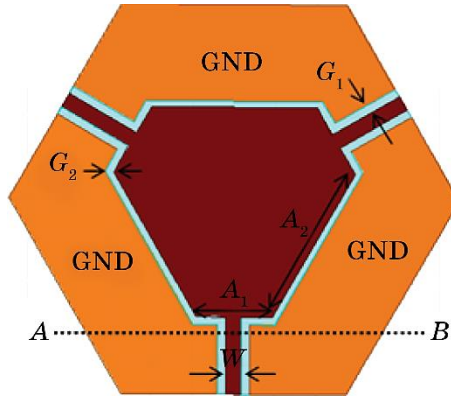


Fig. 2. Top view of CPW hexagonal circulator.

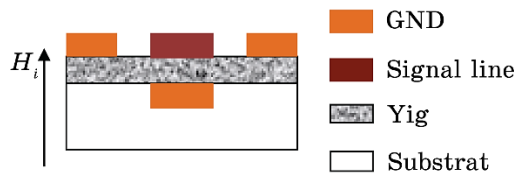


Fig. 3. Cross sectional view AB of CPW hexagonal circulator.

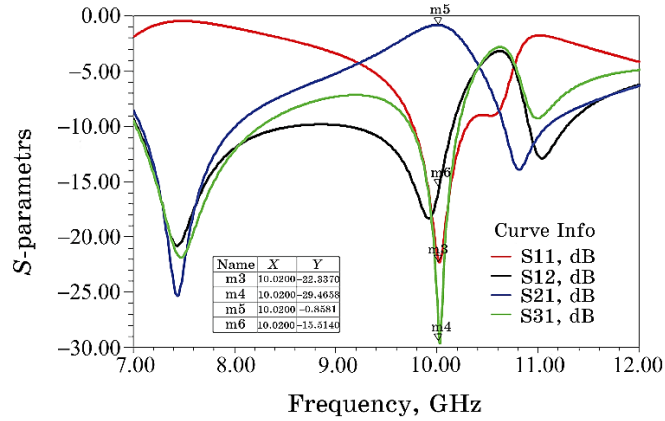


Fig. 4. Evolution of S -parameters of irregular hexagonal circulator with 100- μm YIG ferrite.

saturation magnetization $M_s = 1.780$ T, the ferromagnetic resonance line width $\Delta H = 100$ Oe at a frequency of 10 GHz, and the internal magnetic bias field $H_i = 557000$ A/m has been applied in a perpendicular direction to the YIG ferrite.

5. SIMULATION AND DISCUSSION

The simulated S -parameters of the circulator are shown in Fig. 4. The nonreciprocal transmission characteristics are found at 10.2 GHz, with insertion loss S_{21} of -0.85 dB, the isolation S_{31} is of -29.46 dB, and the return loss is of about -22.33 dB.

The optimal dimensions corresponding to the obtained results of the circulator are: $W = 450$ μm (the width of the signal line), $G_1 = 50$ μm (the spacing between the signal line and ground plane), $G_2 = 20$ μm (the distance between the ground plane and the central conductor), and A_1, A_2 are the sides of the hexagonal conductor, which are equal to 1032 μm and 2827 μm , respectively. With these dimensions, the characteristic impedance is equal to 46 Ω .

6. CONCLUSION

In this work, the structure of irregular hexagonal circulator with coplanar topology is proposed and studied numerically with the Ansoft HFSS. All the geometric parameters of this circulator can affect directly on the transmission characteristics and the operating frequency. After the optimization of our circulator, the best performance is obtained around a frequency of 10 GHz with 100 μm of

ferrite thickness.

The result appears that we are enhanced the irregular hexagonal circulator to function at a low-frequency band of 7–10 GHz with miniature simple topology and supernonreciprocal transmission characteristics.

REFERENCES

1. D. Vincent, T. Rouiller, C. Simovsky, B. Bayard, and G. Noyel, *Journal IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, **53**, No. 4: 1174 (2005); doi:10.1109/TMTT.2005.845730
2. T. Zahou, *Etude de Composants Passifs Hyperfréquences a Base de Métamatériaux et de Ferrite* [Study of Passive Microwave and Millimetre Wave Components Based on Matematerials and Ferrite] (Ph.D. Thesis) (L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon: 2012); <https://theses.hal.science/tel-00782328>
3. H. Bosma, *The Institution of Electrical Engineers January*, **137**: 146 (1962).
4. H. Bosma, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **12**, Iss. 1: 61 (1964); DOI: 10.1109/TMTT.1964.1125753
5. C. P. Wen, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **17**, No. 12: 1087 (1969); doi:10.1109/TMTT.1969.1127105
6. C. E. Fay and R. L. Comstock, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **13**, No. 1: 15 (1965); doi:10.1109/TMTT.1965.1125923
7. E. Benevent, T. Rouiller, B. Sauviac, V. Larrey, D. Vincent, and A. Madelaine, *Proc. of IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, **15**: 18 (2004).
8. O. Zahwe, B. Sauviac, B. A. Samad, J. P. Chatelo, and J. J. Rousseau, *Progress in Electromagnetics Research*, **6**: 193 (2009); doi:10.2528/PIERC09020302
9. R. El-Bouslemti, F. Belkhodja, D. Vincent, and R. Naoum, *IOSR Journal of Electronics and Communication Engineering (IOSR-JECE)*, **31**: 37 (2013).
10. J. Helszajn, M. McKay, and D.J. Lynch, *IEE Proc. Microw. Antennas Propag.*, **532**: 538 (1996).
11. J. Helszajn, D. S. James, and W. T. Nisbet, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **27**, No. 2: 188 (1979).

PACS numbers: 71.70.Ej, 76.30.Fc, 78.55.Et, 81.07.Wx, 81.15.Gh, 81.70.Jb, 82.80.Ms

Temperature Behaviour of the EPR Spectrum of Polycrystalline ZnSe

I. I. Abbasov

*Azerbaijan State Oil and Industry University,
20, Azadlig Str.,
1010 Baku, Azerbaijan*

The temperature behaviour of the EPR spectrum of polycrystalline ZnSe, which is characteristic of bivalent Jahn–Teller copper ions Cu^{++} , is studied. The temperature dependence of the EPR spectra shows a decrease in the EPR-spectrum linewidth from 300 K to 120 K, but, at a temperature below 120 K, the EPR lines are broaden. This broadening can be associated with the transition of the bivalent ion Cu^{++} to the univalent state.

Вивчено температурну поведінку спектру ЕПР полікристалічного ZnSe, характерну для двовалентних йонів Купруму Cu^{++} Яна–Теллера. Температурна залежність спектрів ЕПР показує зменшення ширини лінії ЕПР-спектру від 300 К до 120 К, але за температури нижче 120 К лінії ЕПР розширюються. Це розширення може бути пов'язане з переходом двовалентного йона Cu^{++} у одновалентний стан.

Key words: EPR in polycrystalline ZnSe, Jahn–Teller effect, ions Cu^{++} , magnetic phase transitions, tetragonally distorted octahedrons.

Ключові слова: ЕПР в полікристалах ZnSe, ефект Яна–Теллера, йони Cu^{++} , магнетні фазові переходи, тетрагонально спотворені октаедри.

(Received 18 September, 2022)

1. INTRODUCTION

In recent years, the role of oxygen and the influence of the sample surface on the optical properties of $A_{II}B_{VI}$ crystals, including the luminescence processes observed in these materials, have been intensively studied [1–10]. This is because the long-wavelength emission bands observed in these crystals are impurity-defect luminescence spectra, the study of the properties of which is necessary for

modern optoelectronics operating in the blue-green and red regions of the spectrum [1, 4]. In Refs. [6–10], where photoluminescence has been studied from a polished and unpolished sample surface (in both cases, in the same sample, there is the same excitation); some difference has been observed in the spectra, and it was considered that this difference is due to the uneven distribution of background impurities (they can be called uncontrolled impurities) over the depths of the sample. The temperature behaviour of the intensity of the green band under UV excitation (325 nm), observed from the polished and unpolished sample surfaces in the temperature range of 80–180 K, is different, and a similar behaviour has been observed upon excitation by x-rays, where the quantum energy is of 12 keV [6, 8]. The authors of Refs. [4, 11] assume that the yellow–green luminescence of polycrystalline CVD ZnSe is due to the transition of electrons from a shallow donor to an associative acceptor centre, which includes O and Cu background impurities $\{Cu^+O(Se)\}$. For volume and charge compensation of the isoelectronic acceptor OSe, the incorporation of Cu ensures the formation of a stable complex $\{Cu_{Zn}^{++}-Cu^+O(Se)\}$ called an associative acceptor centre, *i.e.*, it is assumed that Cu can be in two charge states in the sample under study. As also known, the yellow–green luminescence is associated with $Cu^{++}(3d^9)$ ions, and the red one is associated with $Cu^+(3d^{10})$.

The change in the concentration of copper ions as a function of temperature in the polycrystalline CVD ZnSe sample under study is very important for investigating the intensity of the observed luminescence in the blue–green and red regions of the spectrum. Therefore, in this paper, we want to study the temperature behaviour of the EPR spectrum, since $Cu^{++}(3d^9)$ ions have unpaired electrons, *i.e.*, must have paramagnetic properties.

2. METHODS AND EXPERIMENTS

Polycrystalline ZnSe samples with the thicknesses of 3 mm were obtained with a chemical-vapour deposition method (CVD). In the CVD method, the crystal growth from the vapour phase occurs at a lower temperature compared to the melting technology, which helps to reduce the concentration of bulk defects, and reduces the contamination of the growing crystal with the ampoule material. Concentration of background impurities for the polycrystalline CVD ZnSe sample under study was determined by two methods: atomic emission spectroscopy and laser mass spectrometry. The total impurity content is of $< 10^{16}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($\cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ of Cu). Oxygen concentration is controlled by chemical gas chromatographic analysis and is of $\cong 10^{18}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

In the given paper, the study of the EPR spectra of polycrystal-

line CVD ZnSe in the temperature range of 108–300 K was carried out with an Elexsys 580 spectrometer (manufactured by Bruker), operating at a frequency of 9.4348 GHz (x-band) with a magnetic field modulation frequency of 100 kHz. The sensitivity of the device is of $1.2 \cdot 10^9$ spin/g. The first derivative of the EPR absorption line was recorded in the temperature range of 108–300 K. The number of paramagnetic electrons was calculated from a comparison of the EPR spectra of the test and reference samples ($T = 300$ K) and has a value of the order of $\cong 3 \cdot 10^{17}$.

The diffraction pattern of the CVD ZnSe sample was taken using a Miniflex 600 x-ray diffractometer (XRD). To study the morphology and microcomposition of the sample surface, a Japanese-made scanning electron microscope JEOL JSM6610-LV was used.

3. X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS AND OPTICAL MICROSCOPY

The diffraction pattern of the ZnSe sample obtained by chemical vapour deposition is shown in Fig. 1. According to the results of x-ray phase analysis of the studied sample, zinc selenide is polycrystalline, and analysis of the x-ray reflection intensity shows the presence of a predominant direction in the crystal, as well as the

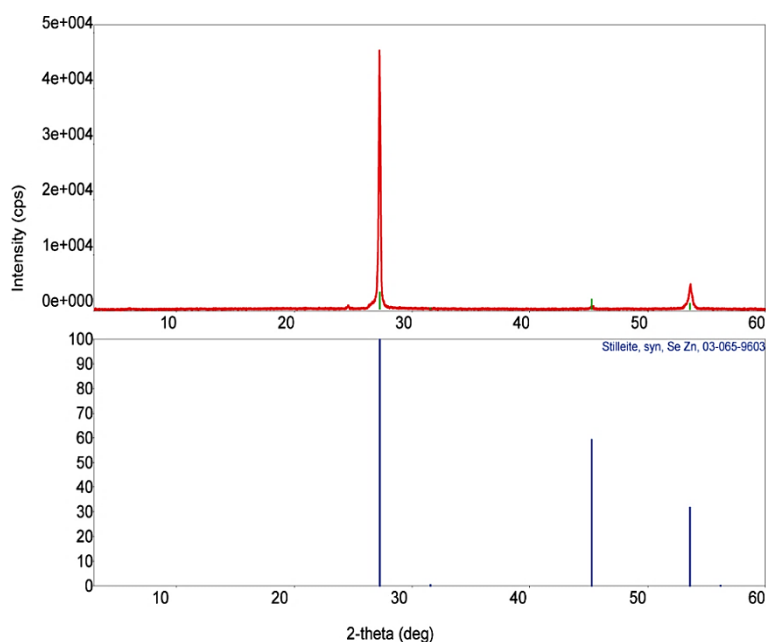


Fig. 1. X-ray diffraction in CVD ZnSe.

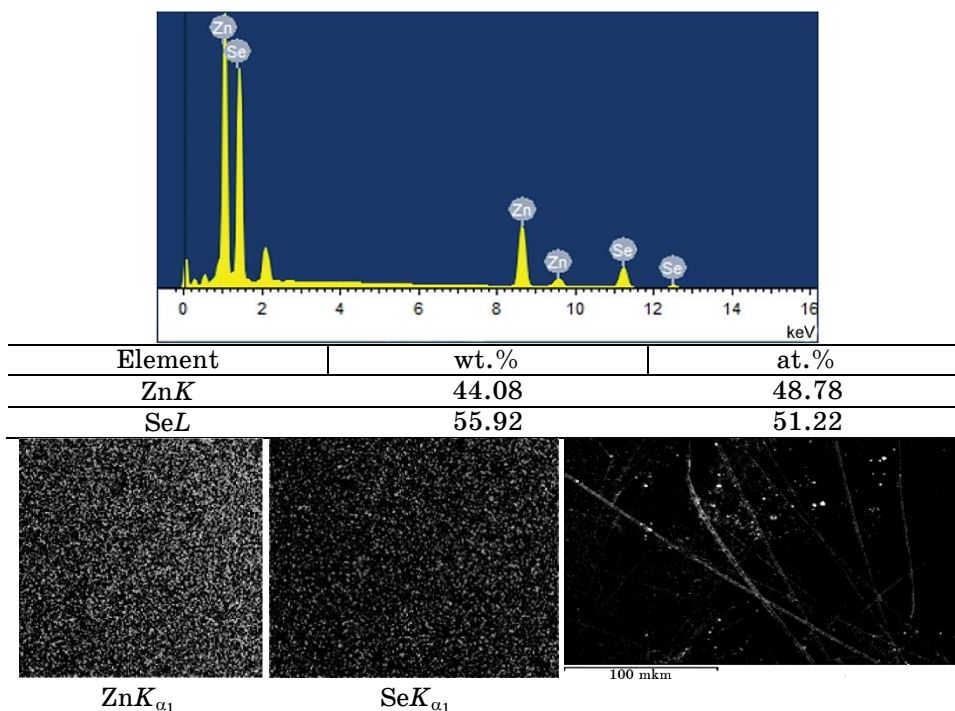


Fig. 2. X-ray microanalysis and micrographs of the CVD ZnSe crystal surface.

fact that the sample consists of single phase, *i.e.*, cubic phase with sphalerite structure (space group $F43m (T_d^2)$, face-centred cubic lattice), with lattice parameter $a_0 = 5.667 \text{ \AA}$. The data obtained correspond to the previously known results [12]. Quantitative x-ray microanalysis determines the phase composition and the distribution of chemical elements on the sample surface under study (Fig. 2).

Analysis of the obtained results shows the surface homogeneity, but with a change in stoichiometry within the ZnSe homogeneity region towards an excess of selenium (Fig. 2) [6].

4. EPR STUDIES: RESULTS AND DISCUSSIONS

The observed EPR spectra are characteristic of bivalent Jahn–Teller copper ions Cu^{++} (Fig. 3). This conclusion is made from the determination of the g -factors and the observation of hyperfine splitting due to the interaction with the copper own magnetic core.

The absorbed energy is proportional to the total number of unpaired electrons in the sample under study. The resonance linewidth ΔH was determined as the distance between the values of the mag-

netic field, at which the first derivative of the absorption line reaches its minimum and maximum values. The temperature dependence of the linewidth of the central component of the EPR spectrum is shown in Table.

As can be seen (Fig. 3) at room temperature ($T = 300$ K), the anisotropy of the g -tensor and the anisotropy of the A -tensor are absent, and the anisotropy is observed at $T = 140$ K. To estimate the anisotropy of the g -tensor and the anisotropy of the A -tensor (hyperfine interaction tensor), calculations were carried out in the package [13]. It is obtained that $g_{\parallel} = 2.5$, $g_{\perp} = 2.12$ and $A_{\parallel} = 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} \leq 0.005 \text{ cm}^{-1}$ and, with decreasing temperature to 108 K, the anisotropy of the g -tensor does not change. The calculated EPR spectrum at $T = 140$ K is shown in Fig. 3 by a dotted line. $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$,

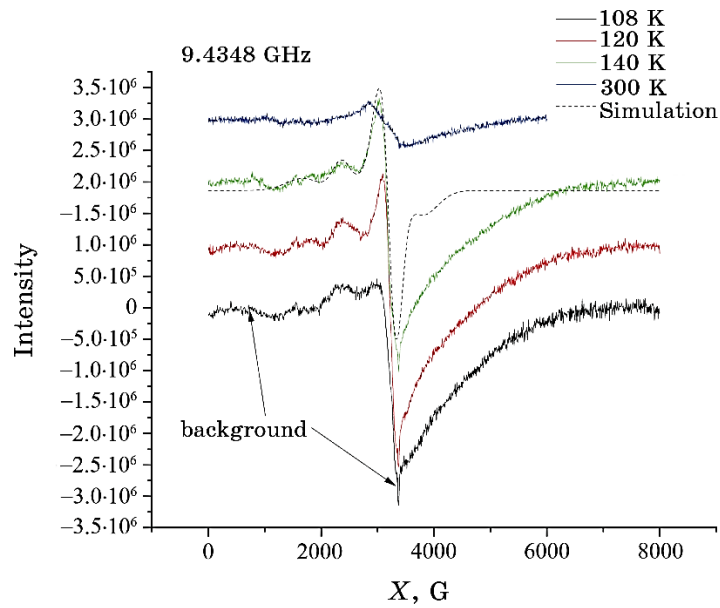


Fig. 3. Temperature dependence of the EPR spectrum of polycrystalline ZnSe.

TABLE. Temperature dependence of the linewidth ΔH of the central component of the EPR spectrum.

Temperature, K	Linewidth, G
300	560
140	350
120	290
108	390

where $g_e = 2.0023$ is g -factor for free electron. Consequently, from the values of g and the shape of the EPR spectra, it can be concluded that the ground state of Cu^{++} ions is the $d_{x^2-y^2}$ orbital, and Cu^{++} ions are located in tetragonally distorted octahedral positions [14, 15]. The ratio $(g_{\parallel} - g_e)/(g_{\perp} - g_e)$, which determines the position of the unpaired electron of the Cu^{++} ion, also confirms that the ground state for Cu^{++} ions is $d_{x^2-y^2}$ (state $2B1g$) [15, 16].

It can be suggested that, as a result of the interaction of Cu ions with oxygen ligands, an oxygen octahedron is formed, which is elongated in a distorted tetragonal order with elongation per molecule in the direction of the Z -axis. The ratio $g_{\parallel}/A_{\parallel}$ determines the degree of this distortion [16]. In our case, the ratio $g_{\parallel}/A_{\parallel}$ is equal to $\cong 30$ and is quite small compared to 200. Usually, large values of $g_{\parallel}/A_{\parallel}$ are due to the tetragonal distortion caused by the introduction of a ligand with a weaker crystal field [16]. Therefore, it can be asserted that, in our case, the Jahn–Teller tetragonal distortions are caused by the introduction of a ligand with a stronger crystal field. It is known that the electronic configuration of the Cu^{++} ion in an octahedral environment with Jahn–Teller tetragonal distortion can be an extended or compressed octahedron, where the ground state of the Cu^{++} ions in compressed octahedral sites is the d_{z^2} orbital. Since there is only one electron in the $d_{x^2-y^2}$ orbital, the Cu^{++} -ligand bond is stronger due to these electrons than due to d_{z^2} electrons. This change reduces the total energy, since the energy of two electrons in the d_{z^2} orbital decreases, and the energy of one electron in the $d_{x^2-y^2}$ orbital increases. On the other hand, in elongated tetragonally distorted octahedral sites, four ligands in the xy -plane are bonded to the Cu^{++} ion more strongly than two ligands located along the z -axis and, depending on this one, the degree of distortion in Cu^{++} complexes is different.

From the temperature dependence of the EPR spectra, a decrease in the line width in the EPR spectrum from 300 K to 120 K is observed. It is known that the width of the EPR spectrum depends on the interaction of the magnetic moment of an electron with the magnetic moments of the surrounding nuclei (lattice) and electrons [17] and usually decreases with decreasing temperature, which is associated with a decrease in the spin relaxation rate. At temperatures below 120 K, broadening of the EPR lines is observed (Fig. 3). This broadening can be attributed with the transition processes of the bivalent copper ion (Cu^{++}) to the monovalent state (Cu^+), *i.e.*, a magnetic phase transition occurs.

Magnetic phase transitions for copper ions at $T < 130$ K are observed not only in ZnSe and even earlier were observed in copper-carbon compounds [18], and, in this case, the width of magnetic phase transitions for copper ions is estimated to be $\Delta T = 30$ K.

We suppose that in our case at least two types of centres are also

formed, which are due to different charges and, accordingly, non-magnetic states of copper in the $3d^{10}$ (Cu^+) configuration and magnetic states in $3d^9$ (Cu^{++}). The modification of copper states occurs with the direct participation of oxygen, *i.e.*, with the help of oxygen bridges forming the Cu^{++} magnetic state.

For volume and charge compensation of the isoelectronic acceptor O(Se), the incorporation of copper in the form of $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++}-\text{Cu}^+$, where Cu^{++} ($3d^9$) ions replace zinc at lattice sites and Cu^+ ($3d^{10}$) at interstices, ensures the formation of a stable complex $\{\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++}-\text{Cu}^+\text{O}(\text{Se})\}$, called an associative acceptor centre.

The bond of copper ions Cu^{++} ($3d^9$) with oxygen is ionic, but, with Cu^+ ($3d^{10}$), it is covalent. Up to a temperature of 130 K, the ionic bond predominates, and, at $T < 130$ K, the covalent bond of the copper ion with the surrounding oxygen atoms is significant, *i.e.*, as the distance between Cu and oxygen decreases, the covalence increases [18–20]. Thus, copper in the CVD ZnSe sample can be in the region of transition from ionic to covalent bonds; this is also indicated by the large value of the HFS constant $A_{\parallel} = 0.08 \text{ cm}^{-1}$.

The formation of two charge states of copper (Cu^{++} , Cu^+) in polycrystalline CVD ZnSe depending on the temperature and the action of a different type of excitation source are necessary for a more detailed study of luminescence processes in the yellow–green and red regions of the spectrum, in which the observation of such processes in the spectra is directly related to presence of copper and oxygen.

5. CONCLUSIONS

Based on g -values and the shape of the EPR spectra, it was concluded that the ground state of the Cu^{++} ions is the $d_{x^2-y^2}$ orbital, while the Cu^{++} ions are located in tetragonally distorted octahedral positions. This position of the Cu^{++} ion is retained when the temperature is lowered to 120 K. However, at temperatures below 120 K, due to the magnetic phase transition, the bivalent copper ion (Cu^{++}) passes into the univalent nonmagnetic state (Cu^+).

The results of this work can be used for a more detailed study of luminescence processes in the yellow–green and red regions of the spectrum, in which the observation of such spectra in $A_{\text{II}}B_{\text{VI}}$ compounds is directly related to the presence of copper and oxygen in the composition.

REFERENCES

1. V. I. Gavrilenko, A. M. Grekhov, D. V. Korbutyak, and V. G. Litovchenko, *Opticheskie Svoistva Poluprovodnikov: Spravochnik* [Optical Properties of

- Semiconductors: Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
2. W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, I. Miotkowski, M. J. Seong, H. Alawadhi, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 1552 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1552>
 3. K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J. W. Beeman, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, and P. Becla, *Phys. Rev. Lett.*, **91**: 246403 (2003); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.24640>
 4. N. K. Morozova, *New in the Optics II(VI)O Compounds* (Riga, Latvia: LAP LAMBERT Academic Publishing: 2021).
 5. N. K. Morozova and I. I. Abbasov, *Fiz. Tekhn. Poluprovod.*, **56**, No. 5: 463 (2022); [doi:10.21883/FTP.2022.05.52350.9793](https://doi.org/10.21883/FTP.2022.05.52350.9793)
 6. I. Abbasov, M. Musayev, J. Huseynov, E. Gavrishuk, S. Asadullayeva, A. Rajabli, and D. Askerov, *Int. J. Mod. Phys. B*, **36**, No. 02: 2250018 (2022); <https://doi.org/10.1142/S0217979222500187>
 7. I. Abbasov, M. Musayev, J. Huseynov, M. Kostyrko, S. Babayev, G. Eyyubov, and S. Aliyeva, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **21**, No. 2: 103 (2020); [doi:10.3116/16091833/21/2/103/2020](https://doi.org/10.3116/16091833/21/2/103/2020)
 8. I. Abbasov, M. Musayev, J. Huseynov, M. Kostyrko, G. Eyyubov, and D. Askerov, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **21**, No. 3: 159 (2020); [doi:10.3116/16091833/21/3/159/2020](https://doi.org/10.3116/16091833/21/3/159/2020)
 9. B. L. Abrams and P. H. Holloway, *Chem. Rev.*, **104**, No. 12: 5783 (2004); <https://doi.org/10.1021/cr020351r>
 10. J. A. Garcia, A. Remyn, A. Zubiaga, V. Mucoz-Sanjose, and C. Martinez-Tomas, *phys. stat. sol. (a)*, **194**, No. 1: 338 (2002); [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200211\)194:1<338::AID-PSSA338>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200211)194:1<338::AID-PSSA338>3.0.CO;2-D)
 11. G. N. Ivanova, V. A. Kasiyan, D. D. Nedeoglo, and S. V. Oprya, *Semiconductors*, **32**, No. 2: 154 (1998); <https://doi.org/10.1134/1.1187337>
 12. D. D. Nedeoglo and A. V. Simashkevich, *Ehlektricheskie i Lyuminescentnyye Svoistva Selenida Tsinka* [Electric and Luminescent Properties of Zinc Selenide] (Kishinev: Shtiintsa: 1984) (in Russian).
 13. S. Stoll and A. Schweiger, *J Magn. Reson.*, **178**, No. 1: 42 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
 14. R. Ajay Kumar, M. V. V. K. Srinivas Prasad, G. Kiran Kumar, M. Venkateswarlu, and Ch. Rajesh, *Phys. Scr.*, **94**: 115806 (2019); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab242a>
 15. B. Sumalatha, I. Omkaram, T. Rajavardhana Rao, and Ch. Linga Raju, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, Nos. 16–17: 3143 (2011); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.005>
 16. P. Geetha, K. Parthipan, P. Sathya, and S. Balaji, *Asian J. Chem.*, **25**, No. 9: 4791 (2013); [doi:10.14233/ajchem.2013.14104](https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14104)
 17. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions* (Oxford, England: Oxford University Press: 1970).
 18. B. P. Popov, *Fiz. Tekhn. Poluprovod.*, **39**, No. 4: 479 (2005) (in Russian).
 19. M. Purnima, Avula Edukondalu, K. Siva Kumar, and Syed Rahman, *Mat. Res.*, **20**, No. 1: 46 (2017); <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0042>
 20. Rajesh Kumar Sharma and V. Ilamathi, *Asian J. Chem.*, **30**, No. 4: 841 (2018); [doi:10.14233/ajchem.2018.21081](https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21081)

PACS numbers: 42.70.Ln, 61.43.Dq, 68.35.bm, 72.40.+w, 73.50.Pz, 78.20.Nv, 82.35.Cd

Особливості процесу фотогенерації носіїв заряду в аморфних молекулярних напівпровідниках

М. А. Заболотний¹, Л. І. Асламова¹, Є. М. Бобошко^{2,4},
А. А. Колесніченко², Д. С. Леонов², Р. В. Литвин^{2,3},
А. Ю. Сезоненко², М. М. Ямшинський^{2,4}, М. Ю. Барабаш^{2,4}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01033 Київ, Україна

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

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

⁴Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
вул. Політехнічна, 35, корпус 9,
03056 Київ, Україна

В роботі вивчено тривалість і радіус термалізації носіїв заряду за фотогенерації їх в аморфних молекулярних напівпровідниках (АМН). В експериментах для мірянь спектральної чутливості використовували зразки у вигляді тонких шарів карбазолвмісних матеріалів, одержаних за допомогою поливу толуолових розчинів. Запропоновано феноменологічний модель процесу термалізації, яка ґрунтується на припущенні ньютонівського характеру залежності швидкості енергетичних втрат нерівноважним електроном. В рамках моделю встановлено залежності тривалості термалізації від частоти збуджувального світла, температури АМН і параметрів, що визначають швидкість і діапазон енергій. Показано, що в системі реалізуються втрати надлишкової енергії нерівноважним носієм електричного заряду. Продемонстровано співставлення їх з експериментальними даними. Метою роботи є експериментальне дослідження процесу термалізації карбазолвмісних АМН, що знаходяться в зовнішньому електричному полі під час фотозбудження їх, і розробка релевантного моделю процесу термалізації носіїв заряду.

The duration and radius of charge-carriers' thermalization during the

photogeneration of them in amorphous molecular semiconductors (AMS) are studied in present work. The samples in the form of thin layers of carbazole-containing materials obtained by pouring toluene solutions are used in the experiments of spectral-sensitivity measurements. A phenomenological model for the thermalization process based on the assumption of the Newtonian nature of the energy-loss rate dependence for non-equilibrium electron is proposed. Within the model, the dependences of the thermalization duration on the frequency of the exciting light, the AMS temperature and the parameters determining the speed and range of energies are established. As shown, the excess energy losses are realized in the system by an unbalanced electric-charge carrier. Comparison of them with experimental data is demonstrated. The aim of the work is both the experimental study of the thermalization process of carbazole-containing AMS located in an external electric field during photoexcitation of them and the development of a relevant model for charge-carriers' thermalization process.

Ключові слова: аморфні молекулярні напівпровідники, фоточутливість, радіус і час термалізації, напруженість електричного поля, спектральна залежність.

Key words: amorphous molecular semiconductors, photosensitivity, radius and time of thermalization, electric-field strength, spectral dependence.

(Отримано 15 лютого 2023 р.; остаточний варіант — 31 березня 2023 р.)

1. ВСТУП

Аморфні молекулярні напівпровідники (АМН) на основі спряжених полімерів з сенсibilізувальними домішками широко використовуються в оптоелектроніці, інформаційних і мікроелектронних системах, фоточутливих елементах сонячних батарей [1, 2]. Характерною особливістю більшості АМН є їхня істотна фоточутливість у видимій та інфрачервоній областях спектру, можливість керування реологічними, фотофізичними й електрофізичними характеристиками середовищ на їхній основі за допомогою вибору допувальних нанодомішок. Причиною цього є те, що молекули сенсibilізатора діють не лише як центри вбирання світла, але також як центри (або їхні складові) фотогенерації носіїв заряду. Вивченими та широко використовуваними є АМН на основі полі-*N*-вінілкарбазола (ПВК), полі-*N*-епоксипропілкарбазола (ПЕПК), поліантрацелінгліциділового ефіру (ПАГЕ), полі-*N*-гліциділкарбазола (ПГК), карбазольмісного поліорганосилоксану (КСПО). Фоточутливість цих АМН зумовлено наявністю в них карбазолових ядер, що мають велику замкнену спряжену π -електронну систему, регулярністю їхньої структури та густиною пакування. Відомо [3, 4], що у ряді структур ПВК (ПЕПК)–ПГК–

КСПО реалізується поступове збільшення віддалі між карбазоловими ядрами за рахунок збільшення кількості атомів у ланках основного полімерного ланцюга, якими з'єднуються сусідні мономерні ланки. Збільшення віддалі між карбазоловими ядрами в полімерному ланцюзі приводить до зростання його гнучкості й одночасно до поліпшення умов щодо утворення комплексів із переносом заряду (КПЗ). В АМН, утворених на основі ПГК і ПАГЕ, структура ланцюга залишається практично незмінною, а змінюється лише вигляд донорного включення.

Останнім часом використовується у прикладних застосуваннях [1, 2] можливість керування оптичними характеристиками допованих АМН за допомогою зовнішнього електромагнетного, електричного та магнетного полів. Фізичною основою цього є те, що розподіли електронної густини основного та збуджених станів полімерних молекул, сенсibilізованих допантами, є різними. Це приводить до різних сил взаємодії утворених комплексів із зовнішнім електричним полем, що зумовлює можливість реалізації класичного чи то динамічного Штаркового ефекту.

Фоточутливість таких АМН зумовлено наявністю в них карбазолових ядер, що мають велику замкнену спряжену π -електронну систему, регулярністю їхньої структури та густиною пакування. У низці структур на основі ПВК, ПЕПК, ПАГЕ, ПГК та КСПО в якості сенсibilізаторів сполук 2,4,7-тринітро- (ТНФ) і 2,4,5,7-тетранітрофлюоренону (ТЕНФ), кислоти 2,4,7-тринітро-9-дицианометилфлюорен-4-карбоксиліку (КТНФДЦМК), тетраціаноквінодиметану (ТЦНК), андециліка ефіру кислоти 2,7-динітро (АЕКДДМФК), як відомо [3, 4], реалізується поступове збільшення віддалі між карбазоловими ядрами за рахунок збільшення кількості атомів у ланках основного полімерного ланцюга, якими з'єднуються сусідні мономерні ланки.

Відомо, що для цього типу АМН процес фотогенерації складається з декількох етапів, із яких можна виділити два головних. Перший триває близько 10^{-11} – 10^{-12} с [3–5]. Упродовж цього етапу після вбирання кванта світла формується нейтральний екситоноподібний стан, який завдяки автоіонізації переходить у йон, тобто у «гарячу» пару носіїв заряду. Утворена гаряча пара втрачає надлишкову енергію завдяки непружній взаємодії із сусідніми атомами та протягом часу термалізації t_t розділяється на довжину термалізації r_t . Процес термалізації можна вважати завершеним [5, 6], коли надлишкова енергія нерівноважної пари носіїв заряду зменшується до такого значення ΔW , що взаємодія із оточенням стає пружньою. Термалізація приводить до переходу рухомого носія заряду від фотогенерувального центру до молекули карбазолу АМН, що у свою чергу приводить до формування пари електрон–дірка, яка перебуває в тепловій рівновазі із на-

вколишнім середовищем. Потім розпочинається другий етап, під час якого реалізується дисоціація пари електрон–дірка в процесі дифузійно-дрейфового руху в електричному полі. Така багатоступеневість процесу фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН створює значні труднощі під час його експериментального дослідження, оскільки виміряти можливо тільки результат реалізації всіх етапів.

Додаткову складність аналізу процесу термалізації зумовлює відсутність адекватного моделю другого, рівноважного етапу процесу фотогенерації. Так, немає пояснення природи ефективної температури [4, 5], яка істотно впливає на інтенсивність впливу електричного поля на квантовий вихід фотогенерації носіїв електричного заряду. Запропоноване раніше [5, 6] пояснення природи ефективної температури проявом тунельних переходів близького електрону під час перебігу процесу фотогенерації пропонувало тлумачення не значення ефективної температури, а достатньо широкого діапазону «ефективних температур». Врахування ширини діапазону, визначеного для комплексів з перенесенням заряду ПВК (ПЕПК) із домішками сполук ТНФ, ТЕНФ, приводило до неоднозначності аналізу польової залежності квантового виходу фотогенерації носіїв електричного заряду у зазначених комплексах. Відмітимо, що процес близький за перебігом термалізації має місце у водних середовищах за генерації бабстонів [7, 8].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вільні носії електричного заряду в АМН утворюються після проходження ланцюга окремих елементарних процесів, кожний з яких впливає на закономірності процесу фотогенерації. Для вивчення процесу фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН особливий інтерес представляє залежність квантового виходу фотогенерації від довжини хвилі збуджувального світла. Це пояснюється тим, що така залежність в основному задається термалізацією, а не всією сукупністю процесів, які визначають процес фотогенерації.

Залежність квантового виходу фотогенерації η в антрацені та пентацені, а також в карбазольмісних сполуках досліджувалася в роботах [9]. Показано, що квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду зростає зі збільшенням частоти вбираного світла. Через вивчення фотопроектів у пентацені та використання Онсагерового моделю для опису механізму дисоціації електронно-діркової пари [2] було виявлено зростання довжини термалізації носіїв заряду зі збільшенням частоти збуджувального світла. В роботі [9] було показано, що в полімерних напівпровідниках в околі границі власного вбирання світла спектральна залежність квантового ви-

ходу фотогенерації носіїв заряду може бути описана наближеним співвідношенням:

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

де C — деяка функція температури та напруженості електричного поля, E_G^{ad} — ширина адіабатичної енергетичної щілини. Відмітимо, що задовільного моделю, який би обґрунтовував вираз (1), тоді не було.

У роботі були проведені додаткові дослідження залежності квантового виходу фотогенерації носіїв $\eta(\lambda)$ для більш широкого ряду АМН. В цих дослідженнях використовували зразки товщиною у 1,4–1,5 мкм, одержані на скляній основі із електропровідним підшаром SnO_2 за допомогою поливу із толуольного розчину стандартним методом [4]. Поверхня зразка в коронному розряді була заряджена позитивними йонами. Спектральну чутливість S_λ визначали по 20%-спаду потенціалу вільної поверхні АМН під дією випромінення інтенсивністю у 0,1 мВт/см². Результати експериментів ілюструють дані, наведені у таблиці.

В таблиці наведено дані по дослідженню спектральних залежностей чутливості S_λ , коефіцієнта вбирання зразка $k(\lambda)$, квантового виходу фотогенерації носіїв $\eta(\lambda)$ та енергії спорідненості до електрону. Згідно з наведеними в таблиці результатами залежність квантового виходу фотогенерації від λ (або енергії кванту світла W_ϕ) посилюється зі зменшенням енергії спорідненості до електрону сенсibilізатора. Такий характер залежності $\eta(\lambda)$ можна якісно зрозуміти, враховуючи, що початкову енергію гарячого електрона W_e (із нехтуванням внеску поляризаційних ефектів) можна оцінити як $W_\phi - I_d + E_A + U$. (Тут U — потенціальна енергія гарячого електрона.) У цьому випадку відносна зміна $\Delta W_e/W_e$ зі зміною W_ϕ визначається відношенням $\Delta W_\phi/(W_\phi - I_d + E_A + U)$, величина якого зростає зі зменшенням E_A .

2. ТЕОРЕТИЧНИЙ МОДЕЛЬ

В даній роботі запропоновано феноменологічний модель процесу термалізації «гарячих» носіїв заряду, який уможливорює описати залежність характеристик цього процесу від довжини хвилі збуджувального світла, температури середовища, параметра, що визначається структурою фононного спектру, та напруженості зовнішнього електричного поля. Модель заснований на припущенні, що надлишок енергії «гарячого» нерівноважного носія заряду, який рухається у зовнішньому електричному полі, зменшується завдяки переходу її до сусідніх молекул із швидкістю переходу, що залежить від різниці температур «гарячих» електронів і ото-

чення.

Передбачається [5], що процес термалізації припиняється, коли енергія «гарячих» носіїв заряду зменшується до величини,

ТАБЛИЦЯ. Спектральна чутливість, коефіцієнт вбирання та квантовий вихід фотогенерації носіїв електричного заряду в АМН за двох довжинах хвиль випромінення. Величина I_d — потенціал йонізації АМН; E_a — енергія споріднености до електрона сенсibilізатора.¹

ФП	Сенсibilізатор	Кількість сенсibilізатора		$S_{\text{дв/о}} = 0,2 \text{ м}^2/\text{Дж}$		$k(\lambda), \%$		Зміна η зі зменшенням λ від 700 до 550 нм	E_a
		ваг. %	$\lambda = 700 \text{ нм}$	$\lambda = 550 \text{ нм}$	$\lambda = 700 \text{ нм}$	$\lambda = 550 \text{ нм}$	$\frac{S_{550}}{S_{700}} : \frac{k(550)}{k(700)}$		
ПВК $I_d = 7,6 \text{ еВ}$	ТНФ ТЕНФ ТНФДЦМ	3,0	0,16	3,0	20	60	6 разів	2,05	
		5,0	1,2	8,0	40	75	3,4 рази	2,35	
		3,0	3,0	6,0	60	85	1,5 разу	2,60	
ПЕКК $I_d = 7,6 \text{ еВ}$	ТНФ ТЕНФ Ud-ДДФК ТЕНФДЦМ ТЦХДН	3,0	0,15	5,0	10	70	5,2 разів	2,05	
		5,0	1,3	7,0	46	78	3,4 рази	2,35	
		4,0	3,0	8,0	55	70	2,1 рази	2,45	
		3,0	3,5	7,0	60	80	1,6 разу	2,6	
		1,0	1,0	1,2	65	85	1 раз	2,7	
ПАГЕ $I_d = 7,4 \text{ еВ}$	ТНФ ТЕНФ ТНФДЦМ ТЦХДН	4,3	0,4	5,0	10	75	2 рази	2,05	
		4	1,0	5,2	60	80	4 рази	2,35	
		3,6	2,0	2,0	70	75	1 раз	2,60	
		1,0	0,8	0,8	50	70	0,9 разу	2,70	
ПГК $I_d = 7,1 \text{ еВ}$	ТНФ	4,0	1,1	2,3	27	31	2 рази	2,05	

коли їхня температура на малу величину ΔT перевищує температуру навколишнього середовища T_0 . Водночас припускається, що потенціальна енергія взаємодії «гарячої» частинки із оточенням в процесі термалізації не змінюється.

Дослідження процесу термалізації фотозбуджених носіїв електричних зарядів в АМН проводиться протягом тривалого часу [2, 4, 5]. Незважаючи на істотні результати, досягнуті в даному напрямі (визначення порядку величин часу та довжини термалізації, співвідношень між загальними властивостями фононних спектрів і t_τ й r_τ , зв'язок між t_τ та коефіцієнтом дифузії носіїв заряду тощо), закономірності процесу термалізації не є з'ясованими.

Насамперед, таке положення пояснюється тим, що процес є нерівноважним. Це приводить, наприклад до того, що носій заряду під час термалізації не можливо характеризувати такими рівноважними параметрами як коефіцієнт дифузії чи рухливість. Під час створення моделей термалізації з використанням квантово-механічних характеристик стикаємося з труднощами дослідження відповідних гамільтоніанів і неповнотою інформації про значення перерізів взаємодії.

Нами запропоновано феноменологічний модель процесу термалізації гарячих носіїв заряду, який уможливорює описати залежність характеристик цього процесу від довжини хвилі збуджувального світла та температури середовища. Допускається, що потенціальна енергія взаємодії гарячої частинки із оточенням у процесі термалізації не змінюється, а зовнішні поля відсутні або малі та тому не впливають на процес термалізації. За такого розгляду надлишкова енергія нерівноважного носія заряду визначається його кінетичною енергією або температурою. Таке співвідношення уможливорює визначити швидкість переміщення нерівноважного електрона $v(t)$:

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

тут k_B — це Больцманнова стала, m — ефективна маса нерівноважного носія заряду.

З використанням припущення, що рух носія заряду прямолінійний під час термалізації, довжина термалізації може бути визначена за допомогою співвідношення:

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

Процес втрати надлишкової енергії нерівноважним електроном визначається його взаємодією із фононами. Фононний спектр

задається структурою АМН і досліджений недостатньо. В таких випадках може бути виправданим використання феноменологічних моделей [8, 9], які уможливають пояснити залежності, що спостерігаються на експерименті, і одержати інформацію про мікропроцеси, що перебігають в АМН. Припустимо, що процес теплового переходу — ньютонівський, тобто коефіцієнт теплового переходу пропорційний різниці температур $T(t) - T_0$. Тоді температурна кінетика нерівноважного носія заряду визначається рівнянням (4) і початковою умовою:

$$\frac{dT(t)}{dt} + \kappa(T(t) - T_0) - \frac{2eF}{\sqrt{3k_B m}} \sqrt{T(t) - T_0} = 0, \quad (4)$$

де κ — параметер, що визначає швидкість втрати надлишкової енергії нерівноважним гарячим електроном, F — напруженість електричного поля, e — заряд електрона. Останній доданок в лівій частині рівняння (4) характеризує вплив зовнішнього поля на зміну кінетичної енергії нерівноважної частинки. В якості початкової умови використано вираз (5), згідно з яким $T(0)$ визначається енергією $\eta\omega$ увібраного кванта світла та роботою A , необхідною, щоб створити збуджений стан [5] (параметер A має залежати від значень I_d , E_A й енергій поляризаційних перебудов):

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

Використовуючи вирази (2), (5) і рівняння (4), одержимо вираз для $v(t)$:

$$v(t) = \frac{2\sqrt{2eF}}{\kappa m \sqrt{3k_B}} + \exp\left(-\frac{\kappa t}{2}\right) \left[\sqrt{\frac{3k_B (\hbar\omega - A)}{m}} - \frac{2\sqrt{2eF}}{\kappa m \sqrt{3k_B}} \right]. \quad (6)$$

Величина κ , звичайно, має залежати як від форми фононного спектру, так і від особливостей взаємодії нерівноважного електрона із молекулами зразка. Однак у подальшій аналізі оберемо її константою.

Використовуємо визначену раніше умову

$$T(t_r) = T_0 + \Delta T. \quad (7)$$

Згідно з (7) процес термалізації закінчується, коли енергія нерівноважного електрона сягає межі можливості реалізації тільки пружних процесів.

Використовуючи співвідношення (5) і (6), одержимо рівняння для t_r в наступному вигляді

$$\frac{2\sqrt{2}eF}{\kappa m\sqrt{3k_B}} + e^{-\frac{\kappa t_r}{2}} \left[\sqrt{\frac{2(\hbar\omega - A)}{3k_B}} - \frac{2eF}{\kappa\sqrt{3k_B m}} \right] - \sqrt{\frac{3k_B(T_0 + \Delta T)}{m}} = 0. \quad (8)$$

Величини часу та довжини термалізації згідно з (8) визначаються виразами:

$$t_r = \frac{2}{\kappa} \ln \left[\frac{3k_B \kappa \sqrt{\hbar\omega - A} - 2\sqrt{2}eF}{3k_B \kappa \sqrt{T_0 + \Delta T} - 2\sqrt{2}eF} \right], \quad (9)$$

$$r_r = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3\kappa^2 m \sqrt{k_B}}} \left[F e \kappa t_r + 3\kappa \sqrt{k_B^2 m (\hbar\omega - A)} - 2eF \right] \left(1 - e^{-\frac{\kappa t_r}{2}} \right). \quad (10)$$

Відмітимо, що експериментально встановлена та модельна залежності t_r (формули (1) і (10)) від енергії $\eta\omega$ (увібраного кванта світла) добре узгоджуються між собою.

З формул (9), (10) випливає, що для моделю (4) характерним є зростання t_r і r_r зі збільшенням енергії збуджувальних фотонів, зменшенням швидкості втрати надлишкової енергії нерівноважним гарячим електроном та збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля.

Згідно з представленням (9) величина t_r зростає із $\eta\omega$ (зі зменшенням λ); це добре узгоджується із одержаними даними, зведеними в таблиці, як і з тими, що наведено в [4, 5]. Зіставлення виразу (9) із експериментальними даними, одержаними [6] у дослідженні пентацену, наведено на рис., а, б. Адекватний збіг поведінки теоретичних і експериментальних кривих свідчить про коректність запропонованого моделю процесу термалізації. Відзначимо, що залежність $r_r(\lambda)$ добре узгоджується із результатами моделю, що припускає втрату надлишкової енергії нерівноважного носія заряду завдяки зіткненню із навколишніми молекулами [5]. З виразу (9) також випливає, що довжина термалізації зростає зі зменшенням температури навколишнього середовища, що спостерігалось експериментально в [5, 10].

Отже, запропоновано модель процесу термалізації носіїв заряду, який пояснює якісно спектральну і температурну залежності довжини термалізації та квантового виходу фотогенерації носіїв електричного заряду і визначає співвідношення між r_r й t_r , що перебуває в певній відповідності із експериментальними даними.

3. ВИСНОВКИ

Дослідження квантового виходу фотогенерації носіїв електричного заряду в ПВК, ПЕПК, ПАГЕ, ПГК, сенсibilізованих акцепто-

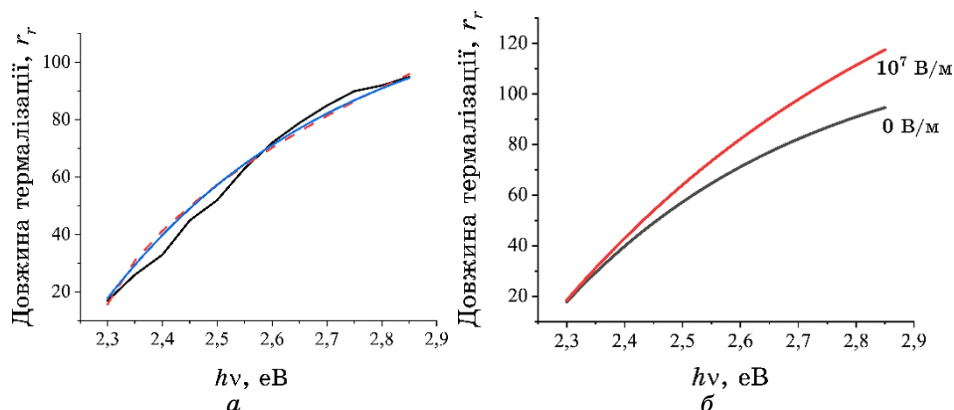


Рис. Залежності довжини термалізації в пентацені від енергії кванту збудження: (а) експериментальна (суцільна) та теоретична (розривна, суцільна синя); криві та спектральні залежності довжини термалізації нерівноважних електронів за різних значень напруженості електричного поля F (б).²

рами електронів ТНФ, ТЕНФ, КТНФДЦМК, АЕКДДМФК, ТЦНК, довели істотну залежність часу та радіуса термалізації від довжини хвилі збуджувального світла.

Запропоновано феноменологічний модель процесу термалізації носіїв заряду в АМН, в якому враховано вплив зовнішнього електричного поля. Положення моделю — надлишок енергії «гарячого» нерівноважного носія заряду, який рухається у зовнішньому електричному полі, зменшується завдяки переходу її до сусідніх молекул із швидкістю переходу, що залежить від різниці температур «гарячих» електронів та оточення. Процес термалізації є завершеним, коли надлишкова енергія нерівноважної пари носіїв заряду зменшується до такого значення, що взаємодія із оточенням стає пружним. Швидкість втрати надлишкової енергії гарячими носіями заряду пропорційна різниці температур нерівноважних носіїв заряду та навколишнього середовища.

В рамках цього моделю встановлено залежності довжини та часу термалізації від частоти збуджувального світла, температури АМН і параметрів, що визначають швидкість і діяпазон енергій, де реалізуються втрати надлишкової енергії нерівноважним носієм електричного заряду, та проведено зіставлення їх з експериментальними даними.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Canek Fuentes-Hernandez, *Photorefractive Organic Materials and Applica-*

- tions (Cham: Springer: 2016), pp. 65–127; https://doi.org/10.1007/978-3-319-29334-9_2
2. Anna Köhler and Heinz Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors* (Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2015); <https://doi.org/10.1002/9783527685172.ch1>
 3. V. Gulbinas, D. Hertel, A. Yartsev, and V. Sundström, *Physical Review B*, **76**: 235203-1 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235203>
 4. N. A. Davidenko and I. I. Davidenko, *Polymeric Composites for Information Technologies* (IPC ‘Taras Shevchenko National University of Kyiv’: 2016) (in Russian).
 5. Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotny, M. P. Kulish, V. M. Kharkyanen, O. P. Dmitrenko, and O. S. Kobus, *Physics and Chemistry of Solid State*, **10**, No. 2: 258 (2009); <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol10/anotu1002.htm#up2>
 6. Heinz Bässler and Anna Köhler, *Photogeneration of Charge Carriers in Solution-Processable Organic Semiconductors*, **259**: 308 (2019); <https://doi.org/10.1002/9783527813872.ch5>
 7. M. Grogan and Nicholas M. Schneider, *Nano Lett.*, **14**, No. 1: 359 (2014); [doi:10.1021/nl404169a](https://doi.org/10.1021/nl404169a)
 8. M. A. Zabolotnyy, L. I. Aslamova, G. I. Dovbeshko, O. P. Gnatyuk, V. B. Neimash, V. Yu. Povarchuk, V. E. Orel, D. L. Kolesnyk, L. M. Kirkilevska, and G. I. Solyanyk, *Nuclear Physics and Atomic Energy*, **23**: 131 (2022); <https://doi.org/10.15407/jnpae2022.02.131>
 9. M. V. Kuryk, E. A. Silinsh, and V. Chapek, *Ehlektronnyye Sostoyaniya Organicheskikh Molekulyarnykh Kristallov* (Riga: Zinatne: 1988) (in Russian).

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13, Volodymyrska Str.
UA-01601 Kyiv, Ukraine

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

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

⁴National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,
37, Beresteyskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ **TABLE.** Spectral sensitivity, absorption coefficient, and quantum yield of photogeneration of electric-charge carriers in AMS at two radiation wavelengths. The value of I_d is the ionization potential of AMS; E_a is the affinity energy for the electronic sensitizer.

² **Fig.** Dependences of the length of thermalization in pentacene on the energy of the excitation quantum: (a) experimental (solid) and theoretical (dashed, solid blue); curves and spectral dependences of the length of thermalization of non-equilibrium electrons at different values of the intensity of the eclectic field F (σ).

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.84.Lf, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 82.35.Np

Exploring the A.C. Electrical Characteristics of ZrC-Nanoparticles-Doped PVA/PEG Blend

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

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

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

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

Nanocomposites of PVA/PEG blend doped with ZrC nanoparticles (NPs) are fabricated by using casting process with various contents of PVA/PEG blend and ZrC NPs. The A.C. electrical properties of PVA/PEG/ZrC nanocomposites are investigated at frequencies from 100 Hz to 5 MHz. The experimental results show that the A.C. electrical properties (dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity) of PVA/PEG blend are increased with increase in the ZrC NPs' ratio. In addition, dielectric parameters of PVA/PEG/ZrC nanocomposites are changed with rise in the frequency from 100 Hz to 5 MHz.

Нанокомпози́ти суміші полівінілалкоголь/поліетиленгліколь (PVA/PEG), леґованої наночастинками (НЧ) ZrC, виготовляються за допомогою процесу лиття з різним вмістом суміші PVA/PEG і НЧ ZrC. Досліджено електричні властивості нанокомполітів PVA/PEG/ZrC на частотах від 100 Гц до 5 МГц. Результати експериментів показують, що електричні властивості за змінного струму (діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність змінного струму) суміші PVA/PEG збільшуються зі збільшенням пропорції НЧ ZrC. Крім того, змінюються діелектричні параметри нанокомполітів PVA/PEG/ZrC з підвищенням частоти від 100 Гц до 5 МГц.

Key words: ZrC, blend, nanocomposites, conductivity, dielectric parame-

ters.

Ключові слова: ZrC, суміш, наноккомпозити, провідність, діелектричні параметри.

(Received 18 July, 2022)

1. INTRODUCTION

In recent years, synthesis of novel materials having high dielectric constant (k), low dielectric loss for embedded microelectronic applications is in great and urgent demand. Polymer composites are active materials, which provide an ideal solution to combine the dielectric or electrical properties for the microelectronic applications. Moreover, these can be used in a wide range of low-cost dielectric applications. Strong efforts are being invested to find a suitable material with k of low-cost materials [1].

Polymer nanocomposites have been widely investigated not for their numerous applications, but to understand their physical properties. In light of these studies, it was observed that adding a small fraction of the nanoparticles to the polymer matrix develop considerable properties for several applications such as electromagnetic shielding, electrostatic dissipation, charge storage capacitor systems and microwave absorbers [2].

Combining organic polymers with inorganic nanomaterials opens new applications for the host polymer [3]. In recent years polymers have been a subject of considerable interest because of their physical and chemical properties. Polymers are widely used in insulation, electrical industries as well as in microelectronics. Different polymers films, *i.e.*, pure and doped with different additives is used in various medical, biological and technological applications. Among polymer PVA films (doped and undoped) have been the subjects of several investigators, because it has many applications in industry due its low cost and excellent durability. It is used in various applications including polymerization aid to make polyvinyl acetate dispersion for the preparation of glues, paper coating, paper adhesives, thickener, protective chemical resistant gloves, eye treatment, polymer in capsulated nanobeads and in food products [4].

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

can be shared within the resulting blend. Introducing metal oxide nanoparticles into polymers varies the physical and chemical properties of the resulting nanocomposite material. Of course, these properties depend on the type of the nanoparticles used and their preparation method [5]. The work aims to prepare of nanocomposites films of PVA/PEG blend doped with ZrC nanoparticles and studying their A.C. electrical properties.

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites films of PVA/PEG blend doped with ZrC nanoparticles were prepared by using casting method. The PVA/PEG blend was fabricated by dissolving of 1 gm of polymers in distilled water (30 ml) with ratio 81 wt.% PVA and 19 wt.% PEG. The ZrC NPs were added to the blend with concentrations of 1.5 wt.%, 3 wt.%, and 4.5 wt.%. The A.C. electrical properties of PVA/PEG/ZrC nanocomposites films were measured at frequency range 100 Hz– $5 \cdot 10^6$ Hz by LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ϵ') of PVA/PEG/ZrC nanocomposites was found by [6]:

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

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

Dielectric loss (ϵ'') of nanocomposites was calculated by [6]:

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

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity was determined by [7]:

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

The variations of dielectric constant and dielectric loss of PVA/PEG/ZrC nanocomposites with frequency and ZrC NPs' content are represented in Figs. 1–4. It was observed that, only at the lower frequency, the dielectric constant values are high that might be due to the existence of interfacial polarization. Interfacial polarization exists at the low frequencies only and diminishes as the frequency is increased. When the frequencies are higher, the polar molecular rotational motion of material may not quick enough to obtain equilibrium by means of an applied electric field. The higher

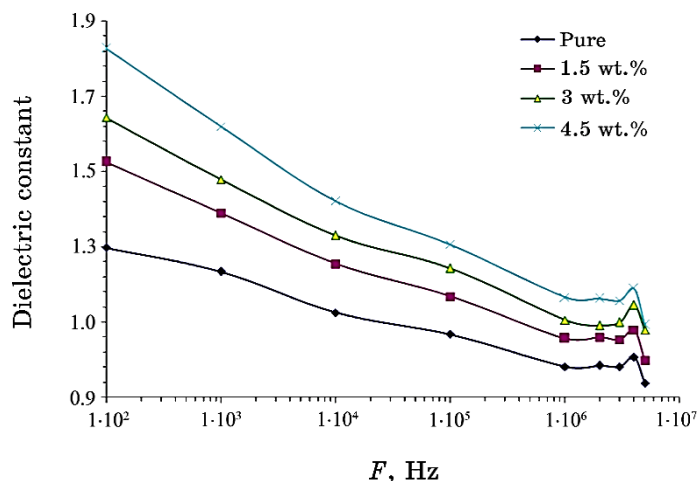


Fig. 1. Variation of dielectric constant of PVA/PEG/ZrC nanocomposites with frequency.

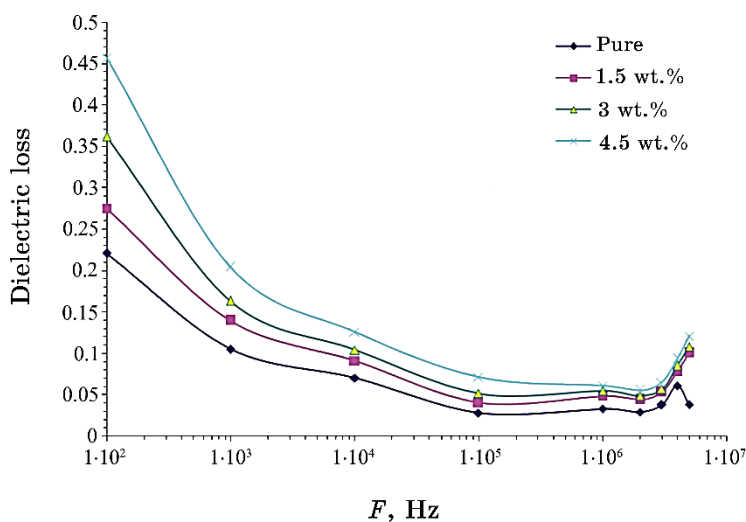


Fig. 2. Variation of dielectric loss of PVA/PEG/ZrC nanocomposites with frequency.

values of dielectric loss were noticed at lower frequencies that may be due to Maxwell–Wagner effect ensuing from immigration of charge carriers at the interface or sensitive mobile ionic impurities and polar radicals having dipole moments [8–12].

The behaviours of A.C. electrical conductivity of PVA/PEG/ZrC nanocomposites with frequency and ZrC NPs' content are shown in

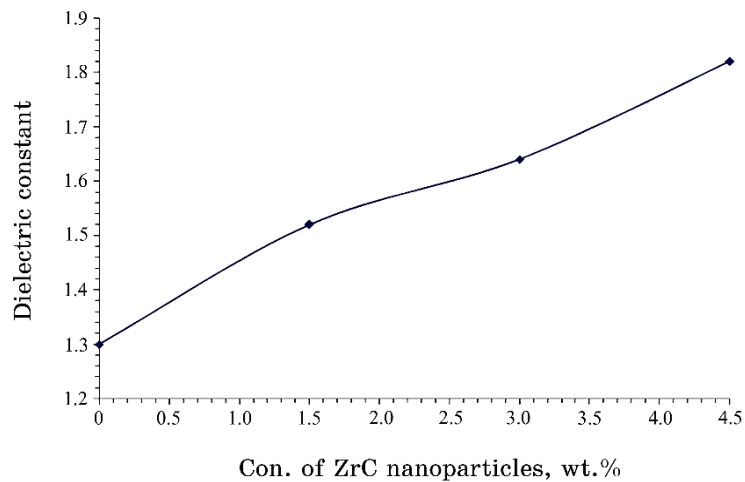


Fig. 3. Behaviour of dielectric constant of PVA/PEG blend with ZrC NPs' content.

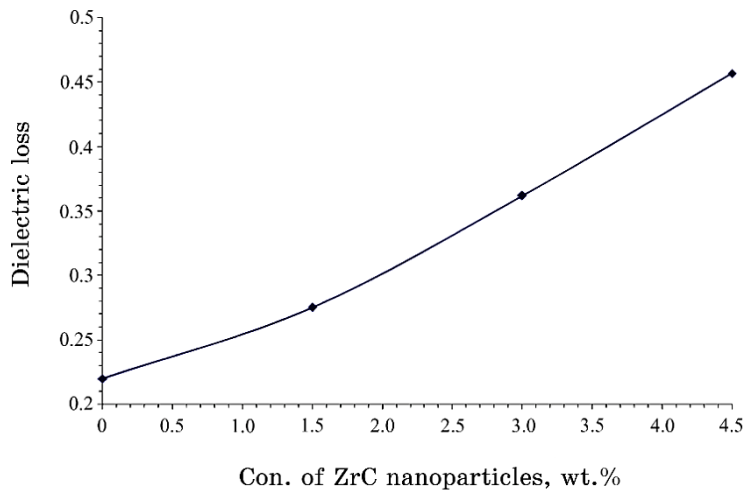


Fig. 4. Behaviour of dielectric loss of PVA/PEG blend with ZrC NPs' content.

Fig. 5 and Fig. 6, respectively. From these figures, the conductivity rises with the rise in the frequency. This indicates that there may be charge carriers, which can be transported by hopping through the defect sites along the polymer chain [13–16].

With increase in the ZrC NPs' content, the electrical conductivity of PVA/PEG blend increases that relates to form a network paths inside polymer matrix and increase in the charges carriers [17–21].

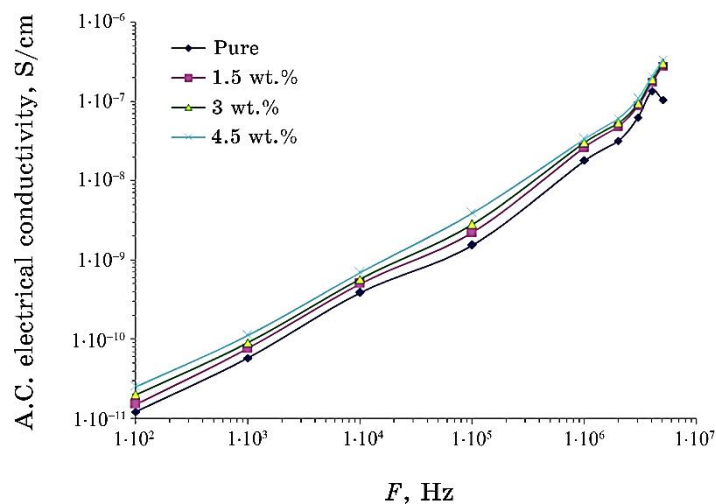


Fig. 5. Behaviour of A.C. electrical conductivity of PVA/PEG/ZrC nanocomposites with frequency.

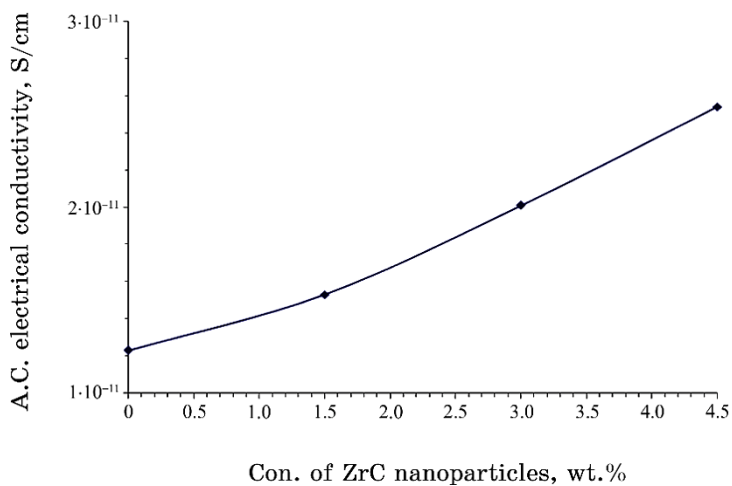


Fig. 6. Behaviour of A.C. electrical conductivity of PVA/PEG blend with ZrC NPs' content.

4. CONCLUSIONS

The PVA/PEG/ZrC nanocomposites films were fabricated by casting method. The dielectric properties of PVA/PEG/ZrC nanocomposites films are examined in the range of frequency from 100 Hz to 5 MHz. The experimental results showed that the dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA/PEG blend

are increased with the increase in ZrC NPs' ratio. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/PEG/ZrC nanocomposite films are decreased, while the A.C. electrical conductivity increases as the frequency increases.

REFERENCES

1. S. G. Rathod, R. F. Bhajantri, V. Ravindrachary, P. K. Pujari, and T. Sheela, *J. of Adv. Dielectrics*, **4**, No. 4: 1450033 (2014); [doi:10.1142/S2010135X14500337](https://doi.org/10.1142/S2010135X14500337)
2. T. A. Taha, A. Hassona, S. Elrabaie, and M. T. Attia, *J. of Asian Ceramic Societies*, **8**, Iss. 4: 1 (2020); [doi:10.1080/21870764.2020.1812839](https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1812839)
3. Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, and S. I. Ahmed, *Alexandria Engineering Journal*, **61**, No. 5: 3375 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.051>
4. V. P. Meshram and B. M. Suryavanshi, *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, Special Issue-1: 171 (2015).
5. A. A. Alhazime, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **30**: 4459 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01577-8>
6. 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)
7. H. M. Alhusaiki-Alghamdi, *Results in Physics*, **24**: 104125 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104125>
8. P. L. Reddy, K. Deshmukh, K. Chidambaram, M. M. Nazeer Ali, K. K. Sadasivuni, Y. Ravi Kumar, R. Lakshmpathy, and S. K. K. Pasha, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**: 4676 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00761-y>
9. 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)
10. 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)
11. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
12. 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)
13. S. M. Reda and Sheikha M. Al-Ghannam, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **2**: 75 (2012).
14. 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>
15. 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>
16. 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>
17. 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)
18. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic*

- and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
19. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
 20. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021);
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
 21. 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)

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.84.Lf, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.Dw

Investigating the A.C. Electrical Properties of PVA/PEG/CeO₂ Nanocomposites for Dielectric Applications

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

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

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

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

Films of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites are fabricated to be used in different electronic applications. The A.C. electrical properties of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites are studied. The dielectric properties are examined at frequencies from 100 Hz to 5 MHz. The experimental results indicate that the A.C. electrical properties of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites are enhanced with increase in the CeO₂ nanoparticles' content. The dielectric parameters are changed with rise in the frequency.

Плівки нанокompозитів PVA/PEG/CeO₂ (полівініловий спирт–поліетиленгліколь–наночастинки CeO₂) виготовляються для використання в різних електронних застосуваннях. Вивчено електричні властивості нанокompозитів PVA/PEG/CeO₂. Діелектричні властивості досліджуються на частотах від 100 Гц до 5 МГц. Експериментальні результати показують, що електричні властивості нанокompозитів PVA/PEG/CeO₂ підвищуються зі збільшенням вмісту наночастинок CeO₂. Параметри діелектрика змінюються з підвищенням частоти.

Key words: PVA/PEG, CeO₂ nanoparticles, nanocomposites, electrical properties, conductivity.

Ключові слова: полівініловий спирт/поліетиленгліколь, наночастинки CeO₂, нанокompозити, електричні властивості, провідність.

(Received 19 July, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymer composites are polymers containing modifiers that are utilized as passive and active layers in optoelectronic devices, such as solar cells, light-emitting diodes (LED), optical waveguides materials, and photochromic materials [1].

Polyvinyl alcohol (PVA) is a synthetic, non-toxic biocompatible, semi-crystalline polymer having good transparency, high dielectric strength, and fast charge transfer at electrode–electrolyte interface. Due to its excellent optical and physical properties, PVA is successfully used in a wide range of industrial field [2]. PVA being a hydrophilic–organic polymer has fascinated the interest of materials scientists due to its variety of applications in food packaging, humidity sensors, thin-film transistors, fuel cells, and so on [3]. Moreover, PVA has a carbon-chain backbone with hydroxyl group that is a source of hydrogen bonding to improve the development of polymer complexes.

Furthermore, polyethylene glycol (PEG) has significant features such as superb water solubility, being good protein adsorption resistance and low toxicity; therefore, it is used in several applications such as a coating material for biotechnical applications [4].

CeO₂ is one of the most attractive rare-earth metal oxides. It has several applications in the field of corrosion prevention, electrochemical cells, electromagnetic shielding, thermal coatings, optical and photoelectrical properties. Mostly, the rare-earth elements exist in trivalent state, but cerium exists in both trivalent (+3) state and tetravalent (+4) one. Because of its ability to alter oxidation state, it has the several applications such as catalytic converters and solid oxide fuel cells. In addition, CeO₂ has a great attention because of its unique features like nontoxicity, biocompatibility, oxygen storage capability, optical and thermal properties, which have significant applications in solar cells, gas sensors and biosensors [5].

This paper deals with preparation of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites for films to be employed in different electronic applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Films PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites were synthesized by using casting technique. The PVA/PEG blend was prepared with concentrations of 81 wt.% PVA and 19 wt.% PEG by dissolving of 1 gm of polymers in distilled water (30 ml). The CeO₂ nanoparticles (NPs)

were added to the polymer blend with contents of 1.5 wt.%, 3 wt.%, and 4.5 wt.%. The A.C. electrical properties of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites were measured within the frequency range 100 Hz–5·10⁶ Hz by LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ϵ') of nanocomposite films was calculated by [6]:

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

where C_p is matter capacitance, d is the thickness, A is the area (in cm²).

Dielectric loss (ϵ'') was determined by [6]:

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

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity was found by [7]:

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1–4 show the variations of dielectric constant and dielectric loss of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites with frequency and CeO₂ NPs' concentration, respectively.

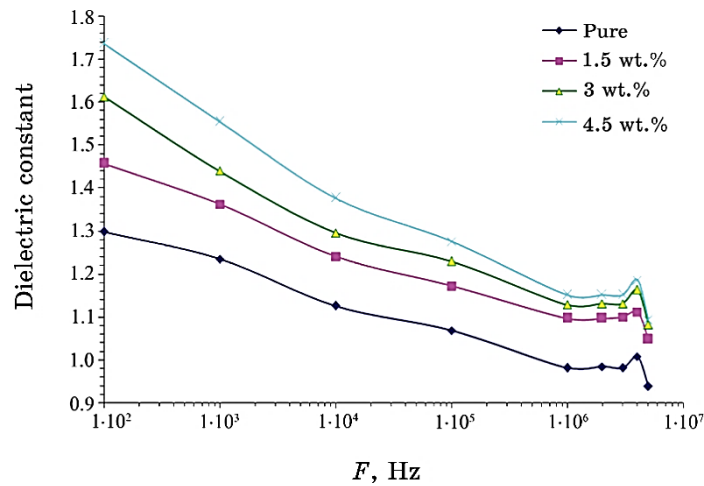


Fig. 1. Variation of dielectric constant of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites with frequency.

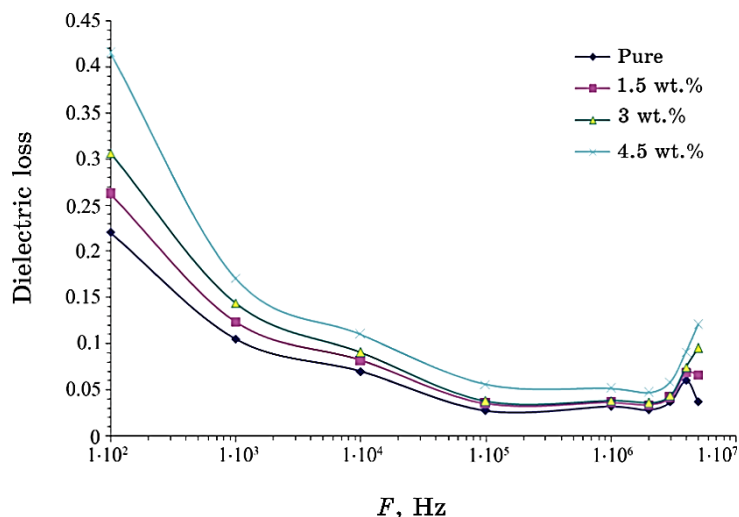


Fig. 2. Variation of dielectric loss of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites with frequency.

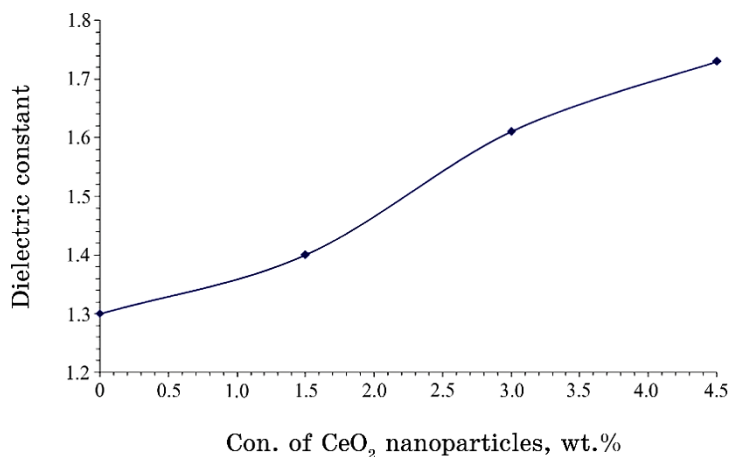


Fig. 3. Variation of dielectric constant of PVA/PEG blend with CeO₂ NPs' concentration.

The dielectric constant and dielectric loss are decreased with increase in the frequency. This is because the effect of space charge polarization has decreased. Because of the charge accumulated due to the polarization of the PVA/PEG/3 wt.% CeO₂ NPs' interfaces, more charges are generated, resulting in an increase in the number of charge carriers accumulated at the sample-electrode interface [8–14].

Figure 5 and Figure 6 represent the behaviour of A.C. electrical conductivity for PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites with frequency and CeO₂ NPs' concentration, respectively. The conductivity increases with increase in frequency as well as CeO₂ NPs' concentration. This increase is attributed to the formation of excess charge carriers developed in the polymer matrix [15–24].

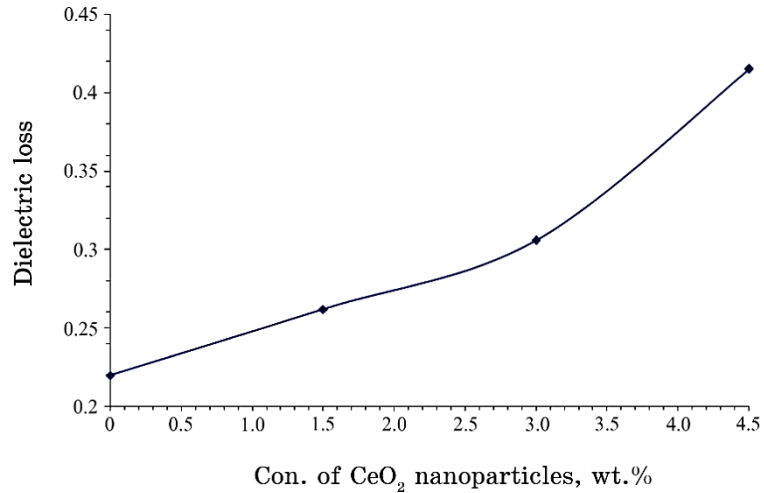


Fig. 4. Variation of dielectric loss of PVA/PEG blend with CeO₂ NPs' concentration.

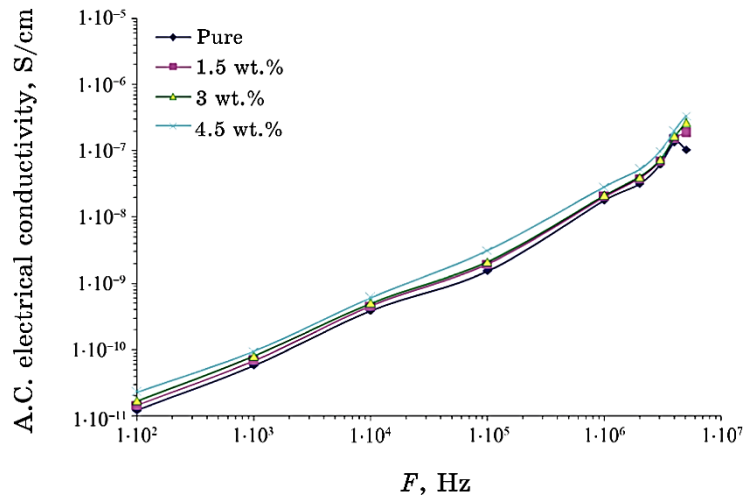


Fig. 5. Behaviour of A.C. electrical conductivity for PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites with frequency.

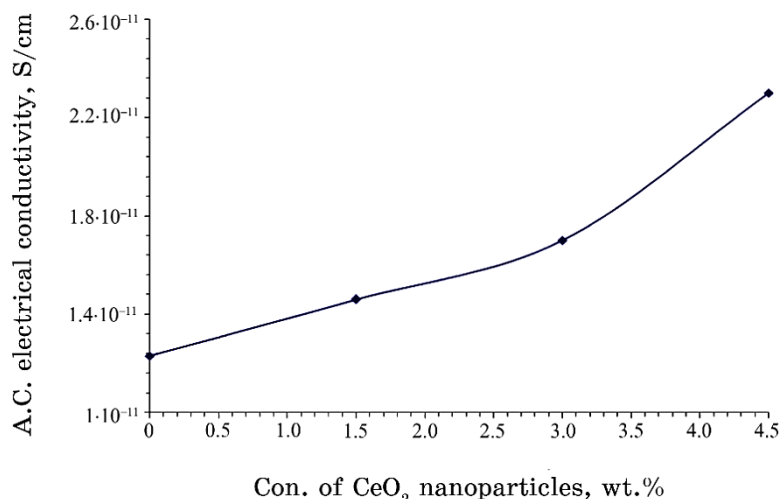


Fig. 6. Behaviour of A.C. electrical conductivity for PVA/PEG blend with CeO₂ NPs' concentration.

4. CONCLUSIONS

The current work includes studying the dielectric characteristics of PVA/PEG/CeO₂ nanocomposites to use for various electrical devices. The results indicated to enhance the dielectric properties of PVA/PEG with adding of the CeO₂ NPs' concentration. The dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity are changed with the increase in frequency.

REFERENCES

1. S. B. Aziz, E. M. A. Dannoun, D. A. Tahir, S. A. Hussien, R. T. Abdulwahid, M. M. Nofal, R. M. Abdullah, A. M. Hussein, and I. Brevik, *Materials*, **14**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14061570>
2. S. G. Rathod, R. F. Bhajantri, V. Ravindrachary, P. K. Pujari, and T. Sheela, *J. of Adv. Dielectrics*, **4**, No. 4: 1450033 (2014); [doi:10.1142/S2010135X14500337](https://doi.org/10.1142/S2010135X14500337)
3. P. Rani, M. B. Ahamed, and K. Deshmukh, *Mater. Res. Express*, **7**: 1 (2020); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9853>
4. Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, and S. I. Ahmed, *Alexandria Engineering Journal*, **61**, No. 5: 3375 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.051>
5. M. K. Mohanapriya, K. Deshmukh, M. B. Ahamed, K. Chidambaram, and S. K. K. Pasha, *Materials Today: Proceedings*, **3**: 1864 (2016).
6. E. Elbayoumy, N. A. El-Ghamaz, F. Sh. Mohamed, M. A. Diab, and T. Nakano, *Polymers*, **13**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13173005>
7. C. S. Rani and N. J. John, *Int. J. of Innovative Techno. and Exploring Eng.*,

- 8, Iss. 11: 1285 (2019).
8. L. H. Gaabour, *AIP Advances*, **11**: 1 (2021); doi:10.1063/5.0062445
 9. 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
 10. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 11. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
 12. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
 13. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3877>
 14. 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>
 15. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **62**, Spec. Iss. (Pt. 2): 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
 16. M. Bafna, N. Garg, and A. K. Gupta, *J. of Emerging Technologies and Innovative Research*, **5**, No. 1: 494 (2018).
 17. 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>
 18. 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>
 19. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 1: 71 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695
 20. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 611 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.10197.1669
 21. 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>
 22. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
 23. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
 24. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.15.Nc, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Sc, 82.35.Np

Design of PEO/NiO/In₂O₃ Structures and Tailoring the Optical and Electronic Characteristics for Electronic Devices

Huda Bukheet Hassan¹, Hayder M. Abduljalil², and Ahmed Hashim¹

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

²College of Science,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq

In present work, the new PEO/NiO/In₂O₃ structures are designed to be employed in various optical and electronic approaches. The structural, optical, and electronic characteristics of new PEO/NiO/In₂O₃ structures are studied. The effect of increasing the number of atoms on the geometrical, electrical, and spectral features of PEO/NiO/In₂O₃ structures is investigated using the Gaussian 0.9 software and Gaussian View 0.5, as well as density functional theory (SDD basis set) for the geometrical, electronic, and spectroscopic properties of PEO/NiO/In₂O₃ (with 85 atoms). Improved geometrical optimization is done for the geometrical features (bonds and angles). In addition to spectrum qualities, electronic properties include ionization potential, electron affinity, chemical hardness, chemical softness, electronegativity, total energy, energy gap, electrophilicity as well as the IR and UV-visible spectra. When the number of atoms in the investigated structure is increased, it has a direct effect on all of its attributes. Finally, acquired results for the new PEO/NiO/In₂O₃ structures show that they can be used in a variety of modern applications.

У цій роботі нові структури поліоксидетилен/NiO/In₂O₃ (ПОЕ/NiO/In₂O₃) створено для використання в різних оптичних та електронних підходах. Досліджено структурні, оптичні та електронні характеристики нових структур ПОЕ/NiO/In₂O₃. Досліджено вплив збільшення кількості атомів на геометричні, електричні та спектральні особливості структур ПОЕ/NiO/In₂O₃ за допомогою програмного забезпечення Gaussian 0.9 і Gaussian View 0.5, а також теорії функціоналу густини (з базисним набором SDD) для геометричних, електронних і спектроскопічних властивостей ПОЕ/NiO/In₂O₃ (з 85 атомами). Поліпшену геометричну оптимі-

зацію виконано для геометричних особливостей — зв'язків і кутів. Крім спектральних якостей, електронні властивості включають потенціал йонізації, спорідненість електронів, хемічну твердість, хемічну м'якість, електронегативність, повну енергію, енергетичну щільну, електрофільність, а також спектри в інфрачервоному діапазоні та у видимому й ультрафіолетовому діапазонах світла. Коли кількість атомів у досліджуваній структурі збільшується, це безпосередньо впливає на всі її ознаки. Одержані результати для структур ПОЕ/NiO/In₂O₃ показують, що вони можуть бути використані в різних сучасних застосуваннях.

Key words: poly(ethylene oxide), metal oxide, nanocomposites, optical properties, electronic devices.

Ключові слова: поліоксиетилен, оксид металів, нанокомпозити, оптичні властивості, електронні прилади.

(Received 5 October, 2022)

1. INTRODUCTION

Polymer nanocomposites (PNCs) may be defined as a mixture of two or more materials, where the matrix is a polymer and the dispersed phase has at least one dimension smaller than 100 nm. In the last decades, it has been observed that the addition of low contents of these nanofillers into the polymer can lead to improvements in their mechanical, thermal, barrier and flammability properties, without affecting their processability. The ideal design of a nanocomposite involves individual nanoparticles homogeneously dispersed in a matrix polymer. The dispersion state of nanoparticles is the key challenge in order to obtain the full potential of properties enhancement. This uniform dispersion of nanofillers can lead to a large interfacial area between the constituents of the nanocomposites. The reinforcing effect of filler is attributed to several factors, such as properties of the polymer matrix, nature and type of nanofiller, concentration of polymer and filler, particle aspect ratio, particle size, particle orientation and particle distribution. Various types of nanoparticles, such as clays, carbon nanotubes, graphene, nanocellulose and halloysite, have been used to obtain nanocomposites with different polymers [1].

Poly(ethylene oxide) is a hydrophilic, biodegradable and semi-crystalline polymer with good biocompatibility and toughness [2]. PEO can be distinguished through its high thermal and chemical stability, high viscosity, and non-ionic, heat formative, good water solubility properties. PEO can also be identified through its flocculent thickening sustained-release lubrication that disperses fibres and retains water [3]. The properties of conducting polymer nano-

composites depend mainly on the nature of the association between inorganic and organic components.

Nickel oxide (NiO) is a *p*-type semiconductor with a variety of applications in optical, electronic and magnetic devices and this is because of the presence of Ni⁺ and Ni⁺⁺ in the metal oxide [4]. The introduction of NiO nanoparticles into the conjugated polymer greatly enhances the charge storage capacity in comparison to the parent polymer. This is mainly due to the morphology of the hybrid system in which the specific surface area, particle size and size distributions are significantly modified by the incorporation of metal nanoparticle [5].

Indium oxide (In₂O₃) is a technically very important transparent conductive oxide (TCO) substance. In₂O₃ is an *n*-type semiconductor with energy gap in the range from 3.6 to 3.72 eV. The In₂O₃ structure with crystalline form is b.c.c. (body-centred cubic) with a lattice constant of 10.11 Å [6].

This work aims to design of new PEO/NiO/In₂O₃ structures to employ in various optical and electronic approaches.

2. THEORETICAL PART

The HOMO (the highest energy occupied by electrons) and LUMO (the lowest energy occupied by electrons) are the main properties in arithmetic such as molecular interaction and molecular ability to adsorb photon light. According to Koopmans' theory, the band gap is given by [7]:

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}. \quad (1)$$

The ionization potential (*IP*) is difference between the positive energy $E(+)$ and the neutral one $E(n)$:

$$IP = E(+)-E(n). \quad (2)$$

The electron affinity (*EA*) is given as a function of both the neutral energy $E(n)$ and the negative energy $E(-)$:

$$EA = E(n) - E(-). \quad (3)$$

The energies of the frontier orbitals are determined as

$$IP = -E_{\text{HOMO}}, \quad (4)$$

$$EA = -E_{\text{LUMO}}. \quad (5)$$

Chemical hardness (η) measures the extent of resistance to the

transfer of charges. It is given as a function of electrons' numbers N and external potential $V(r)$ [8]:

$$\eta = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_V = S \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial X}{\partial N} \right]_V, \quad (6)$$

$$\eta = (IP - EA)/2. \quad (7)$$

Chemical softness (S) is a characteristic of molecules, which measures the chemical reactivity degree. It is a converse of chemical hardness (η) [9]:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left[\frac{\partial^2 N}{\partial E^2} \right]_V = \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_V. \quad (8)$$

The chemical potential (K) μ , defined as [10]:

$$K = \left[\partial E / \partial N \right]_V, \quad (9)$$

where V is nuclei potential.

Then, we can determine the electronegativity using the relationship [8]

$$X = -K = -\left[\partial E / \partial N \right]_V. \quad (10)$$

It can be obtained by the average ionization energy and electron affinity [11]:

$$X = (IP + EA)/2. \quad (11)$$

According to Koopmans' theorem, 'it is defined as the negative value for average of the energy levels of the HOMO and LUMO' [12]:

$$X = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2. \quad (12)$$

It measures the energy stability, when the structure gets additional electron charges from the environment, defined as electrophilic [13]:

$$\omega = \kappa^2 / 2\eta. \quad (13)$$

The electric dipole polarizability is the measure of the linear response of the electron density in the presence of an infinitesimal electric field F , and it represents a second-order variation in energy [14]. The polarizability is calculated by the following equation [15]:

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3. \quad (14)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Density functional theory was used to simulate the relaxation of structure for the new PEO/NiO/In₂O₃ structures. Relaxation structure provided the bond length and angle between atoms.

Figure 1 represents geometrical model for the PEO/NiO/In₂O₃ structures.

Table 1 presents the geometric characteristics of PEO/NiO/In₂O₃ structures (85 atoms) including the lengths of bonds in [Å] and the

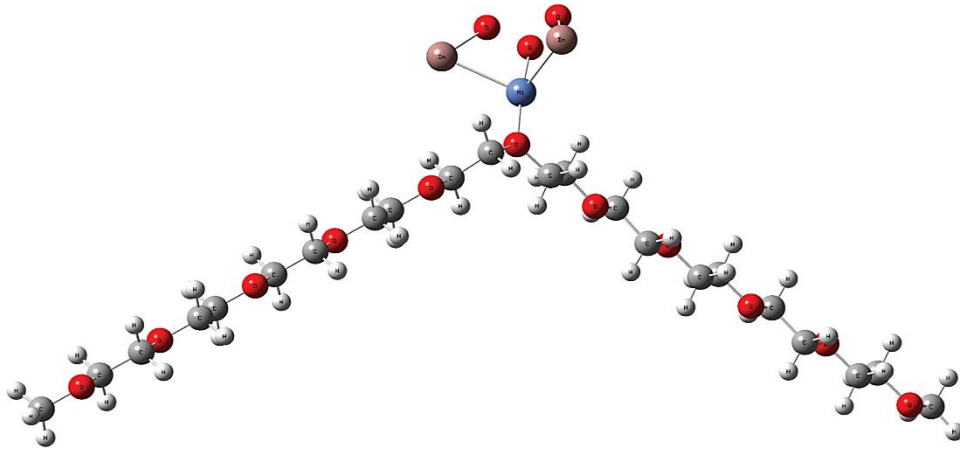


Fig. 1. Optimization of PEO/NiO/In₂O₃ (85 atoms) structures.

TABLE 1. Optimized bonds' lengths and optimized bonds' angles for nano-composites.

Values	Optimization parameters	Linear
Bonds, Å	(C-C)	1.52475
	(C-O)	1.45679
	(Ni-O)	1.90727
	(Ni-In)	2.72686
	(In-O)	2.11013
	(C-H)	1.10320
Angles, deg.	(H-C-H)	108.83735
	(C-O-C)	113.61651
	(O-Ni-In)	109.85133

angles of bonds in degrees using the DFT with B3LYP/6-31G level and the ‘Gaussian 09’ programs. The calculated bond values in this study are in good agreement with earlier theoretically estimated values [16–18].

The FTIR data are shown in Fig. 2 and Table 2. The interactions are depicted by the FTIR spectra of structures. Differences in spectra of PEO are caused by In_2O_3 , which include differences in a shift in many bonds and intensities.

The UV–Vis spectra are shown in Fig. 3 and Fig. 4. The electrical structure of the molecule determines the visible and ultraviolet spectra. The absorption intensity of new PEO/NiO/ In_2O_3 structures (85 atoms) has a greater UV–Vis spectrum, as shown in Figs. 3 and 4. As a result, absorption increases as the number of atoms grows. This is due to electrons’ shifting from the valence level to the conduction band at these energies, resulting in an increase in absorption due to the increased number of charge carriers [6, 22–26].

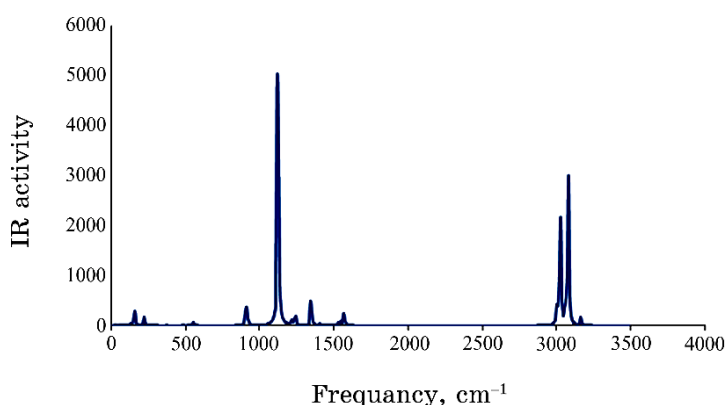


Fig. 2. IR spectra of new PEO/NiO/ In_2O_3 structures (85 atoms) by using B3LYP/SDD basis set.

TABLE 2. IR frequencies of new PEO/NiO/ In_2O_3 structures.

Assignment	Vibrational-mode type	Frequency, cm^{-1}	Typical vibrational frequency, cm^{-1}
C–O	Stretching	1002.08	1000–128 [19]
CH_2	In-plane bending	1352.80	1340–146 [19]
C–C	Stretching and bending	1058.13	700–1600 [18]
C–H	Symmetric stretching	3064.83	3020–308 [19]
C–O–C	Bending	1244.28	1238–129 [19]
Ni–O	Stretching	469.88	457–600 [20]
In–O	Stretching	469.18	441–583 [21]

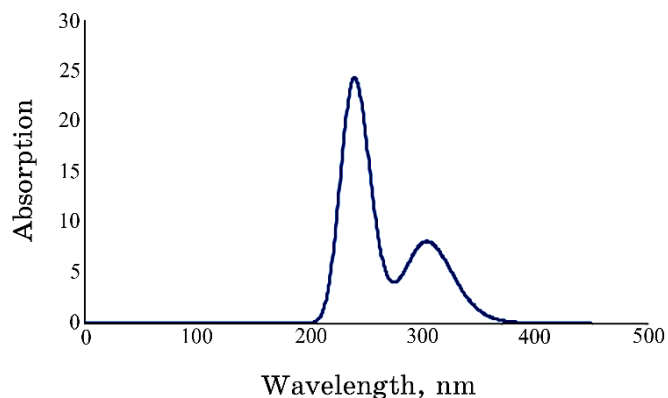


Fig. 3. UV-Vis spectrum for the PEO (85 atoms) by using B3LYP/6-31G.

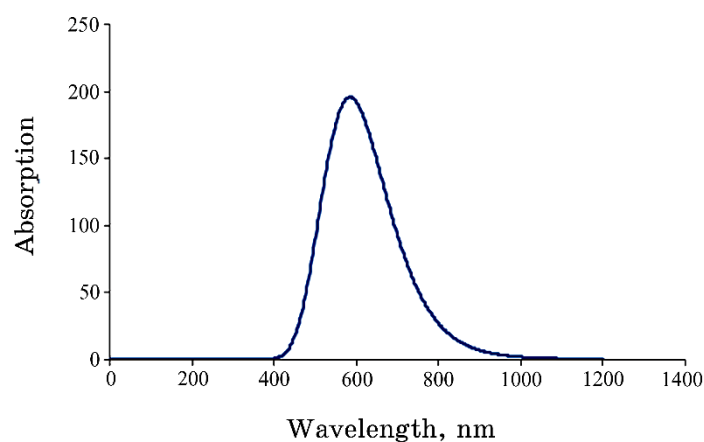


Fig. 4. UV-Vis spectrum for the new PEO/NiO/In₂O₃ structures (85 atoms) by using B3LYP/SDD.

TABLE 3. The values of HOMO, LUMO and energy gap in [eV] of new PEO/NiO/In₂O₃ structures.

Ribbon	HOMO, eV	LUMO, eV	Energy gap, eV
PEO	-6.7995	1.2679	8.0674
PEO-NiO	-3.9323	-1.3847	2.5476
PEO-NiO-In ₂ O ₃	-5.0972	-2.0641	3.0330

The energy gap for the new PEO/NiO/In₂O₃ structures (85 atoms) is shown in Table 3. The calculated energy gap diminishes as the number of atoms increases, according to the data.

The energy gap reduces with adding the NiO and NiO-In₂O₃. This

TABLE 4. Electronic-properties' values of new PEO/NiO/In₂O₃ structures.

Property	PEO	New PEO/NiO/In ₂ O ₃ structures
Total energy (<i>ET</i>)	-1692.8063 a.u.	-2093.4601 a.u.
Ionization potential (<i>IE</i>)	6.7995 eV	5.0972493 eV
Electron affinity (<i>EA</i>)	-1.2679 eV	2.0641 eV
Electronegativity (<i>EN</i>)	2.7658 eV	3.5806 eV
Chemical hardness (η)	4.0337eV	1.5165 eV
Chemical softness (<i>S</i>)	0.1239 eV	0.3297 eV
Chemical potential (<i>K</i>)	-2.7658 eV	-3.5806 eV
Electrophilicity (ω)	0.94821 eV	4.2269 eV
Dipole moment (Debye)	1.6673 eV	8.3365 eV

TABLE 5. The calculated α_{ave} and its components for the new PEO/NiO/In₂O₃ structures.

Polarizability, a.u.			
α_{xx} , a.u.	α_{yy} , a.u.	α_{zz} , a.u.	α_{ave} , a.u.
508.564	403.368	386.810	432.914

reduced energy gap indicates the presence of charge transfer complexes due to the defect formations in the polymer matrix. These defects create the localized levels in the energy gap [27–32].

Table 4 presents the results of the *ET* in [a.u.] and some electronic properties of PEO and new PEO/NiO/In₂O₃ structures calculated at the same level of theory. These properties are also including *IE*, *EA*, *EN*, η , ω and dipole moment.

Table 5 shows the polarizability average α_{ave} and its components in [a.u.] of new PEO/NiO/In₂O₃ structures.

Figure 5 show the three-dimensional distribution of HOMOs and LUMOs in the nanocomposites examined.

4. CONCLUSIONS

The validity of the B3LYP level with SDD density functional theory in investigating geometry optimization and calculating geometrical parameters (bonds' lengths and angles) was demonstrated.

FTIR studies show that there are no interactions between PEO–NiO and In₂O₃ nanoparticles' concentrations.

The optical absorbance of PEO–NiO nanocomposites increases with the increase in In₂O₃ nanoparticles' concentration.

In addition, one of the most notable outcomes of this research was the reduction of the energy gap. Because the HOMO and LUMO

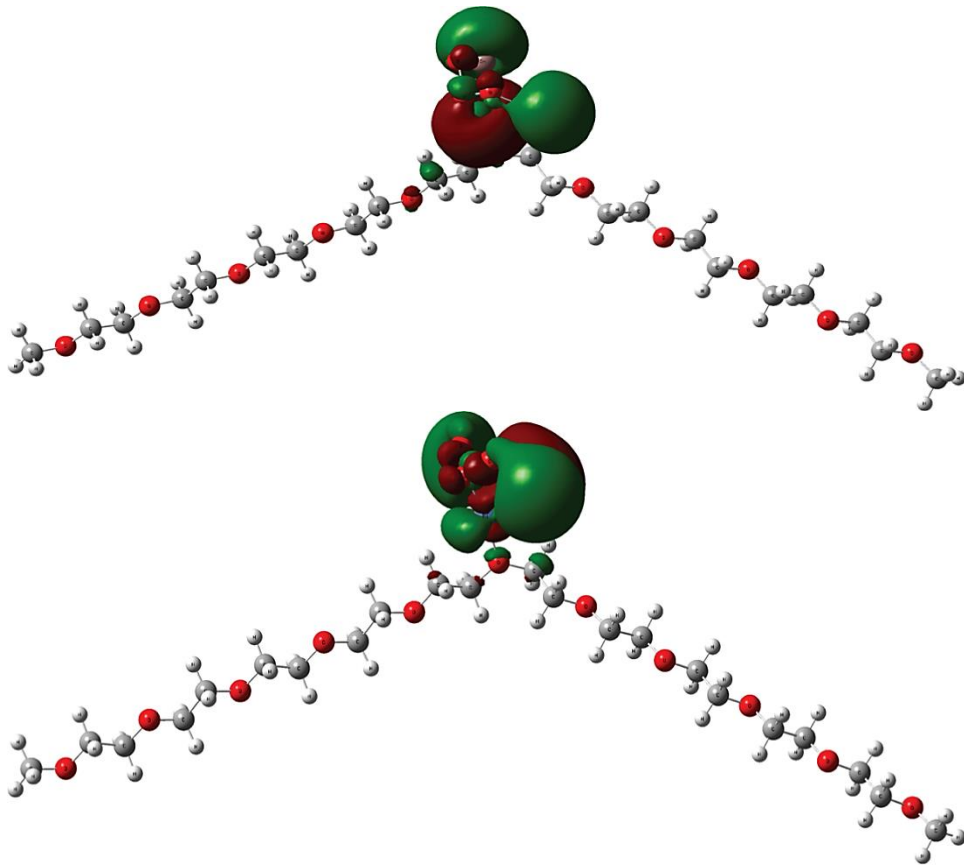


Fig. 5. The shape of HOMO (up) and LUMO (down) for the new PEO/NiO/In₂O₃ structures containing 85 atoms.

levels become progressively nearby, these nanocomposites are the closest to semiconductors.

Because the ionization potential decreases with the addition of nanoparticles to pure PEO, but the electronic affinity increases with the addition of nanoparticles to pure PEO, all of the examined nanocomposites require little energy to become cations.

The total ground state energy of the PEO has largest value of total energy in comparison with other nanocomposites, where ET is decreased with addition nanoparticles to pure PEO.

The hardness decreases with addition nanoparticles to the pure PEO; therefore, all the nanocomposites are softer, and this reduces the resistance of species to lose electrons.

The obtained results indicated that the new PEO/NiO/In₂O₃ structures could be used for various modern applications.

REFERENCES

1. A. D. de Oliveira and C. A. G. Beatrice, *Nanocomposites-Recent Evolutions* (IntechOpen: 2018), Ch. 6, p. 106;
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.8132>
2. Y. Zare, H. Garmabi, and K. Y. Rhee, *Composites Pt. B: Engineering*, **144**: 1 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.024>
3. M. O. Farea, A. M. Abdelghany, and A. H. Oraby, *RSC Advances*, **10**, No. 62: 37621 (2020).
4. M. T. Ramesan and V. Santhi, *Composite Interfaces*, **25**, No. 8: 725 (2018).
5. Y. Xie and X. Sha, *Synthetic Metals*, **237**: 29 (2018);
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.01.011>
6. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**, No. 10: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
7. M. Oftadeh, S. Naseh, and M. Hamadianian, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, Nos. 1–3: 20 (2011).
8. W. J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory* (New York: Wiley-Interscience 1986).
9. P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press: 2010).
10. F. L. Riley, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, No. 2: 245 (2000).
11. D. Young, *A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems* (Wiley: 2001).
12. J. Kohanoff and N. I. Gidopoulos, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry* (2003), vol. 2 (pt. 5), p. 532.
13. K. Sadasivam and R. Kumaresan, *Computational and Theoretical Chemistry*, **963**, No. 1: 227 (2011).
14. A. J. Camargo, K. M. Honyrio, R. Mercadante, F. A. Molfetta, C. N. Alves, and A. B. da Silva, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14**, No. 5: 809 (2003).
15. P. Udhayakala and T. V. Rajendiran, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, **2**, No. 1: 172 (2011).
16. J. Chen, X. Wu, and A. Selloni, *Phys. Rev. B*, **83**, No. 24: 245204 (2011).
17. F. Creazzo, D. R. Galimberti, S. Pezzotti, and M. P. Gaigeot, *J. Chem. Phys.*, **150**, No. 4: 041721 86(2019).
18. M. Yu, C. S. Jayanthi, and S. Y. Wu, *arXiv preprint arXiv:0901.3567*: 1 (2009).
19. P. Atkins and J. De Paula, *Physical Chemistry for the Life Sciences* (USA: Oxford University Press: 2011).
20. J. M. Ramosa, M. C. Mauricio, C. C. Anilton Jr., V. Otavio, and A. T. S. Claudio, *Science Asia*, **37**: 247 (2011).
21. R. T. Rasheed, S. D. Al-Algawi, and S. Z. Tariq, *Iraqi Journal of Applied Physics*, **10**, No. 4: 15 (2014).
22. 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)
23. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
24. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>

25. F. L. Rashid, A. Hashim, M. A. Habeeb, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 137 (2013).
26. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
27. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
28. 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>
29. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
30. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **22**: 851(2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00308-1>
31. 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>
32. L. H. Gaabour, *Optics and Photonics Journal*, **10**: 197 (2020); [doi:10.4236/opj.2020.108021](https://doi.org/10.4236/opj.2020.108021)

PACS numbers: 42.70.Qs, 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.66.Sq, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Evaluation of Structural and Optical Properties of PVA/Fe₂O₃ Nanostructures for Photonic Devices

Majeed Ali Habeeb and Zanab Ibrahim Zike

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

The PVA/Fe₂O₃ nanocomposites are formed using a solution casting method with varying weight percentages of Fe₂O₃ nanoparticles: 0, 2, 4, and 6 wt.%. The optical microscopy and optical properties for films are studied; the results reveal that the nanoparticles form a continuous network in films of polyvinyl alcohol (PVA); the nanoparticles are linked in this network including routes for charge carriers to travel through it, causing a shift in the material properties. The findings reveal that, as the concentration of Fe₂O₃ nanoparticles rises, the absorbance, absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary dielectric constants and optical conductivity are increasing. The optical energy gap for PVA is reduced from 4.4 eV for pure PVA to 3.7 eV when Fe₂O₃ nanoparticles' concentration reaches 6 wt.%. This behaviour makes it suitable for variety optical approaches. The transmittance drops as the concentration of Fe₂O₃ nanoparticles increases.

Наноккомпозити ПВС/Fe₂O₃ формуються методом лиття розчинів з різним ваговим відсотком наночастинок Fe₂O₃: 0, 2, 4 та 6 мас.%. Вивчено оптичну мікроскопію й оптичні властивості плівок; результати показують, що наночастинок утворюють безперервну мережу в плівках полівінілового спирту (ПВС); наночастинок пов'язані в цій мережі, що включає маршрути проходження носіїв заряду через неї, викликаючи зрушення властивостей матеріалу. Одержані дані показують, що зі збільшенням концентрації наночастинок Fe₂O₃ спектральна вбирність, коефіцієнт вбирання, коефіцієнт згасання, показник заломлення, дійсна й уявна діелектричні проникності та оптична провідність зростають. Оптична енергетична щільність для ПВС зменшується від 4,4 еВ для чистого ПВС до 3,7 еВ за концентрації наночастинок Fe₂O₃ у 6 мас.%. Така поведінка робить його придатним для різноманітних оптичних підходів. Коефіцієнт пропускання спадає зі збільшенням концентрації наночастинок Fe₂O₃.

Key words: polyvinyl alcohol, iron oxide nanoparticles, nanocomposites, optical characteristics.

Ключові слова: полівініловий спирт, наночастинки оксиду Феруму, на-
нокомпозити, оптичні характеристики.

(Received 9 December, 2022)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology has created a different part of study for the dispensation and creation of nanomaterials, which are substances that typically have crystallite sizes of less than 100 nanometers [1]. Nanotechnology is a hot theme this time, reaching, since new changes in technique, physics to precisely new fields to educating novel materials with nanometer dimensions scale [2]. That is fast emerging and rising, with vast fields in various research approaches, advancement, and industrialized activities. Nanoparticles (NPs) with higher thermal conductivity than their surrounding liquid have been found to improve deferral effective thermal conductivity [3]. Polymer matrix nanocomposites are an appealing and important part of today's materials because of their low weight, simple manufacturability, low cost, high fatigue strength, and good corrosion resistance. The addition for nanoparticles into a polymer matrix meaningfully alters its physical material properties such as structural, electrical, thermal, and optical properties [4, 5].

The polyvinyl alcohol is good host medium for an extensive variety for nanoparticles. It is motivated by the view of producing ultra-transparent films with superior optical properties. They have obtained a lot of attention due to their excellent dielectric properties. Their flexibility is exceptional, and their dielectric strength is quite robust. Due to they are created through erosion, iron oxides are intriguing due to their catalytic, magnetic, and semiconducting material properties. They can be used as high-density magnetic storage materials and as catalysts in the production of styrene. The typical stoichiometric form of iron oxides is Fe_2O_3 at room temperature. For its structural, optical, and band-gap properties, the polymer nanocomposite of ferrous oxide with PVA is included in nanocomposites [6].

2. EXPERIMENTAL PART

The PVA/ Fe_2O_3 nanocomposite films were made using the casting method at different weight percentages (0, 2, 4, and 6 wt.%) by dissolving 1 g from PVA in 40 ml of distilled water using a magnet-

ic starrier for 30 minute at temperature of 70°C. With the UV-1800 from Shimadzu at wavelengths between 220 and 800 nm, the optical properties of PVA/Fe₂O₃ nanocomposites' films were measured by a double beam spectrophotometer [nm]. The formula shown below [7] is used to calculate absorbance:

$$A = \frac{I_A}{I_O}; \quad (1)$$

I_A is the intensity of light that is absorbed by the substance, and I_O is the intensity of light that is incident.

The subsequent calculation can be used to calculate transmittance T [7]:

$$T = I_T/I_O; \quad (2)$$

I_T is the intensity of light that is transmitted through a material, and I_O is the intensity of light that is incident.

We can measure the absorption coefficient α of the current materials by use the thickness of the film [7]:

$$\alpha = 2.303A/d. \quad (3)$$

Absorbance is represented by A , and film thickness is represented by d .

The indirect transition was formed by applying the relationship [8]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r, \quad (4)$$

where $r = 2$ for transitions permitted indirectly and $r = 3$ for transitions proscribed indirectly. $h\nu$ is the incident-photon energy; B is constant value, and E_g is optical band gap.

Calculation can be used to determine the refractive index n [8]:

$$n = \sqrt{4R - \frac{K^2}{(R-1)^2} - \frac{R+1}{R-1}}; \quad (5)$$

R is reflectance.

The calculation shown below [9] can be used to determine the extinction coefficient k :

$$k = \alpha\lambda/4\pi. \quad (6)$$

The wavelength of the incident light is indicated here by λ .

The real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) components of the dielectric con-

stant are defined by the subsequent algebraic expressions [9]:

$$\varepsilon_1 = n^2 k^2, \quad (7)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (8)$$

The following calculation is used to determine the optical conductivity σ [10]:

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi}. \quad (9)$$

Refractive index is denoted by n , while light velocity is denoted by c , and absorption coefficient is denoted by α .

3. RESULTS AND DISCUSSION

Images of PVA/Fe₂O₃ nanocomposites' films taken at a magnification power of 10× for samples of various concentrations are shown in Fig. 1. We can see (*a, b, c, d*), when the concentration of iron oxide reaches 6 wt.%, the nanoparticles form a continuous network in films of polyvinyl alcohol; inside the polymers, the nanoparticles are linked in this network, which includes routes for charge carriers to migrate through, causing a shift in the material properties [10].

The relationship between absorbance and wavelength of PVA/Fe₂O₃ nanocomposites as shown in Fig. 2. The display demonstrates that, as the wavelength increases, the absorbance of films decreases, peaking close to the fundamental absorption edge (220 nm). In general, visible and near-infrared film absorbance is minimal. We can explain this performance in this way. Near the fundamental absorption edge, the incident-photon wavelength shortens, but its energy remains sufficient to interact with atoms and transmit. Due to photon interactions with the substance, absorbance rises [11].

The relationship between transmittance and wavelength for PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is presented in Fig. 3. We can see, if Fe₂O₃-nanoparticles' concentration rises, the transmittance decreases. This procedure results in electrons' release in their outside orbits, which is container to absorb electromagnetic energy, because the electron transported to a higher level has occupied vacant locations of energy band [12]. The pure PVA have high transmittance that allows the light to pass through while absorbing some of the incident light. This is so that the electron connection can be broken, and the electron can be moved to the conduction band [13].

The relationship between the absorbance coefficient and photon

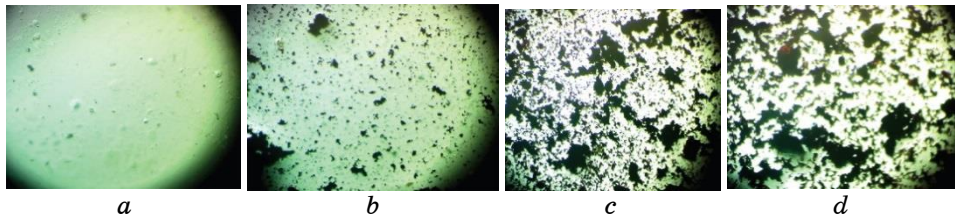


Fig. 1. The photomicrographs of PVA/Fe₂O₃ nanocomposites: (a) of PVA; (b) of 2 wt.% Fe₂O₃; (c) of 4 wt.% Fe₂O₃; (d) of 6 wt.% Fe₂O₃.

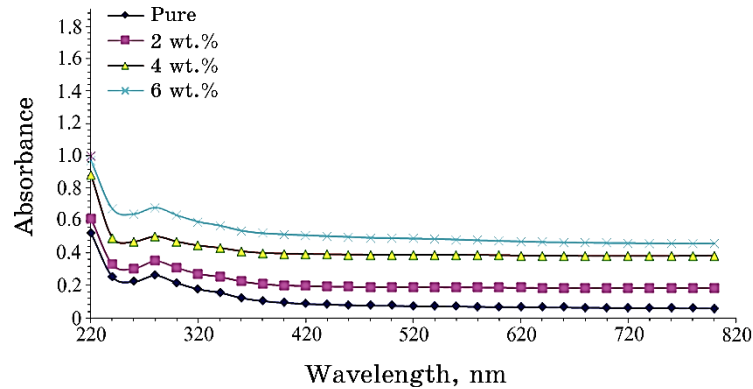


Fig. 2. Relation between the absorbance and the wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

energy for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is shown in Fig. 4. We can see that this absorption coefficient is lowest at high wavelengths and low energies, indicating that there is little chance of an electron transition because the energy of the input photon is insufficient to allow the electron to pass from the valence band (V.B) to the conduction band (C.B) ($h\nu > E_g$) [14, 15]. This shows how the absorption coefficient can influence the type of electron transfer that occurs. When the absorption coefficient is high ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at high energies), a direct transition of an electron is anticipated to take place, and the energy and momentum are retained by the electrons and photons. However, because the absorption coefficients are $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at low energies, it is anticipated that an electron will make an indirect transition and that the electronic momentum will be preserved with the help of the adsorption process [15]. The PVA/Fe₂O₃ nanocomposites' coefficient of absorbance is fewer than $< 10^4 \text{ cm}^{-1}$, demonstrating that the electron transition is indirect in these nanocomposites [16].

The relationship between the photon energy and the absorption

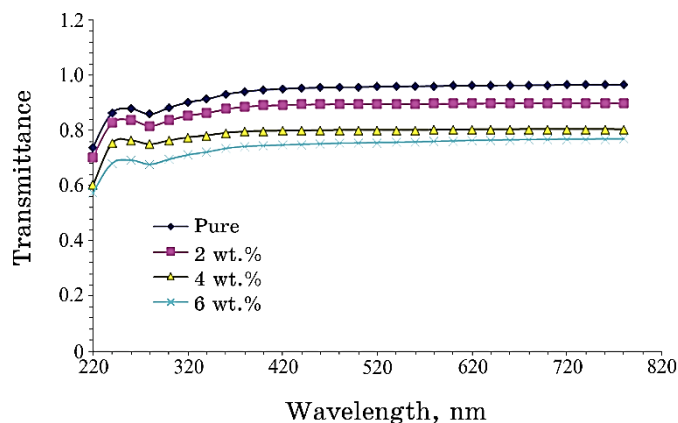


Fig. 3. Relation between the transmittance and the wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

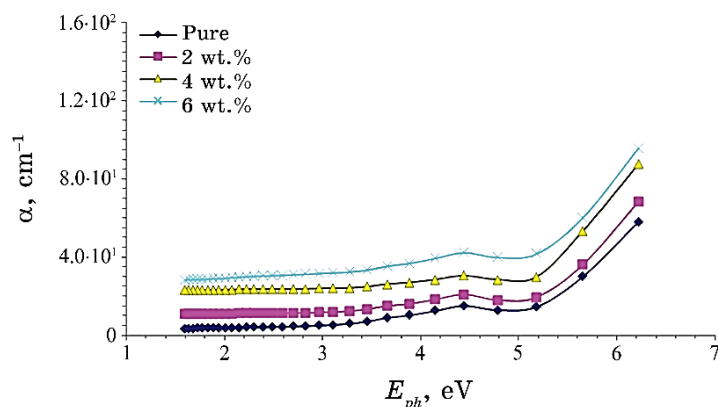


Fig. 4. Relation between the absorbance coefficient and the photon energy for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

edge $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is shown in Fig. 5. By connecting the higher portion of the curve on the x -axis to $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, we can draw a straight line to visualize the energy gap of this permitted indirect transition.

The energy-gap values drop with weight percentages of Fe₂O₃ nanoparticles rise. The formation of localized levels in this prohibited energy gap was creditable with causing this [17]. In this instance, as the weight percentage of iron-oxide nanoparticles rises, the electron passages from V.B to these limited levels and consequently to this C.B increase. The density of the localized state rise with concentration of nanocomposites rising because they are heterogeneous (*i.e.*, electronic conduction depends on the additional concentration

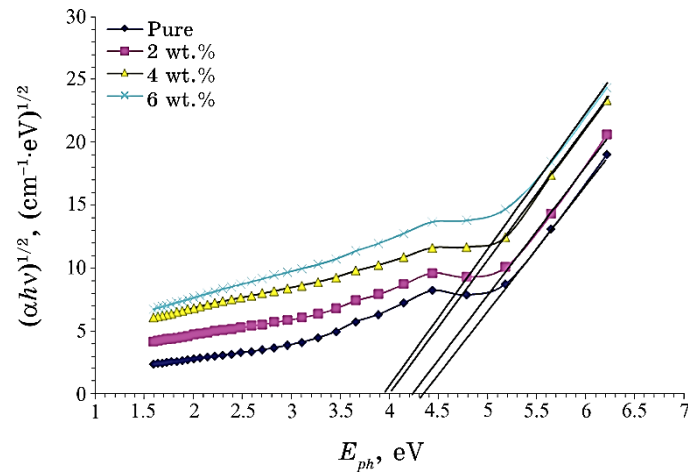


Fig. 5. Relation between the absorption edge $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and the photon energy for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

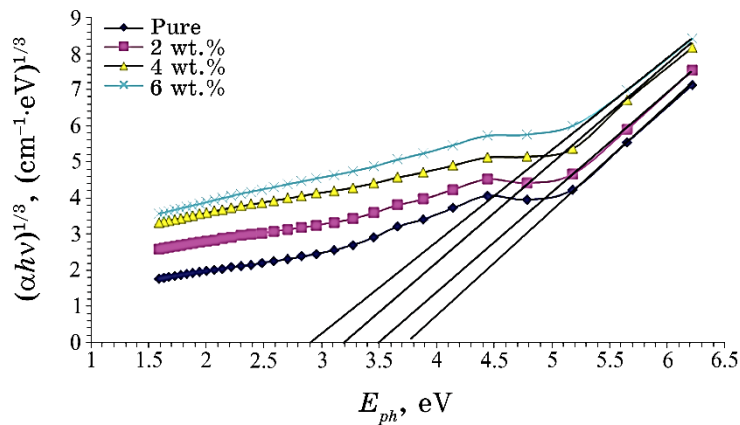


Fig. 6. Change of $(\alpha h\nu)^{1/3}$ [(cm⁻¹.eV)^{1/3}] with photon energy for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

rise as the weight percentage of iron-oxide nanoparticles increases [18]).

This similar method is used to take into account the forbidden transition for this indirect energy gap, as depicted in Fig. 6.

The relationship between wavelength and refractive index for PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is depicted in Fig. 7. The graph demonstrates that, as density increases, *i.e.*, Fe₂O₃-nanoparticles' concentration in PVA, nanocomposites' refractive index increases. Due to its low transmittance, the UV region has high refractive-index val-

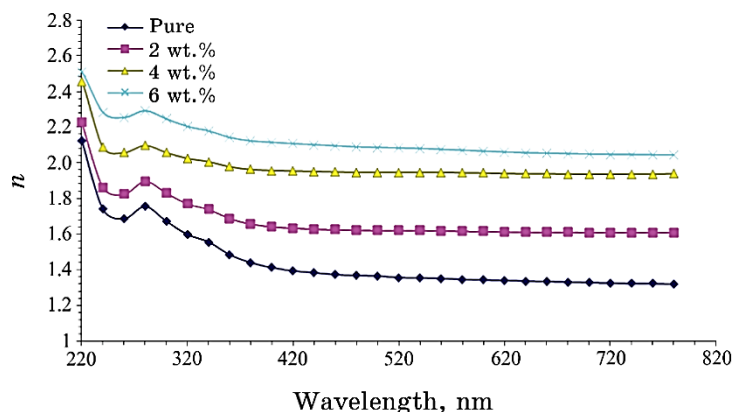


Fig. 7. Relation between the refractive index and the wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

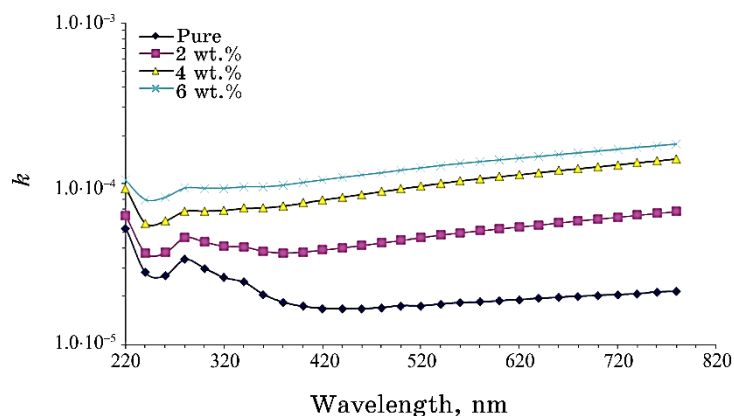


Fig. 8. Extinction coefficient as a function of wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

ues, while the visible range has little values because of its high transmittance [19].

The relationship between the extinction coefficient and wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is shown in Fig. 8. We can note that the extinction coefficient rises as Fe₂O₃-nanoparticles' concentration rises. This is attributed to the increased weight percentages of Fe₂O₃ nanoparticles and the improved absorption coefficient. This reason suggests that the host polymer structure will change because of the Fe₂O₃ nanoparticles [20, 21].

The relationship between the wavelength and the real part of the dielectric constant of PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is displayed in Fig. 9. The real dielectric constant rises with the rise of Fe₂O₃ na-

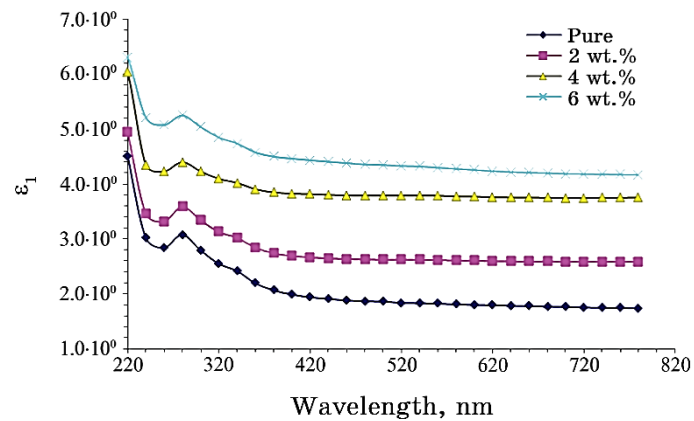


Fig. 9. Relation between the real part of dielectric constant and the wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

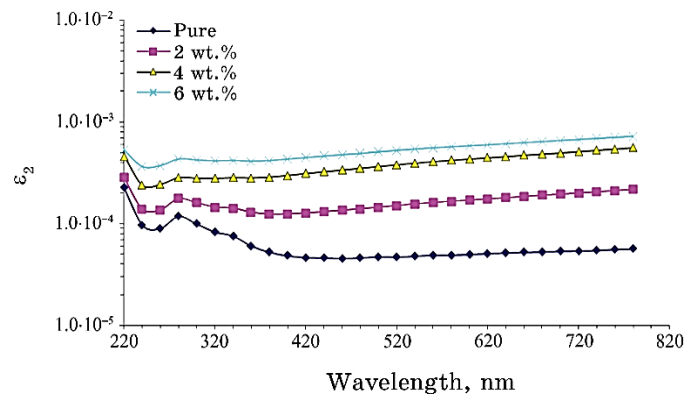


Fig. 10. Imaginary part of dielectric constant as a function of wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

noparticles' concentration. Due to the low value of n^2 , this figure demonstrates that ϵ_1 is highly dependent on it (as k^2) [22].

The relationship between the imaginary part of the dielectric constant and the wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is shown in Fig. 10. We can see that the ϵ_2 values, which vary due to the absorption coefficient, are dependent on k because of relationship between ϵ_2 and k [23].

The relationship between optical conductivity and wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is shown in Fig. 11. As the proportion of Fe₂O₃ NPs reached to 6 wt.%, the optical conductivity of PVA rises.

Electrons can passage from the V.B to the local levels to the C.B

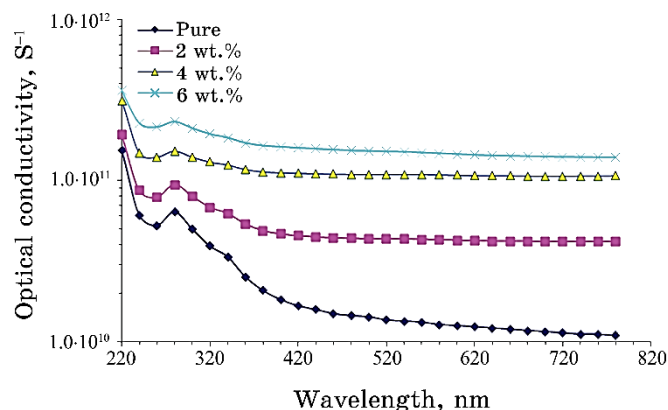


Fig. 11. Relation between the optical conductivity and the wavelength for the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites.

more easily thanks to these new levels in this band gap. The band gap closes, as a consequence, and conductivity rises [24, 25].

4. CONCLUSION

One founding of the optical microscopy, investigators revealed that nanoparticles form a continuous network in films of polyvinyl alcohol; the nanoparticles are linked in this network including routes for charge carriers to migrate through, causing a shift in the material properties. This indicates a significant lack of interaction between the polymer and the Fe₂O₃ nanoparticles. The absorbance of PVA/Fe₂O₃ nanocomposites rises as the concentration of Fe₂O₃ nanoparticles increase, whereas the transmittance and energy gap drop as the concentrations of Fe₂O₃ rise. The rises of weight percentages of Fe₂O₃ nanoparticles increase the absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constant, and optical conductivity. Finally, the PVA/Fe₂O₃ nanocomposites may be considered as promise materials for use of it in different optical fields.

REFERENCES

1. S. L. Jangra, K. Stalin, N. Dilbaghi, S. Kumar, J. Tawale, Surinder P. Singh, and Renu Pasricha, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **12**: 7105 (2012).
2. B. S. Mudigoudra, S. P. Masti, and R. B. Chougale, *Research Journal of Recent Sciences*, **1**, Iss. 9: 83 (2012); <http://www.isca.me/rjrs/archive/v1/i9/15.ISCA-RJRS-2012-235.pdf>

3. M. Ghanipour and D. Dorrnian, *J. Nanomater.*, **2013**: 10 (2013).
4. K. M. Wadi, *Al-Mustansiriyah J. Sci.*, **28**, No. 1: 150 (2017).
5. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020);
<https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
6. Sagadevan Suresh, *American Chemical Science Journal*, **3**, No. 3: 325 (2013); doi:10.9734/ACSJ/2013/3503
7. Debashish Nayak and Ram Bilash Choudhary, *Optical Materials*, **91**: 470 (2019).
8. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
9. T. S. Soliman and S.A. Vshivkov, *J. Non-Cryst. Solids*, **519**: 119452 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.05.028>
10. T. Siddaiah, P. Ojha, N.O. Kumar, and C. Ramu, *Mater. Res.*, **21**, No. 5: 321 (2018).
11. M. Ghanipour and D. Dorrnian, *Journal of Nanomaterials*, **2013**: (2013);
<https://doi.org/10.1155/2013/897043>
12. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
13. C. Uma Devi, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, *Materials Letters*, **56**, No. 3: 167 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00434-2)
14. V. Ghorbani, M. Ghanipour, D. Dorrnian, *Opt. Quant. Electron*, **48**: 61 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11082-015-0335-7>
15. S. Kramadhathi and K. Thyagarajan, *Int. Journal of Engineering Research and Development*, **6**, No. 8: 167 (2013).
16. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
17. M. Aronniemi, J. Lahtinen, and P. Hautojärvi, *Surf. Interface Anal.*, **36**, No. 8: 1004 (2004).
18. M. Chirita, I. Grozescu, L. Taubert, H. Radulescu, and E. Princz, *Chem. Bull.*, **54**, No. 68: 1 (2009).
19. M. Ghanipour and D. Dorrnian, *Journal of Nanomaterials*, **2013**: Article ID 897043; <https://doi.org/10.1155/2013/897043>
20. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
21. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Mater.*, **5**, Iss. 1: 33 (2007);
doi:10.1080/15394450701405291
22. S. Kramadhathi and K. Thyagarajan, *Int. Journal of Engineering Research and Development*, **6**, No. 8: 233 (2013).
23. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
24. A. Choudhary, *J. Phys. Chem. Solids*, **121**: 196 (2018);
doi:10.1016/j.jpcs.2018.05.017
25. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Non-Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010);
https://www.chalcogen.ro/167_Tintu.pdf

PACS numbers: 42.70.Km, 61.05.cp, 78.30.Jw, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 81.70.Pg

Вплив пришвидшеного старіння на властивості оптично прозорого наноструктурованого Тi-вмісного епоксиретану

Т. Ф. Самойленко, Л. М. Яценко, Н. В. Ярова, Л. О. Воронцова,
В. І. Штомпель, О. О. Бровко

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

На основі епоксиретанової полімерної матриці ангідридного тверднення з ультрамалим вмістом наночастинок політитаноксиду (0,005 і 0,020 мас.% у перерахунку на TiO_2), одержаних *in situ* золь-гель-методом у середовищі поліоксипропіленгліколю, синтезовано органо-неорганічні гібридні матеріали. Структуру сформованих оптично прозорих зразків підтверджено методами світлової мікроскопії та ширококутового розсіювання Рентгенових променів. Показано, що TiO_2 перебуває в аморфному стані та не утворює агрегати великого розміру (> 200 нм). Досліджено поведінку титанвмісних і вихідного епоксиретанів в умовах пришвидшеного старіння у клімакамері. Зміну їхніх властивостей під дією УФ-випромінення, підвищених вологості та температури вивчено методами ІЧ-спектроскопії, гідростатичного зважування, диференційної сканувальної калориметрії, термогравіметричної аналізи та спектрофотометрії. Виявлено, що під впливом таких кліматичних чинників хімічна структура зразків змінюється неістотно, що засвідчує їхню атмосферну стійкість. Зростання густини, інкремента теплоємності (ΔC_p) та температур початку термодеструкції епоксиретанів вказують на перебіг реакцій зшивання в умовах клімакамери, які зумовлюють формування більш щільної структури. Після старіння коефіцієнт оптичного пропускання усіх зразків дещо знижується, однак втрата прозорості зменшується зі збільшенням вмісту політитаноксиду (18,2% для вихідного полімеру та 11,6% для зразка з 0,020 мас.% TiO_2). Модифіковані епоксиретани загалом мають вищу стійкість до деградації порівняно з немодифікованими, що є ознакою прояву УФ-екранувальних властивостей TiO_2 й одночасної відсутності фотокаталітичної активності, яка б, навпаки, пришвидшила деструкцію полімерної матриці.

Organic–inorganic hybrid materials are synthesized on the base of anhydride-cured epoxyurethane polymer matrix with an ultra-low content of poly(titanium oxide) nanoparticles (0.005 and 0.020 wt.% for TiO_2) ob-

tained *in situ* by the sol-gel method in polyoxypropylene glycol medium. The structure of the formed optically transparent samples was confirmed by the methods of optical microscopy and wide-angle x-ray scattering. As shown, TiO_2 reveals itself as an amorphous phase and does not form aggregates of large size (> 200 nm). The behaviour of the neat epoxyurethane and of titanium-containing ones is studied under artificially accelerated weathering conditions in a climate chamber. The changes in the properties of films after exposure to UV radiation, elevated temperature and relative humidity are investigated by the methods of IR spectroscopy, hydrostatic weighting, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and spectrophotometry. As found, under the influence of such climatic factors, the chemical structure of the samples changes insignificantly that proves their atmospheric stability. The increase in density and initial temperatures of thermal decomposition as well as the decrease in the increment of heat capacity (ΔC_p) of epoxyurethanes indicate the proceeding of cross-linking reactions *via* condensation of hydroxyl groups in the conditions of the climate chamber, which lead to the formation of a denser structure. After accelerated weathering test, the optical transmission coefficient of all the samples diminishes slightly, but the loss of transparency decreases with increasing content of poly(titanium oxide) (18.2% for the neat epoxyurethane polymer and 11.6% for the sample with 0.020 wt.% TiO_2). In general, modified epoxyurethanes have a higher resistance to degradation compared to the unmodified ones that is an evidence of the exhibiting of the UV-shielding properties of TiO_2 and the simultaneous absence of its photocatalytic activity, which, on the contrary, would provoke the destruction of the polymer matrix under UV-irradiation.

Ключові слова: епоксиретани, політitanоксид, золь-гель-синтеза, старіння в клімакамері, УФ-екранування, фотокаталітична активність.

Key words: epoxyurethanes, poly(titanium oxide), sol-gel synthesis, accelerated weathering, UV shielding, photocatalytic activity.

(Отримано 25 жовтня 2022 р.; після доопрацювання — 27 жовтня 2022 р.)

1. ВСТУП

Найважливішим призначенням органічних полімерних покриттів є захист різних поверхонь (метал, дерево, пластмаси тощо) від деструкції в суворих атмосферних умовах [1]. У низці досліджень зі старіння полімерних матеріалів [1–4] показано, що вони втрачають стабільність властивостей під впливом природніх кліматичних чинників. Зокрема, ультрафіолетове (УФ) випромінення, кисень, підвищена вологість, екстремальні температури та різка зміна їх, а також атмосферні забруднювачі здатні пришвидшувати фотодеградацію [5, 6], змінюючи хемічну структуру полімерів, погіршуючи їхні фізико-механічні характеристики та понижую-

чи довговічність [2]. Тому пружньо-міцнісні показники полімерних композиційних матеріалів, яких використовують як покриття, мають бути не просто високими, а й нечутливими до погодних умов і сонячної радіації.

Щоб захистити полімерну матрицю, до її складу зазвичай вводять органічні УФ-вбирачі; однак вони мають тенденцію мігрувати або розкладатися під час експлуатації. Зважаючи на це, в останні роки все більше уваги звертають на неорганічні наповнювачі [7]. Додавання невеликої кількості такого наповнювача може не лише екранувати ультрафіолетове випромінення, захищаючи полімер від деградації та подовжуючи термін його експлуатації [8], а й поліпшувати термомеханічні, оптико-електронні та інші властивості [9–11].

Серед відомих наповнювачів особливий інтерес викликає діоксид Титану (TiO_2) [2, 12–17], який є екологічно безпечним, ефективно блокує УФ-випромінення та навіть за низького вмісту здатен підвищувати механічні характеристики та термостабільність полімерного матеріалу [18, 19]. Відомо, що аморфний TiO_2 має більшу ширину забороненої зони ($\cong 310$ нм) порівняно з кристалічною TiO_2 -фазою ($\cong 400$ нм); тому є особливо перспективним для екранування жорсткого УФ-випромінення [14]. Однак низька дисперсність TiO_2 , а також ризик деградації матриці під впливом оксигеновмісних вільних радикалів, утворених внаслідок виявлення його фотокаталітичної активності, обмежують використання цього наповнювача для формування покриттів [13]. На фотокаталітичну активність TiO_2 , яка є бажаною для інших потреб, таких як очищення води та скла від органічних забрудників [8, 12, 16], впливають морфологія, розмір частинок матеріалу, фазовий склад, ступінь кристалічності, стан поверхні й електронні властивості [20].

Зважаючи на можливість регулювати дану властивість TiO_2 , дослідники намагаються створити такі гібридні матеріали, у яких він переважно виявляв би властивості УФ-блокатора, але не фотокаталізатора. Зокрема, автори [21] показали, що наявність силікатного шару на поверхні наночастинок TiO_2 , одержаних золь-гель-методом і введених у структуру акрилового полімеру, пригнічує їхню фотокаталітичну активність і надає оптично прозорому покриттю на його основі УФ-захисних властивостей. В іншій роботі [22] для таких же самих цілей на поверхню наночастинок TiO_2 , попередньо покритих діоксидом Силіцію, додатково прищеплювали полі-*D*-лактид з одержанням гібридів з подвійною оболонкою.

Низький фотокаталітичний вплив на поліуретанову матрицю, але високу здатність до УФ-екранування спостерігали також для наночастинок TiO_2 , до поверхні яких було прищеплено шар полі-

вінілпіролідону з цетилтриметиламоній бромідом і шар SiO_2 [23]. Подібні результати описано й у дослідженні [13], де з тетрабутилтитанату золь-гель-методом синтезували TiO_2 /полімерні гібридні наночастинки на основі поліетиленоксиду, полі(2-диметил-аміно)-етилметакрилату та полістирену.

Також деякі автори [24] зазначають, що необґрунтовано мало уваги надають використанню нанорозмірного аморфного TiO_2 , який є фотокаталітично неактивним, але характеризується високою здатністю до УФ-екранування та низькою токсичністю, внаслідок чого є привабливим, зокрема для косметичних потреб.

Найзручнішим методом одержання органо-неорганічних гібридних матеріалів вважають золь-гель-метод, який у м'яких умовах забезпечує гомогенне перемішування та просте регулювання умов реакції однорідно диспергованого неорганічного компонента в органічній полімерній матриці [9, 15, 21, 25–27]. Завдяки цьому можна досягнути синергетичного поєднання властивостей органічних і неорганічних фрагментів [1, 2].

Проблему несумісності органічних і неорганічних компонентів додатково можна вирішити, синтезувавши гібридні сполуки, в яких вони поєднані ковалентними зв'язками [28]. Такий підхід використано й у попередній роботі [29], де було вивчено електрофізичні характеристики титанвмісних епоксиретанів і розглянуто можливість використання їх як захисних оптично прозорих легких покриттів для кремнійових сонячних елементів. Уретанова складова даних покриттів забезпечує хороші механічні властивості, зокрема ударостійкість, однак є більш чутливою до дії кліматичних чинників, аніж епоксидна. Саме тому введення неорганічного фрагменту з УФ-екранувальними властивостями особливо важливе для уретанових систем.

Однак вплив природніх кліматичних чинників, таких як УФ-випромінення, кисень, підвищені вологість і температура, на властивості та деградацію Ti -вмісних епоксиретанів не оцінювали.

Відповідно, метою даної роботи було дослідити структуру епоксиретанів ангідридного тверднення з ультрамалим вмістом політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезованого золь-гель-методом у середовищі поліоксипропіленгліколю, та зміну їхніх характеристик після пришвидшеного старіння в клімакамері.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали

Для синтезу вихідного та титанвмісних епоксиретанових олигомерів (ЕУО) використали: толуїлендіізоціанат (суміш 2,4- та 2,6-

ізомерів толуїлендіізоціанату у масовому співвідношенні 80/20, вміст ізоціанатних груп — 42,0%, густина — 1,214 г/см³, фірма Bauer, Німеччина); поліоксипропіленгліколь (ПОПГ, ММ = 1000 г/моль, гідроксильне число — 106–118 мг КОН/г, фірма Sigma-Aldrich, США); епоксидну смолу DER-331 (вміст епоксидних груп — 22,4%, $\eta = 11,0$ Па·с за 25°C, $\rho = 1,16$ г/см⁻³ за 25°C, фірма Dow Chemicals, Німеччина); титан ізопропоксид (Ti(OPrⁱ)₄) (97%, ММ = 284 г/моль, фірма Sigma-Aldrich, США).

Синтез вихідного та титанвмісних ЕУО здійснювали за методикою, описаною в роботі [30]. Титаноксидну складову формували *in situ* золь-гель-методом за реакцією гідроліза-конденсація ізопропоксиду титану Ti(OPrⁱ)₄ в середовищі ПОПГ за співвідношення Ti(OPrⁱ)₄:H₂O = 1:2. Вміст політитаноксиду в Ti-ЕУО в перерахунку на TiO₂ становив 0,005 (Ti-ЕУО/1) та 0,020 мас.% (Ti-ЕУО/2).

Епоксиретанові композити (ЕУ, Ti-ЕУ/1, Ti-ЕУ/2) одержували на основі ЕУО і Ti-ЕУО та твердника — ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (*i*-МТГФА) у співвідношенні 10:9 із додаванням пришвидшувача тверднення — 2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенолу (УП-606/2) у кількості 1% від маси відповідного ЕУО або Ti-ЕУО. Тверднення композитів проводили в ступеневому режимі: 1 год. — 80°C, 2 год. — 100°C, 2 год. — 125°C. Зразки композитів товщиною у 200 ± 10 мкм формували між скляними пластинами, покритими антиадгезивом на основі диметилдихлорсилану.

2.2. Методи дослідження

Для аналізу характеру розподілу політитаноксиду в полімерній матриці застосовано метод світлової мікроскопії. Зразки плівок Ti-ЕУ досліджували за допомогою оптичного мікроскопа МБІ-6 в прохідному світлі за збільшення ×2250 (об'єктив з числовою апертурою $A = 1,25$, роздільна здатність $R \cong 300$ нм).

Порівняльну аналізу структури одержаних плівок ЕУ та Ti-ЕУ проводили методом ширококутного розсіяння Рентгенових променів на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого виконано за методом Дебая-Шеррера (на проходження первинного пучка Рентгенових променів крізь товщу досліджуваного зразка) з використанням CuK_α-випромінювання (довжина хвилі $\lambda = 0,154$ нм), монохроматизованого Ni-фільтром.

З метою дослідження впливу УФ-опромінення, температури та вологості на структуру, теплофізичні й оптичні властивості одержаних композитів їх на 30 діб поміщали в кліматичну камеру з апаратурою для запобіження утворенню конденсату на поверхні плівок під час випробувань за таких умов: температура —

$60 \pm 10^\circ\text{C}$, відносна вологість повітря — 95%, УФ-випромінення — 240 нм.

Хемічні зміни в структурі ЕУ та Ti-EУ під впливом УФ-опромінення, температури та вологости вивчали методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії багаторазово порушеного цілковитого внутрішнього відбивання (БПЦВВ).

Густина зразків до та після старіння визначали методом гідростатичного зважування, використовуючи ваги Radwag WPS 60/18C:C/2 із вбудованою функцією автоматичного визначення густини й ізооктан як рідину з відомою густиною. Густина ізооктану за температури у 23°C становила $0,6773 \text{ г/см}^3$. Точність мірвання на повітрі становить 0,0001 г, в середовищі ізооктану — 0,001 г.

Теплофізичні властивості одержаних епоксиретанових композитів характеризували за допомогою методів диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) та термогравіметричної аналізи (ТГА). ДСК-аналізу проводили на калориметрі Q100 (TA Instruments, США) в атмосфері азоту в температурному інтервалі від -50 до 200°C зі швидкістю нагрівання у 20°C/хв . Зразки масою $0,01 \pm 0,015 \text{ г}$ поміщали в алюмінієві капсули, які потім герметично закривали. Для досліджуваних зразків використали режим сканування «нагрівання–охолодження». За положенням середини ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності (C_p) визначали значення температури склування (T_c) полімеру. Для ТГА використовували прилад Q50 (TA Instruments, США). Зразки досліджували в температурному інтервалі від 20 до 700°C зі швидкістю нагрівання у 20°C/хв . в атмосфері повітря.

Методом спектрофотометрії досліджували оптичні властивості ЕУ- та Ti-EУ-плівок. Спектри пропускання знімали на спектрофотометрі Shimadzu UV — 2401PC з приставкою ISR-240A в діапазоні від 800 до 240 нм з товщиною щілини у 5 нм. Як білий стандарт використовували BaSO_4 , запресований вручну.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Світлова мікроскопія

Дослідження одержаних зразків плівок Ti-EУ методом світлової мікроскопії показало їхню прозорість, а отже, відсутність агрегатів політитаноксиду, розміри яких близькі або перевищують межю розрізнення оптичної системи мікроскопа ($R \cong 300 \text{ нм}$). До того ж відомо [31], що оптична прозорість полімерної композитної плівки є можливою за умови, якщо неорганічні включення мають розміри, значно менші, ніж 200 нм.

3.2. Метод ширококутного розсіяння Рентгенових променів

Детальніше структуру одержаних композитів вивчено методом ширококутного розсіяння Рентгенових променів. Одержані дифрактограми вихідного та Ті-вмісного ЕУ подано на рис. 1. На рентгенівській дифрактограмі вихідного ЕУ (рис. 1, крива 1) є один інтенсивний дифракційний максимум дифузного типу (судячи з його значної кутової півширини), що вказує на аморфну структуру полімерної системи. Кутове положення максимуму ($2\theta_m$) на дифрактограмі становить $16,6^\circ$. Період d близького порядку за трансляції у просторі фрагментів макромолекулярних ланцюгів і міжвузлових молекулярних ланок, згідно з Бреґґовим рівнянням $d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1}$ становить $0,53$ нм. Однак у діапазоні кутів розсіяння (2θ) Рентгенових променів від $3,8^\circ$ до $9,6^\circ$ має місце лінійна зміна інтенсивності (на відміну від звичайної інтенсивності, вказаної пунктиром), що свідчить про наявність віртуального дифракційного максимуму біля $2\theta_m \cong 6,2^\circ$, зумовленого близьким упорядкуванням міжвузлових ланок епоксиретанової сітки. Введення в об'єм епоксиретану Ті-складової ($0,020\%$) викликає появу вторинного за інтенсивністю дифузного дифракційного максимуму з вершиною біля $2\theta_m \cong 5,6^\circ$ (рис. 1, крива 2). Цей максимум зумовлено близьким упорядкуванням міжвузлових ланок епоксиретанової сітки; поряд з цим період d близького порядку за трансляції у просторі цих ланок становить $1,6$ нм. Таким чином, методом ширококутного розсіяння Рентгенових променів виявлено, що одержані плівки як вихідного, так і титановмісного ЕУ є аморфними, оскільки на дифрактограмах відсутні піки, характерні для кристалічних фаз TiO_2 .

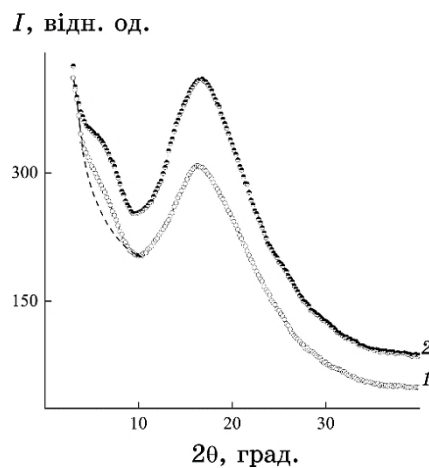


Рис. 1. Ширококутні дифрактограми зразків ЕУ (1) та Ті-ЕУ/2 (2).¹

Одержані результати є прогнозованими, оскільки відомо, що за золь-гель-синтези переважно формується аморфний TiO_2 [32, 33], а перехід у кристалічну фазу відбувається під час термічного оброблення за підвищених температур [34]. Автори [35, 36] припускають, що аморфна природа TiO_2 може бути зумовлена високою функціональністю прекурсора — алкоксиду Титану, яка забезпечує швидкий процес конденсації з утворенням жорсткої Ti-OH -сітки. Як наслідок, неповна гідроліза перешкоджає ущільненню TiO_2 -фази, яке у випадку наногібридів додатково ускладнюється одночасним перебігом полімеризації органічних мономерів.

3.3. Зміна зовнішнього вигляду та маси зразків після старіння

Зважаючи на можливість використання ЕУ як захисних покриттів, оцінювали їхню стійкість до дії атмосферних чинників.

Процес старіння відбувався в кліматичній камері, яка завдяки жорстким умовам уможливило за короткий час наближено змодельювати довготривалу поведінку матеріалів у природньому середовищі [37]. Щоб проаналізувати вплив шкідливих наслідків УФ-випромінення, вологи та тепла на властивості композитів, визначали зміну зовнішнього вигляду, маси, густини, хемічної структури та теплофізичних характеристик зразків.

У роботах [38, 39] на основі експериментальних досліджень показано, що дія ультрафіолетового випромінення, насамперед, впливає на декоративні характеристики полімерних композитів. Однак візуальна перевірка поверхні ЕУ- та Ti-EU -плівок після дії агресивних чинників у кліматичній камері показала відсутність липкості, пухирців і розтріскування.

Після перебування в клімакамері маса усіх зразків неістотно збільшилася. Це свідчить про те, що в умовах підвищеної вологості вони схильні до вбирання молекул води. Якби ж переважав процес деструкції, зумовлений підвищеною температурою, УФ-випроміненням або ж поєднанням їх, то зразки, навпаки, втрачали б масу. Під дією останніх двох кліматичних чинників можливе також дозшивання макроланцюгів, внаслідок якого маса зразків практично не змінюється [37]. Приріст маси зразків у клімакамері становить 0,60% для ЕУ та 0,11–0,12% для Ti-EU незалежно від вмісту політитаноксиду. Титанвмісні ЕУ сорбують менше вологи, ніж вихідний, оскільки, як було показано в дослідженні [29], характеризуються вищою гідрофобністю.

3.4. Аналіза ІЧ-спектрів зразків до та після старіння

Хемічні зміни отвердлених плівок до та після старіння (с) предста-

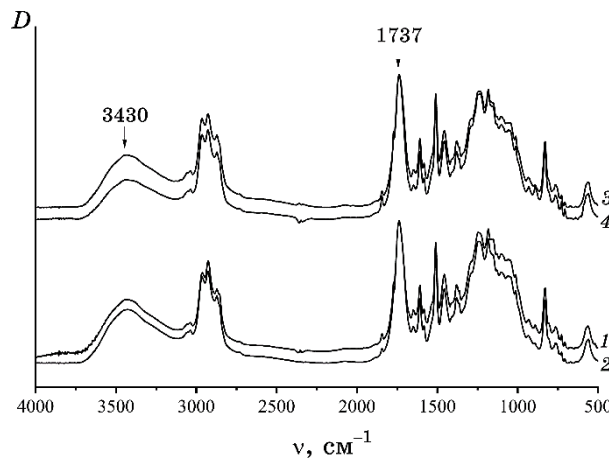


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 — ЕУ; 2 — ЕУ(с); 3 — Ti-EУ/2; 4 — Ti-EУ/2(с).²

влено на ІЧ-спектрах (рис. 2). З рисунку 2 видно, що істотних змін в ІЧ-спектрах після перебування в кліматичній камері не відбувається. Однак для обох зразків можна помітити незначне зростання інтенсивності широкої смуги вбирання з максимумом при 1737 cm^{-1} , притаманним коливанням С=О-груп. Це вказує на часткове окиснення епоксиретанів через дію агресивних чинників. Зазначимо, що саме карбонільний індекс широко використовують для контролю фотоокиснення полімерних матеріалів [40].

Окрім того, спектри Ti-EУ характеризуються пониженням інтенсивності смуги вбирання із максимумом при 3430 cm^{-1} , властивим гідроксильним групам. Це вказує на перебіг реакцій за їхньою участю. Такі ж самі зміни в ІЧ-спектрах спостерігали й інші автори [41] за УФ-опромінення композиційних матеріалів на основі епоксиду амінного тверднення.

Високе значення вологості повітря у клімакамері може сприяти завершенню процесу гідролізу ізопропоксиду Титану, який, як було зазначено вище [35, 36], часто є неповним, в той час як УФ-опромінення та нагрівання — додатковому зшиванню полімерів внаслідок взаємодії між ОН-групами. Таку конденсацію за дії підвищеної температури та УФ-світла, здатного викликати появу гідроксильних радикалів, дослідники [42] спостерігали для плівок, одержаних золь-гель-методом на основі тетраетилортосилікату та тетраетилортотитанату.

3.5. ДСК зразків до та після старіння

Криві залежності теплоємності від температури $C_p = f(T)$, оде-

ржані методом ДСК, для вихідних та Ti-EУ до та після старіння представлено на рис. 3.

Як видно з рис. 3, усім кривим притаманний один злам, що вказує на однофазну структуру досліджуваних зразків, за якими були визначені температура склування (T_c), стрибок теплоємності (ΔC_p) й інтервал склування (ΔT_c) (табл. 1).

Наведені в таблиці 1 дані показують, що із введенням політитаноксиду в ЕУ-полімерну матрицю зростають інкремент теплоємності та густина, але практично не змінюється температура склування Ti-EУ. Збільшення теплоємності пов'язане з внеском металовмісного неорганічного фрагменту із властивим йому високим значенням теплоємності. Треба відмітити, що введення фрагментів $(-TiO_2)_n$ в Ti-EУ (табл. 1) зумовлює істотне збільшення температурного інтервалу склування ΔT_c (від 9,10 до 15,07), що можна пояснити зміною довжини ланок кінетичних сегментів.

За результатами ДСК виявлено, що під час старіння обох полімерів помітно знижується ΔC_p (табл. 1). Водночас зростає густина зразків, що вказує на утворення більш густо шитої сітки, яка перешкоджає сегментній рухливості полімерних ланцюгів. Оскільки для Ti-вмісного ЕУ пониження ΔC_p є різкішим, то мож-

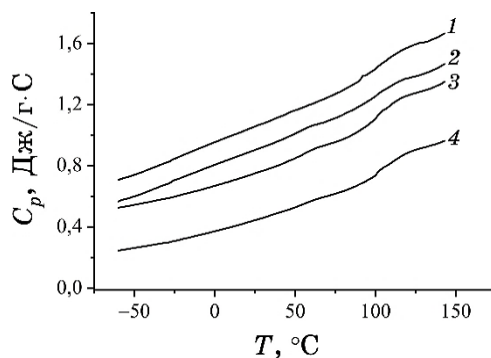


Рис. 3. ДСК-термограми: 1 — ЕУ; 2 — ЕУ(с); 3 — Ti-EУ/2; 4 — Ti-EУ/2(с).³

ТАБЛИЦЯ 1. Теплофізичні характеристики зразків.⁴

Зразок	T_c , °С	ΔC_p , Дж/г·град	ΔT_c , °С	Густина, г/см ³
ЕУ	100,34	0,1752	9,10	1,1725
ЕУ(с)	99,82	0,1596	9,28	1,1738
Ti-EУ/2	100,17	0,1889	15,07	1,1951
Ti-EУ/2(с)	100,28	0,1491	16,85	1,1993

на припустити, що наявність активних центрів TiO_2 сприяє реакціям зшивання, що узгоджується з даними, одержаними за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Отже, методом ДСК показано, що наявність політитаноксиду впливає на релаксаційну поведінку зразків, а дія атмосферних чинників змінює густину зшивання сіток, а отже — і теплофізичні характеристики даних полімерних систем.

3.6. Термостійкість композитів до та після старіння

Як відомо, частинки TiO_2 характеризуються високою термостійкістю та можуть сприяти підвищенню її для усього композиційного матеріалу [10, 11, 43]. Водночас, для композитів, наповнених частинками TiO_2 , інколи спостерігають пониження термостабільності, пов'язане з каталізованою металом окисною деструкцією полімеру [8]. Тому важливо дослідити вплив введення політитаноксиду на термостійкість епоксиретанових плівок і зміну її після дії таких чинників, як тепло, волога та УФ-випромінення. Криві термогравіметричної (ТГ) та диференційної термогравіметричної (ДТГ) аналіз епоксиретанів наведено на рис. 4.

Як видно з рисунку 4, термічна деградація ЕУ та Тi-ЕУ відбувається двостадійно. На першій стадії за $350\text{--}470^\circ\text{C}$ розпадаються уретанові зв'язки, руйнуються оксипропіленові ланки й епоксидна сітка [44, 45]. В цьому діапазоні температур для Тi-ЕУ також можуть розриватися зв'язки між фрагментами $(-\text{TiO}_2-)_n$ й органічною полімерною матрицею [46]. Друга стадія в діапазоні $470\text{--}600^\circ\text{C}$ відповідає подальшому окисному розкладанню вуглецевого

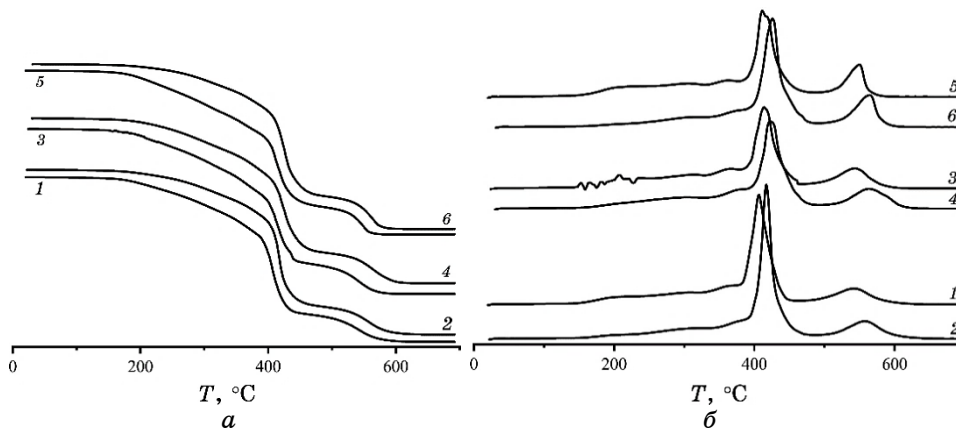


Рис. 4. ТГ-криві (а) та ДТГ-криві (б): 1 — ЕУ; 2 — ЕУ(с); 3 — Тi-ЕУ/1; 4 — Тi-ЕУ/1(с); 5 — Тi-ЕУ/2; 6 — Тi-ЕУ/2(с).⁵

кістяка молекули ЕУ.

В таблиці 2 наведено основні характеристики, одержані з кривих ТГ і ДТГ ЕУ-композитів: температури 5%- та 10%-втрат маси ($T_{5\%}$ і $T_{10\%}$ відповідно), температури, які відповідають максимальній швидкості втрати маси на основних стадіях деструкції, відсоток втрати маси на основних стадіях, а також коксовий залишок.

Аналіза початкового етапу деструкції за даними, поданими в табл. 2, вказує на те, що зі збільшенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ температури $T_{5\%}$ та $T_{10\%}$ понижуються з 212°C для ЕУ до 207 і 206°C для Ti-ЕУ/1 і Ti-ЕУ/2 відповідно, що пов'язане з випаровуванням низькомолекулярних летких сполук, утворених під час золь-гель-процесу.

З таблиці 2 також видно, що для титанвмісних зразків T_{\max} першої стадії та (меншою мірою) T_{\max} другої стадії термодеструкції є дещо вищими. Це пов'язане з тим, що за наявності Ti-вмісних центрів відбувається менш інтенсивна деструкція органічних складових. Подібні результати незначного зростання температур розкладання в літературі [43, 47, 48] пояснюють термостабільністю титану, його антиоксидантними властивостями й ефектом «екранування» проти передачі тепла.

Після 30-денного старіння в клімакамері істотно зросли температури термічної деградації $T_{5\%}$ і $T_{10\%}$ усіх епоксиретанів (рис. 4, а, б, табл. 2). Така поведінка може бути спричинена дозшиванням полімерів, яке зменшило швидкість деградації їх після УФ-опромінення, що узгоджується з результатами, одержаними методом ДСК (табл. 1). Початок деструкції найбільше зміщується для титанвмісних зразків з вищим вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$, — на $\cong 55^\circ\text{C}$, — у бік вищих температур порівняно з такими до старіння. Наявність титанових активних центрів, як уже зазначалося, може сприяти зшиванню макроланцюгів. Окрім того, в Ti-ЕУ-зразках може проявлятися антиоксидантний захист полімерної

ТАБЛИЦЯ 2. Дані ТГА.⁶

Зразок	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$		Втрата маси при $T_{\max}, \%$		Коксовий залишок, %
			I стадія	II стадія	I стадія	II стадія	
ЕУ	212	255	407	542	43,7	7,5	0,25
ЕУ(с)	245	292	416	555	49,9	8,4	0,11
Ti-ЕУ/1	207	244	413	543	43,5	7,1	0,06
Ti-ЕУ/1(с)	232	274	422	563	47,9	8,8	0,06
Ti-ЕУ/2	206	240	411	550	47,2	5,3	0,05
Ti-ЕУ/2(с)	260	304	425	565	45,2	5,6	0,05

матриці титаноксидними частинками.

Таким чином, одержані результати показують, що найвищу стійкість до термічної деградації має Ti-EУ/2 з найбільшою концентрацією TiO_2 , тобто політитаноксид за даних умов не виявляє фотокаталітичної активності, а навпаки, захищає полімерну матрицю від фотодеградації.

3.7. Оптичні характеристики зразків до та після старіння

Для вихідних і модифікованих епоксиретанових композитів було досліджено їхню оптичну прозорість у діпазоні видимих довжин хвиль і здатність до вбирання ультрафіолетового випромінювання. Графіки залежності коефіцієнта пропускання (T , %) зразків від довжини хвилі світла до та після перебування в клімакамері подано на рис. 5.

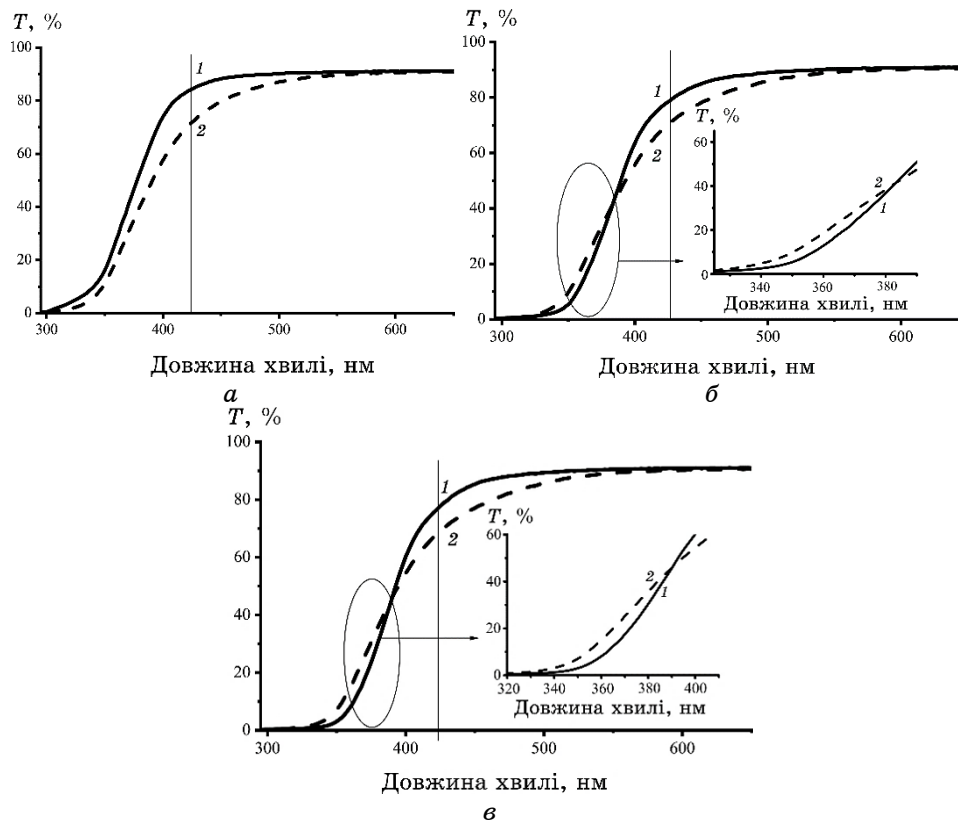


Рис. 5. Спектри пропускання ЕУ (а), Ti-EУ/1 (б) та Ti-EУ/2 (в); 1 — до клімакамери; 2 — після клімакамери.⁷

Аналіза зразків методом спектрофотометрії засвідчила достатньо високу прозорість ЕУ-зразків у ділянці видимого світла ($T \cong 90\%$ при 600 нм). Після опромінення зразків плівок ЕУ та Ti-ЕУ в клімакамері (рис. 5, криві 2) дещо знижується оптичне пропускання в діапазоні довжин хвиль 400–500 нм, проте, починаючи від 500 нм, значення коефіцієнта пропускання є стабільним. Найбільша втрата прозорості (при $\cong 425$ нм) ЕУ-плівки становить 18,2% (рис. 5, а), Ti-ЕУ/1 — 15,5% (рис. 5, б), а Ti-ЕУ/2 — 11,6% (рис. 5, в). До того ж, як видно з рис. 5, б, в, після пришвидшеного старіння в клімакамері діапазон прозорості Ti-вмісних епоксиретанів навіть неістотно розширився в бік УФ-світла. Все це може свідчити не лише про відсутність прояву фотокаталітичної активності TiO_2 , яка посилює фотодеградацію матриці в композитній плівці та призводить до втрат прозорості, а й про УФ-захисні властивості титанвмісних включень.

Фотокаталітична активність TiO_2 є низькою, якщо розмір його частинок перевищує 10 нм [49] або якщо, як у нашому випадку, TiO_2 перебуває в аморфній фазі (рис. 1) [50]. Зважаючи на значну кількість дефектів аморфного TiO_2 (обірвані зв'язки, спотворені ґратчасті структури) [51], практично повну відсутність його фотокаталітичної активності пояснюють [52] полегшеною рекомбінацією фотозбудженого електрона та позитивної дірки на дефектах, розташованих на поверхні та в об'ємі частинок, які діють як місця захоплення та/або рекомбінації [12]. Повністю аморфний TiO_2 переважно є фотокаталітично неактивним, незалежно від його площі поверхні [52].

4. ВИСНОВКИ

Синтезовані титановмісні епоксиретани ангідридного тверднення з ультрамалими добавками політитаноксиду, сформованого *in situ* золь-гель-методом у середовищі поліоксипропіленгліколю, характеризуються аморфною однорідною структурою та високою оптичною прозорістю.

Умови клімакамери, в яких проводили пришвидшені дослідження старіння зразків, а саме, УФ-випромінення, підвищені температура та вологість, сприяють перебігу реакцій дозшивання з утворенням більш густо зшитої структури, на що вказують результати ІЧ-спектроскопії, ДСК-аналізи та вимірювання густини.

Частинки TiO_2 не виявляють фотокаталітичну дію; натомість навіть за ультрамалого вмісту ефективно екранують ультрафіолетове випромінення та виявляють антиоксидантні властивості, свідченням чого є вища термостабільність Ti-ЕУ-композитів порівняно з вихідним і менша втрата прозорості під дією кліматичних чинників. Тобто політитаноксид забезпечує захист полімер-

ної матриці від деградації, тим самим подовжуючи термін придатності покриття.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Li, M. Meng Lin, M. S. Toprak, D. K. Kim, and M. Muhammed, *Nano Rev.*, **1**, No. 1: 5214 (2010); <https://doi.org/10.3402/nano.v1i10.5214>
2. X. Guo, W. Hou, W. Ding, Y. Fan, Q. Yan, and Y. Chen, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, No. 8: 946 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.05.018>
3. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall, *J. Mat. Chem.*, **15**, Nos. 35–36: 3559 (2005); <https://doi.org/10.1039/B509097K>
4. D. Blanc, A. Last, J. Franc, S. Pavan, and J.-L. Loubet, *Thin Solid Films*, **15**, No. 3: 942 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.177>
5. L. K. Massey, *The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers* (Ed. W. Andrew) (New York: Norwich: 2007), vol. II.
6. A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, and Y. Couturier, *Chemosphere*, **55**, No. 5: 763 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.038>
7. E. Tang, G. Cheng, and X. Ma, *Powder Technol.*, **161**, No. 3: 209 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.10.007>
8. F. Bondioli, M. E. Darecchio, A. S. Luyt, and M. Vessori, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, No. 3: 1792 (2011); <https://doi.org/10.1002/app.34264>
9. X. Xiao and C. Hao, *Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, **359**, Nos. 1–3: 82 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.067>
10. V. da Silva, L. dos Santos, S. M. Subda, R. Ligabue, M. Seferin, C. L. Carone, and S. Einloft, *Polym. Bull.*, **70**, No. 6: 1819 (2013); <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0927-y>
11. Z. Altıntaş, E. Çakmakçı, M. V. Kahraman, N. K. Apohan, and A. J. Güngör, *Sol–Gel Sci. Technol.*, **58**, No. 3: 612 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2435-6>
12. M. Zahorny, O. Lavrynenko, N. Tyschenko, M. Skoryk, A. Kasumov, O. Kornienko, and A. Ievtushenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 967 (2021) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.967>
13. J. Xiao, W. Chen, F. Wang, and J. Du, *Macromolecules*, **46**, No. 2: 375 (2013); <https://doi.org/10.1021/ma3022019>
14. S. Watson, D. Beydoun, J. Scott, and R. Amal, *J. Nanoparticle Res.*, **6**, No. 2: 193 (2004); <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000034623.33083.71>
15. A. N. Banerjee, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, **4**: 35 (2011); <https://doi.org/10.2147/NSA.S9040>
16. V. F. Matyushov, A. L. Tolstov, O. V. Gres, and P. S. Yaremov, *Theor. Exp. Chem.*, **54**: 46 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9544-z>
17. N. J. Kim, Y. H. La, S. H. Im, and B. K. Ryu, *Thin Solid Films*, **518**, No. 24: e156 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.093>
18. D. Pinto, L. Bernardo, A. Amaro, and S. Lopes, *Constr. Build. Mater.*, **95**, No. 1: 506 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>
19. P. K. Ghosh, A. Pathak, M. S. Goyat, and S. Halder, *J. Reinf. Plast. Comp.*,

- 31, No. 17: 1180 (2012); <https://doi.org/10.1177/0731684412455955>
20. M. G. Mizilevska, V. O. Kotsyubynsky, A. B. Hrubciak, and O. H. Tadeush, *Naukovy Visnyk Chernivetskogo Universitetu: Fizyka. Elektronika*, **4**, No. 1: 35 (2015) (in Ukrainian).
21. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107**, No. 7: 2891 (2007); <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
22. Y. Cao, P. Xu, P. Lv, P. J. Lemstra, X. Cai, W. Yang, W. Dong, M. Chen, T. Liu, M. Du, and P. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, No. 43: 49090 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14423>
23. M. M. Aslzadeh, M. Abdouss, A. M. Shoushtari, and F. Ghanbari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, No. 46: 44148 (2016); <https://doi.org/10.1002/app.44148>
24. M. Wiśniewski and K. Roszek, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, No. 5: 2460 (2022); <https://doi.org/10.3390/ijms23052460>
25. Z. Altuntas, E. C. Akmakc, M. N. K. Apohan, and A. Gungor, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **58**, No. 3: 612 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2435-6>
26. S. Karatas, C. Kizilkaya, N. Kayaman-Apohan, and A. Gungor, *Prog. Org. Coat.*, **60**, No. 2: 140 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.07.010>
27. D. Wang and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, **64**, No. 4: 327 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
28. T. Alekseeva, N. Kozak, and V. Shtompel, *Opt. Mater.*, **98**: 109493 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109493>
29. L. M. Yashchenko, L. O. Vorontsova, T. T. Alekseeva, T. V. Tsebrienko, L. P. Steblenko, A. M. Kuryliuk, and O. O. Brovko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 4: 747 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.747>
30. L. M. Yashchenko, L. O. Vorontsova, and O. O. Brovko, *Sposib Oderzhannya Kompozytsiyi dlya Zakhysnoho Optychno Prozoroho Pokryttya* [Method of Obtaining a Formulation for a Protective Optically Transparent Coating]: Patent 122605 UA. MKI, C2 (Publ. December 10, 2020) (in Ukrainian).
31. L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, *Polymer Microscopy* (New York: Springer Science & Business Media: 2008), vol. III.
32. N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, and M. I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides* (Boston: Kluwer Academic Publishers: 2002).
33. Y. F. You, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, and S. Q. Shi, *Ceram. Int.*, **40**, No. 6: 8659 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.083>
34. F. Z. Haque, R. Nandanwar, and P. Singh, *Optik*, **128**: 191 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025>
35. C. J. Brinker and A. J. Hurd, *J. Phys. III*, **4**, No. 7: 1231 (1994); <https://doi.org/10.1051/jp3:1994198>
36. M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant, and M. Manso, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **22**, Nos. 1–2: 139 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1011232807842>
37. Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, *Mater. Des.*, **47**: 424 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>
38. T. A. Nizina, *Zashchitno-Dekorativnyye Pokrytiya na Osnove Ehpoksidnykh i Akrilovyykh Svyazuyushchikh* [Protective and Decorative Coatings Based on

- Epoxy and Acrylic Binders] (Saint-Petersburg, Russian Federation: Mordovia University Publishing: 2007) (in Russian).
39. V. P. Selyaev, T. A. Nizina, and Yu. A. Lankina, *Mordovia University Bulletin*, **4**: 128 (2008) (in Russian).
 40. M. Brebu, *Polymers*, **12**, No. 166: 1 (2020); <https://doi.org/10.3390/polym12010166>
 41. S. Dixit and P. Verma, *Am. J. Polym. Sci. Eng.*, **1**, No. 1: 201400227 (2014).
 42. R. E. Van de Leest, *Appl. Surf. Sci.*, **86**, Nos. 1–4: 278 (1995); [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00398-X](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00398-X)
 43. T. T. Alekseeva, N. V. Yarovaya, and A. N. Gorbatenko, *Ukr. Khim. Zh.*, **81**, No. 9: 60 (2015) (in Russian).
 44. A. Nageswara, P. Sudher, and V. Brahman, *J. Polymer Mater.*, **27**, No. 1: 87 (2010).
 45. L. N. Yashchenko, T. T. Todosiychuk, K. V. Zapunnaya, and G. N. Krivchenko, *Polimernyi Zhurnal*, **29**, No. 4: 253 (2007) (in Russian).
 46. O. Kameneva, A. I. Kuznetsov, L. A. Smirnova, L. Rozes, C. Sanchez, A. Alexandrov, N. Bityurin, K. Chhor, and A. Kanaev, *J. Mater. Chem.*, **33**, No. 15: 3380 (2005); <https://doi.org/10.1039/B507305G>
 47. I. Stefanović, J. Dostanić, D. Lončarević, D. Vasiljević-Radović, S. Ostojić, S. B. Marković, and M. Pergal, *Hem. Ind.*, **73**, No. 1: 13 (2019); <https://doi.org/10.2298/HEMIND180530002S>
 48. A. Tarek, T. Hajime, and T. Tsutomu, *Polymer*, **45**, No. 23: 7903 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.022>
 49. Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, *J. of Phys. Chem. B*, **102**, No. 52: 10871 (1998); <https://doi.org/10.1021/jp982948+>
 50. V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, I. V. Kolesnik, A. S. Poluboyarinov, A. E. Becerikli, W. Grünert, and A. V. Garshev, *Appl. Catal. B-Environ.*, **195**, No. 15: 39 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010>
 51. A. Michael, *Surf. Sci. Rep.*, **66**, No. 67: 185 (2011).
 52. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, No. 19: 3746 (1997); <https://doi.org/10.1021/jp962702+>

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkivske Shose,
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Wide-angle x-ray diffractograms of the samples of EU (1) and Ti-EU/2 (2).

² Fig. 2. IR-spectra: 1—EU; 2—EU(weathering ageing); 3—Ti-EU/2; 4—Ti-EU/2(weathering ageing).

³ Fig. 3. DSC thermograms: 1—EU; 2—EU(weathering ageing); 3—Ti-EU/2; 4—Ti-EU/2(weathering ageing).

⁴ TABLE 1. Thermophysical characteristics of the samples.

⁵ Fig. 4. TG (a) and DTG (b) curves: 1—EU; 2—EU(weathering ageing); 3—Ti-EU/1; 4—Ti-EU/1(weathering ageing); 5—Ti-EU/2; 6—Ti-EU/2(weathering ageing).

⁶ TABLE 2. TGA data.

⁷ Fig. 5. Transmission spectra of EU (a), Ti-EU/1 (b) and Ti-EU/2 (c); 1—before weathering ageing; 2—after weathering ageing.

PACS numbers: 61.41.+e, 64.75.Va, 81.05.Lg, 81.07.Pr, 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.80.Tc

Математичне моделювання процесу термодеструкції полівінілхлориду, наповненого нанодисперсними металами

Б. Б. Колупаєв¹, Б. С. Колупаєв², В. В. Левчук², Ю. Р. Максимцев²,
О. В. Матвійчук²

¹Інститут кібернетики
Міжнародного економіко-гуманітарного університету
імені академіка Степана Дем'янчука,
вул. Степана Дем'янчука, 4,
33028 Рівне, Україна

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Степана Бандери, 12,
33028 Рівне, Україна

Досліджено вплив нанодисперсного металевого наповнювача (мідь (Cu), графіт (C)), одержаного шляхом електричного вибуху провідника (ЕВП) та електролізу, в кількості (φ) $0 \leq \varphi \leq 0,10$ об.% на величину термодеструкції систем полівінілхлориду (ПВХ) в температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq 660 \text{ K}$. Проведено розрахунок зміни маси ПВХ-систем під дією температурного поля, що уможливило в основу дослідження термодеструкції композиту запропонувати метод оптичної мікроскопії, який можна використати в центральних заводських лабораторіях (ЦЗЛ). За його допомогою показано, що під дією активної поверхні нанодисперсного Cu- й C-наповнювача відбуваються нелінійні зміни кінетичних параметрів термодеструкції, що підтверджено інтенсивним зростанням оптичної густини полоси 1428 cm^{-1} . Максимальний ефект термостійкості ПВХ-систем спостерігається, якщо $0,04 \leq \varphi \leq 0,08$ об.% Cu, що зумовлено донорно-акцепторною взаємодією між йонами Cu (акцептор) та полярними групами Cl із забезпеченням $\Delta E = 8,0 \cdot 10^{-20}$ Дж. Фактор ангармонічності атома Cl стосовно кола головних валентностей становить 0,9 (вихідний ПВХ), $3,6 \cdot 10^{-2}$ (для $\varphi = 0,01$ об.% Cu) і $1,7 \cdot 10^{-7}$ (для $\varphi = 0,10$ об.% Cu). Показано, що зміни величин структурно-кінетичної активності, коефіцієнта пакування, вільної енергії, внутрішнього тиску, енергії активації термічної деструкції викликано структуроутвореннями ПВХ, які мають різний час життя. Встановлено релаксацийний механізм процесу термодеструкції систем ПВХ+мідь-графіт, де «стрілкою» дії виступає енергія зовнішнього поля, забезпечуючи виконання принципу температурно-часової еквівалентності.

Нанодисперсні порошки Cu та C можна рекомендувати як активні наповнювачі ПВХ. Присутність їх забезпечує теплові коливання атомів H, Cl, C для $T \geq 410$ К (за коефіцієнта пакування $K = 0,64$ в об'ємі $3,8 \cdot 10^{-19}$ м³ навколо положення квазірівноваги), інтенсивно викликаючи на зміну величини межового шару в діапазоні $2,5 \cdot 10^{-18}$ м³ $\leq V_{\text{мш}} \leq 1,2 \cdot 10^{-7}$ м³. Результати розрахунків слугують основою для прогнозування, одержання й експлуатації ПВХ-систем з регульованим комплексом властивостей.

The effect of nanodispersed metal filler (copper (Cu), graphite (C)) obtained by means of the electrical explosion of conductor (EEC) and electrolysis in the amount (φ) $0 \leq \varphi \leq 0.10$ vol.% on the value of thermal destruction of polyvinyl chloride (PVC) systems in the temperature range $298 \text{ K} \leq T \leq 660 \text{ K}$. The calculation of the change in the mass of PVC systems under the influence of the temperature field is carried out that make it possible to propose an optical microscopy method, which can be used in the central factory laboratories (CFL) as a basis for the study of thermal destruction of the composite. As shown with using it, under the action of the active surface of nanodispersed Cu and C, non-linear changes in the kinetic parameters of thermodestruction occur, which are confirmed by the intensive growth of the optical density of the 1428 cm^{-1} band. The maximum effect of heat resistance of PVC systems is observed if $0.04 \leq \varphi \leq 0.08$ vol.% Cu due to the donor–acceptor interaction between Cu ions (acceptor) and polar Cl groups, providing $\Delta E = 8.0 \cdot 10^{-20}$ J. The anharmonicity factor of the Cl atom in relation to the main valence circle is of 0.9 (initial PVC), $3.6 \cdot 10^{-2}$ (at $\varphi = 0.01$ vol.% Cu) and $1.7 \cdot 10^{-7}$ (at $\varphi = 0.10$ vol.% Cu). As shown, the changes in the values of structural–kinetic activity, packing coefficient, free energy, internal pressure, activation energy of thermal destruction are caused by PVC structure formations, which have different lifetimes. The relaxation mechanism of the thermodestruction process of PVC + copper–graphite systems is established, where the ‘arrow’ of action is the energy of the external field ensuring the fulfilment of the principle of temperature–time equivalence. Nanodispersed Cu and C powders can be recommended as active PVC fillers. Their presence ensures thermal oscillations of the H, Cl, C atoms at $T \geq 410$ K (with a packing coefficient $K = 0.64$ in a volume of $3.8 \cdot 10^{-19}$ м³ around the quasi-equilibrium position) intensively causing a change in the value of the boundary layer in the range of $2.5 \cdot 10^{-18}$ м³ $\leq V_{\text{bl}} \leq 1.2 \cdot 10^{-7}$ м³. The results of the calculations serve as the basis for forecasting, fabrication and operation of PVC systems with an adjustable set of properties.

Ключові слова: термодеструкція, гнучкість макромолекул, нанодисперсність, структурний елемент, релаксація.

Key words: thermodestruction, flexibility of macromolecules, nanodispersity, structural element, relaxation.

(Отримано 22 вересня 2022 р.; доопрацьована версія — 29 вересня 2022 р.)

1. ВСТУП

Однією з актуальних проблем фізикохімії полімерів є дослідження руйнування полімерних ланцюгів макромолекул під дією фізичних, хемічних або біологічних чинників. В результаті такої деструкції зменшується молекулярна маса (ММ) полімеру та змінюється комплекс його властивостей. Розрізняють різні види деструкції [1], однак найбільш важливим серед них є механічне та термічне руйнування матеріалу. Відповідно, пошуки вчених спрямовано на розроблення різних форм і методів модифікування полімерів з метою розширення області експлуатації систем у термічних і механічних полях. В першу чергу, це досягається шляхом направленої зміни структуроутворень полімеру на молекулярному та надмолекулярному рівнях. Оскільки макромолекула виступає як запам'ятовувальний пристрій [2], це уможливорює використати методи молекулярної кінетики до технології одержання та самоорганізації полімерних систем за допомогою різноманітних інгредієнтів. В процесі дослідження теплових і механічних процесів у таких гетерогенних полімерних системах (ГПС) з'ясувалося, що необхідно додатково залучати структурні, механічні та калориметричні методи, використовувати наукові підходи статистичної фізики, термодинаміки, фізичної кінетики, фізики нелінійних явищ [2].

Нинішній стан досліджень ГПС відзначений особливою увагою вчених до вивчення систем з нанодисперсними металевими наповнювачами [3]. Перш за все, це зумовлено створенням структурно-статистичних моделей, які уможливають пояснити процес деструкції в композитах і вказати шляхи направленого регулювання теплофізичних і механічних властивостей матеріалу.

В першу чергу, це стосується ГПС на основі лінійних гнучколанцюгових полімерів, провідне місце серед яких займає ПВХ, який посідає друге місце в світі стосовно об'єму виробництва та використання виробів широкого споживання на його основі [4]. Однак, через низьку термостійкість, відносно невисоку температуру термодеструкції (T_d), специфічні умови зберігання й експлуатації виробів, виготовлених з пластифікованого ПВХ, обмежений час використання їх гостро ставить перед дослідниками розв'язання питань, пов'язаних з інтерпретацією молекулярного руху в полімері та його обмеженням, створенням нових технологій одержання систем з підвищеними показниками термодеструкції. В свою чергу, також необхідно продовжувати пошуки здешевлення матеріальної бази наукових і центральних заводських лабораторій (ЦЗЛ), в яких можна проводити дослідження й аналізу відповідних властивостей матеріалу на високому науковому рівні. Позитивне вирішення їх з'ясує розподіл температурних і

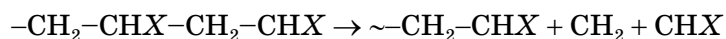
механічних полів у ГПС, одержаних на основі ПВХ, який містить нанодисперсні порошки металів і напівметалів в якості активних наповнювачів.

Виходячи з цього, метою роботи є: дослідження впливу металонанодисперсних порошоків міді (Cu) та графіту (C) як нових наповнювачів лінійних гнучколанцюгових полімерів на термічну деструкцію ПВХ; розроблення й опис моделей ГПС, які дають змогу, використовуючи метод міряння площ, визначити кінетичні параметри поведінки матеріалу в термічному полі з врахуванням релаксаційних процесів і принципу температурно-часової еквівалентності елементів структури композиту.

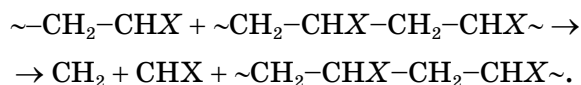
2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ Й АСИМПТОТИКА ЇЇ РОЗВ'ЯЗКУ

Для дослідження поведінки ПВХ-систем у термічних полях використовуємо модельні уявлення про структуру гнучколанцюгових полімерів [2]. Згідно з [5] вважаємо, що вона являє собою взаємне розміщення у просторі, внутрішню будову та характер взаємодії між структурними елементами, які утворюють макроскопічне тіло. Особливості такого підходу полягають у тому, що припускаємо наявність на одному із рівнів постійно ускладнювальних підсистем такої, яка визначає основні фізичні характеристики ГПС. У випадку ПВХ такою особливою підсистемою вважаємо макромолекулу, властивості якої у вигляді закодованої структурної інформації передаються через всі наступні рівні надмолекулярної організації (НМО) полімеру. Характерно, що опис НМО завдяки флюктуаційній природі не має коректних кількісних підходів. Тому деталізацію уявлень про рівні структурної організації та структурні елементи будемо класифікувати по трьох ознаках [2]: геометричній, термодинамічній і кінетичній. Це дасть можливість виявити та проаналізувати вплив нанодисперсного металу та температурного поля на прояв близького порядку в наповненому ПВХ, дискретність і флюктуаційність структурних організацій. Поряд з цим будемо враховувати рухливість і час життя відповідних структурних елементів як критерії їхніх кінетичної та термодинамічної стабільностей.

Згідно з [6] необхідною та достатньою умовою термічної деструкції макромолекул карболанцюгового полімеру є утворення активних центрів вільнорадикального типу. Первинним актом деструкції, як правило, виступає руйнування зв'язків C–C (кола) основного ланцюга, від'єднання кінцевих і/або бокових груп. Під час цього утворюються вільні радикали, які в подальшому можуть деполімеризуватися за схемою [7]



або вступати в реакцію передачі по ланцюгу між сусідніми макромолекулами атома Гідрогену, утвореного в результаті термодеструкції полімеру:



З метою підвищення термостабільності та термодеструкції ГПС, створених на їхній основі, необхідно не лише зменшити швидкість проходження первинної реакції руйнування макромолекул, збільшити міцність енергетичних зв'язків у ній, але і створити певні умови, які сприятимуть зменшенню швидкості перебігу термодеструкційних процесів. Відповідно, однією із основних задач фізикохімії полімерів є створення зовнішніх і внутрішніх чинників, які утруднюють здійснення процесів термодеструкції та приводять до підвищення експлуатаційних характеристик матеріалу. Для цього слід розробити новий метод визначення величини кінетичних коефіцієнтів процесу термодеструкції, який, не понижуючи ефективність результатів наукових досліджень ЦЗЛ, значно здешевить їхню матеріальну базу.

Також дослідимо, як впливає металонанодисперсний порошок міді (Cu) та графіту (C) як наповнювачів ПВХ, — типового представника карболанцюгових полімерів, — на швидкість перебігу реакції термодеструкції, величину її енергії активації, розширення температурного діяпазону експлуатації матеріалу.

Для цього релаксаційний стан системи зобразимо у вигляді спектру, де час життя окремих релаксаторів визначимо згідно зі співвідношенням Больцманна–Арреніуса [5]:

$$\tau_i(T) = B_i \exp\left(\frac{U_i}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де U_i — енергія активації i -го релаксаційного процесу, B_i — коефіцієнт, що має розмірність часу, τ_i — час релаксації, k_B — Больцманнова стала, T — температура. Слід зауважити, що не з'ясовано залежність релаксаційних властивостей композиту від часу власного життя (τ_i) структурних елементів, типу та вмісту нанодисперсного металевого наповнювача, топології, дії активних центрів його поверхні, температури. Для врахування впливу даних чинників на термодеструкцію ПВХ-систем припустимо, що частинки нанодисперсного металу розподіляються у вихідному ПВХ внутрішнім полем в залежності від характеру взаємодії між компонентами. Виникнення адсорбційних зв'язків з поверхнею під час формування композиту сприяє додатковому структуруванню системи, впливаючи на рухливість полімерних ланок, що

змінює умови перебігу релаксаційних процесів і величину τ_i для елементів структури тіла. Як результат такої взаємодії, макромолекули матриці контактують не з усією поверхнею наповнювача, а лише з її частиною, величина якої залежить від активності (α) наповнювача [5]:

$$\alpha = N^{-1} \ln(m_2/M_0), \quad (2)$$

де N — число частинок нанодисперсного наповнювача в масі полімеру m_2 , M_0 — початкова маса полімеру. Розглядаючи ГПС як статистично квазіізотропну систему та припустивши, що для вмісту наповнювача $0 \leq \varphi \leq 0,10$ об. % значення N достатньо велике, а розмір нанодисперсних частинок і їхній розподіл у полімерній матриці сталий, у випадку критичного наповнення полімеру [8], коли він повністю переходить у стан межового шару, маємо:

$$\alpha \cong \frac{V_{\text{н.к.}}}{V_{\text{н.к.}}} \ln \left(\frac{V_0}{V_{\text{н.к.}}} \right)^2, \quad (3)$$

де $V_{\text{н.к.}}$, V_0 — відповідно, об'єм частинки наповнювача при його критичному вмісті $V_{\text{н.к.}}$ й об'єм полімера. Межовий шар, виступаючи модифікатором властивостей композиту, змінює величину коефіцієнта (K) пакування структурних елементів системи. Представимо K як відношення власного об'єму ($V_{\text{вл.}}$) сукупності макромолекул до загального об'єму ($V_{\text{заг.}}$) по відношенню до 1 моля речовини [9]:

$$K = \frac{V_{\text{вл.}}}{V_{\text{заг.}}} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/\rho}, \quad (4)$$

де N_A — стала Авогадро, ΔV_i — інкремент Ван дер Ваальсового об'єму i -го атома, M — молекулярна маса повторюваної ланки, ρ — густина полімеру.

Відносну зміну маси або $V_{\text{заг.}}$ полімерної матриці під впливом нанодисперсного наповнювача із врахуванням вільної енергії структуроутворень визначимо, як [10]

$$\gamma = \left[\left(\frac{1+2\varphi}{2(1-\varphi)} \right) \left(\frac{0,55}{\varphi+0,01} \right) + 1 \right]^{-2/3}, \quad (5)$$

Аналіза залежності $\gamma = f(\varphi)_T$ дасть можливість прослідкувати зміну морфологічної гетерогенності систем, вказавши на утворення локальних асоціатів на межі полімерна матриця-активні центри поверхні нанодисперсної міді та графіту. За таких умов має також змінюватися величина внутрішнього тиску (P), який

характеризує квазірівноважний стан системи, тобто [11]

$$P = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} E, \quad (6)$$

де μ — Пуассонів коефіцієнт, E — динамічний модуль пружности за об'ємної деформації тіла.

Проведемо на основі законів збереження [8] феноменологічне дослідження процесу термодеструкції ПВХ-систем, який характеризується макроскопічними параметрами (P , V , T). Так, закон збереження енергії для теплоти, внутрішньої енергії та виконаної під час цього роботи запишемо у вигляді [12]

$$\delta Q = c m dT + P dV, \quad (7)$$

де c , m — теплоємність і маса тіла відповідно.

Встановлено [11], що внутрішній тиск визначається величиною сили притягання/відштовхування між структурними елементами системи, віднесеної до одиниці її площі, тобто $P = f(r)/r^2$, де $f(r) = dW/dr$, r — міжатомова віддаль, W — потенціал Морзе [5], та виникає як результат ангармонічності їхніх коливань. Тому рівняння (7) можна представити як

$$\frac{\delta Q}{V} = \frac{c m dT}{V} + \frac{P dV}{V}, \quad (8)$$

де $\delta Q/V$ — об'ємна густина теплової енергії тіла. Проінтегрувавши дане співвідношення, маємо:

$$\frac{\Delta Q}{V} = c_p \Delta T + P \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (9)$$

де $\Delta Q = Q_2 - Q_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$; V_2 , V_1 — відповідні об'єми. Розрахунок величини $\Delta Q/V$, проведений на основі сил міжатомової та міжмолекулярної взаємодій між підсистемами полімерів, показує [11], що вона дорівнює тепловому тиску. Це уможливило представити рівняння (9) у вигляді

$$c_p \Delta T + P \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} E \quad (10)$$

і визначити температурну область (ΔT) початку процесу термодеструкції матеріалу:

$$\Delta T = \frac{1}{c_p} \left[\frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} E - P \ln \frac{V_2}{V_1} \right]. \quad (11)$$

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Основою для одержання композитів слугував ПВХ марки KSR-676 молекулярної маси у $1,4 \cdot 10^5$. Це зумовлено тим, що: 1) в ланці $[\text{CH}_2\text{CHCl}]$ більше половини маси належить атому Хлору, що уможлиблює прослідкувати його взаємодію з активними центрами поверхні нанодисперсного металу як наповнювача; 2) ПВХ може слугувати основою модельних уявлень про гнучколанцюгові полімери та гетерогенні системи на їхній основі; 3) є гостра потреба у нових активних модифікаторах карболанцюгових полімерів, які відповідають вимогам промисловости.

В якості наповнювачів ПВХ вибрано нанодисперсні порошки міді та графіту. Встановлено [13], що на поверхні Cu є активні центри, здатні до донорно-акцепторної взаємодії; між атомами металу та структуроутвореннями полімеру в системі адгезив-субстрат можливі хемічні зв'язки та виникнення $d-s$ -переходів; окиснення Cu не викликає повної нейтралізації йонів поверхні; системи ПВХ + Cu можуть знайти широке використання в наукових і промислових областях. Наночастинки міді одержували методом електричного вибуху провідника (ЕВП); відповідно до порошкових стандартів ISPDS PDF-2, вони відповідали кристалітам Cu та мали розмір у 35 ± 1 нм [14].

Нанодисперсний графіт одержували електролітичним методом [15] з використанням графітових електрод. В якості електроліту слугував розчин NaCl у дистильованій воді (концентрація — $0,5$ кг/м³) за температури у 371 К і густини струму у 100 А/м². Тривалість експерименту становила $2,88 \cdot 10^4$ с. З метою рівномірного використання площ електрод через кожних $1,80 \cdot 10^3$ с здійснювали реверс постійного струму. Величина рН електроліту, визначена за допомогою йонометра Н-130м, протягом всього експерименту становила 8,0. Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_α -випромінення за кімнатної температури. Анодна напруга та сила струму становили, відповідно, $41 \cdot 10^3$ В і $2,1 \cdot 10^{-4}$ А. Крок сканування дифрактограми — 15,65 К, а час експозиції — 5 с. Обробку результатів експерименту проводили за допомогою програми X-Ray Scanner Graphic 1,28 та Origin 6.0. Розрахунки показали, що кристал графіту має пласку ґратницю, а середній розмір нанокристалів становить 40 ± 2 Нм. Значна тепло- й електропровідність, теплостійкість, прозорість в ІЧ-області, анізотропія механічних властивостей, інертність щодо ряду агресивних середовищ слугують додатковими чинниками, які визначили вибір графіту в якості наповнювача ПВХ.

Зразки ПВХ-композитів із вмістом $0 \leq \varphi \leq 0,10$ об.% наночастинок міді та графіту готували у вигляді полімерних плівок тов-

щиною у 150 ± 10 мкм і діаметром у $(25 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ м в T - p -режимі ($T = 393$ К, $p = 10$ МПа) з наступним охолодженням за швидкості у $5 \cdot 10^{-2}$ К/с. Об'ємний вміст наповнювача зумовлений відсутністю сегрегацій, утворення топології фаз і високою активністю малих вмістів інгредієнтів [5].

В основу дослідження термодеструкції ПВХ-систем покладено метод оптичної мікроскопії [16] з використанням мікроскопа SIGETA MB-302 40x÷1600x LED Trino з телекамерою, перегляд, збереження й обробку інформації з якої проводили за допомогою програми Tour View в форматі File Type (*.tft) з використанням калібрувальної лінійки із еталонною віддаллю у 10^5 пікселів на метр. ІЧ-спектри пропускання систем ПВХ + (С) Сu одержували при $T = 293$ К за допомогою спектрометра SPECORD-75 IR (Carl Zeiss, Німеччина) за методом базової лінії [16].

Визначення тепломісткості ГПС і величини теплових ефектів проводили з використанням дериватографа марки Ф. Паулік, І. Паулік і Л. Ердей марки 3427-1000°C фірми «МOM» (Угорщина) [16].

Припустимо, що загальна кількість термічно зруйнованих кіл головних валентностей макромолекули ПВХ значно менша загальної кількості мономерних ланок підкоряється закону нульового та першого порядків [6]. Це уможливорює зміну маси полімерної матриці під дією температурного поля представити як

$$dM = -MLdT, \quad (12)$$

де L — термічний коефіцієнт процесу термодеструкції. Розділивши змінні, рівняння (12) набуває виду:

$$\int_{M_0}^{M_1} \frac{dM}{M} = - \int_{T_0}^{T_1} LdT. \quad (13)$$

Після інтегрування співвідношення (13) одержимо, що

$$M_1 = M_0 \exp(-L\Delta T), \quad (14)$$

де $\Delta T = T_1 - T_0$. Відповідно, кількість полімеру, яка залишилася після процесу термодеструкції при T_1 , становить

$$M = M_0 (1 - e^{-L\Delta T}). \quad (15)$$

Враховуючи, що зразок виготовлено у вигляді тонкої плівки товщиною h і діаметром d , співвідношення (15) представимо як

$$\rho \Pi h = \rho_0 \Pi_0 h (1 - e^{-L\Delta T}), \quad (16)$$

де Π та Π_0 — площі зразка при T та T_0 відповідно; ρ , ρ_0 — густина системи при цих температурах. Оскільки h задовольняє умову $h \ll d$, $h \neq 0$, маємо:

$$\Pi = \alpha \Pi_0 (1 - e^{-L\Delta T}), \quad (17)$$

де $\alpha = \rho_0/\rho$.

Термодеструкцію та термостійкість, як першу її стадію, досліджують також в залежності від швидкості нагрівання композиту або в ізотермічних умовах ($T_1 = \text{const}$ і $M = f(t)_{T_1}$), що уможливило описати зміну досліджуваної маси у вигляді

$$dm = -M_0 \beta dt, \quad (18)$$

де β — термічний коефіцієнт термодеструкції, який характеризує відносну втрату маси зразка за ізотермічних умов за одиницю часу; t — час.

За таких умов дослідження

$$M = M_0 (1 - e^{-\beta \Delta t}), \quad (19)$$

де Δt — проміжок часу перебування зразка при T_1 . Відповідно, даний параметер β , як і L (рівняння (17) характеризує сумарну енергетику процесів, пов'язаних з термостійкістю та термодифузиею, оскільки вони зумовлені дифузиею [16], руйнуванням хемічних зв'язків [6], топологією структуроутворень композиту [4] та пов'язані з величиною енергії активації (E) термодеструкції [6]. Слід зауважити, що моделі, яких було запропоновано для визначення величини E , не в повній мірі враховують сукупність чинників і фізику процесу термодеструкції ГПС [16]. Величини β і L (співвідношення (17) і (19)) визначимо як

$$L = \frac{1}{\Delta T} \ln \frac{\Pi_0}{\Pi_i}, \quad (20)$$

$$\beta = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{\Pi_0 \rho_0}{\Pi_i \rho}. \quad (21)$$

Характерно, що криві залежності L від Π_i , розраховані для температурної області $T_c \leq T \leq 550$ К системи ПВХ + С (Cu), близькі за характером до кінетичних кривих нульового та першого порядків оцінювання величини термічної стабільності полімерів різного класу [16].

Це дало можливість із врахуванням того, що реакція термодеструкції ПВХ відбувається за схемою «тверде тіло \rightarrow тверде тіло + газ», розрахувати, виходячи з кінетичних кривих залежностей $\ln \Pi_i/\Pi$ та Π_0/Π_i від температури, величину E як

$$E = \frac{\ln\left(\frac{\Pi_1 + \Pi_2}{\Pi_1}\right) 34\Pi_1\Pi_2}{\Pi_2 - \Pi_1}, \quad (22)$$

де Π_1 і Π_2 — величини площ, які відповідають температурам T_1 і T_2 інтервалу $[T_0; T_i]$ ($i = 1, 2$) кінетичних кривих $\Pi_i = f(T)$; T_0 — початкова температура.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження кінетичних параметрів (L , β , E) ПВХ-систем показали, що їхні величини залежать від температури, типу та вмісту нанодисперсного наповнювача (Сu, С) у композиті. На рисунку 1 наведено результати залежності величини L від Π_i , розраховані для області температур $T_c \leq T \leq 660$ К (де T_c — температура склування тіла) вздовж неперервної кривої зміни площі (Π_i) термодеструктованого зразка. Характерно, що у випадку системи ПВХ + 0,02 об.% С при $T > 510$ К відбувається нелінійне зменшення величини $\Delta\Pi = \Pi_0 - \Pi_i$ за рахунок зростання Π_i . Це є свідченням термодеструкції матеріалу, процес якої інтенсивно пришвидшується при $T > 600$ К. Слід зазначити, що в діапазоні температур 350 К $\leq T \leq 375$ К інтенсивно зростає оптична густина полоси 1428 см⁻¹ (рис. 2), яка, згідно з твердженнями [6], відповідає за структурні зміни ПВХ. За оптичну полосу внутрішнього стандарту обрано 2920 см⁻¹. Зростання величини відношення $1428/2920$ для ПВХ-систем вказує на наявність надмолекулярних структурних впорядкувань полімерної матриці, які відпові-

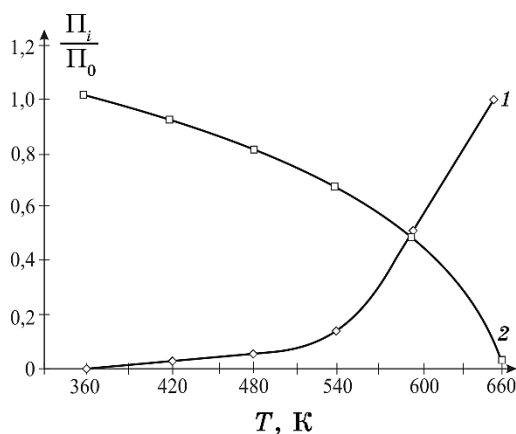


Рис. 1. Кінетичні криві термодеструкції систем ПВХ + С ($\varphi = 0,02$ об.%): 1 — Π_i/Π_0 ; 2 — $\ln(\Pi_0/\Pi_i)$.¹

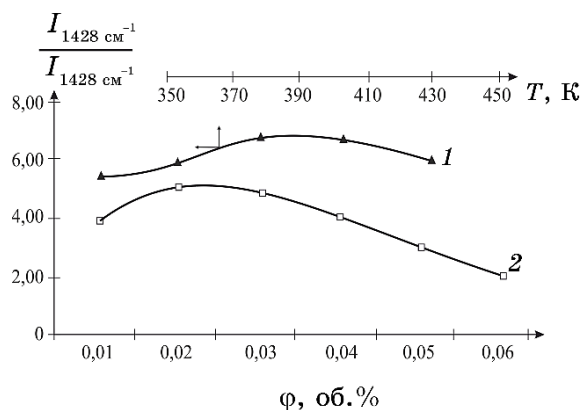


Рис. 2. Залежність відносної оптичної густини смуг 1428 см^{-1} і 2920 см^{-1} від температури (1) при $\phi = 0,01$ об. % та вмісту (2) графіту при $T = 300 \text{ К}$ у ПВХ.²

дають за комплекс властивостей матеріалу.

Підтвердженням даного висновку є зміни величини ступеня активності наповнювача (рівняння (2)) в залежності від фізико-хімічної природи нанодисперсного металу та його вмісту. У міру збільшення ϕ Си в ПВХ величина α нелінійно спадає, маючи при $T = 348 \text{ К}$ локальний максимум в області $0,20$ об. % і величину $d\alpha/d\phi$ у $2,20 \cdot 10^{-21}$ моль/об. %. Характерно, що в діапазоні $0,01 \leq \phi \leq 0,09$ об. % Си величина α сягає максимального значення $6,61 \cdot 10^{-21}$ моль/об. %. У випадку нанодисперсного графіту характер залежності $\alpha = f(\phi)_T$ зберігається і у міру збільшення концентрації ізотерми активностей наповнювача зближаються. Це вказує на те, що із зростанням вмісту Си(С) кількість структуроутворень ПВХ, здатних до ентропійного й енергетичного взаємочинів з активними центрами поверхні, зменшується.

В свою чергу, має місце зміна величини щільності пакування структуроутворень ПВХ-систем, розрахована згідно зі співвідношенням (4). Знаючи мікропараметри груп $[\text{CH}_2, \text{CHCL}]$ і активних центрів поверхні міді та графіту, на рис. 3 представлено результати розрахунку величини K (при $300 \text{ К} \leq T \leq 353 \text{ К}$), яка нелінійно змінюється у всьому діапазоні вмісту наповнювача. Так, в області змін $0 \leq \phi \leq 0,05$ об. % Си спостерігається ущільнення структури композиту, а при $0,05 \leq \phi \leq 0,10$ об. % наповнювача характер залежності $K = f(\phi)_T$ стає спадним, вказуючи на розпушення структури композиту в області температур $292 \text{ К} \leq T \leq 343 \text{ К}$. Така кінетика структуроутворень дає можливість під дією зовнішнього теплового поля реалізувати рухливість структурних елементів. На правомірність даного твердження вказують результати температурної залежності величини коефіцієнта пакування

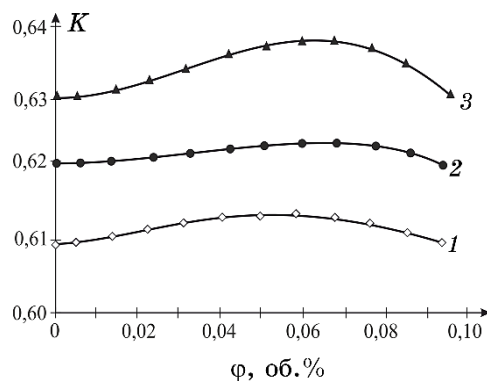


Рис. 3. Концентраційна залежність величини K систем ПВХ + Cu при $300 \leq T \leq 353$ К: 1 — 300 К; 2 — 343 К; 3 — 353 К.³

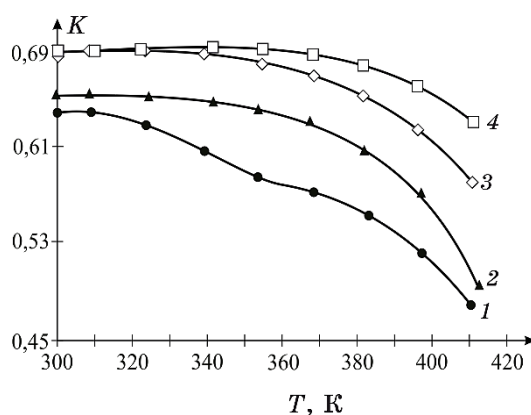


Рис. 4. Температурна залежність величини (K) пакування молекулярної структури ПВХ-систем: 1 — ПВХ + 0,10 об.% С; 2 — ПВХ + 0,06 об.% С; 3 — ПВХ; 4 — ПВХ + 0,06 об.% Cu.⁴

молекулярної структури системи (рис. 4).

В температурному діапазоні $300 \text{ К} \leq T \leq 420 \text{ К}$ зростає тепловий рух структуроутворень, який протидіє встановленню рівноважного стану системи. Як сумарний ефект, все це сприяє виникненню та перебігу деструктивних процесів під дією зовнішніх полів. Так, при $T \geq 410 \text{ К}$ інтенсивно розвивається процес термодеструкції, який слідує за зростанням рухливості не лише атомів Н, але й С та Сl. Враховуючи, що атоми Сl макромолекули ПВХ являють собою сфери міжмолекулярного радіуса у $1,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [15], за коефіцієнта пакування $K = 0,64$ в об'ємі нанодисперсного графіту, середній об'єм композиту, який забезпечує теплові коливання атомів навколо положення квазірівноваги становить

$3,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$. Найбільш інтенсивно відбувається зміна величини межового шару в діапазоні $2,5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \leq V_{ML0} \leq 1,2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3$, захоплюючи область $0,01 \leq \varphi \leq 0,05 \text{ об.}\%$ ущільнення з наступним розпушенням структуроутворень при $0,05 \leq \varphi \leq 0,10 \text{ об.}\%$ вмісту інгредієнтів. Проведені розрахунки, виконані згідно з потенціалом Морзе при $D = 4,0 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $b = 3,22/x$, $m_1 = 10,8 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, $T = 300 \text{ К}$, $\xi/x_0 \leq 1,245$, показали, що в композиті реалізуються коливання в системі атомів $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$ в діапазоні $\nu_i 3,0 \cdot 10^{11} - 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Порівняння розрахункових значень ν_i з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень встановили, що атомарне оточення $\text{C}(\text{H}, \text{Cl})$ для взаємодійних координат (C, H) здійснює теплові коливання з частотою $2,8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. У міру збільшення вмісту нанодисперсної міді відбувається зміщення ν_i в область $3,0 \cdot 10^{12} - 6,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, а при $\varphi = 0,10 \text{ об.}\%$ Cu наступає поляризація $\text{C}-\text{Cl}$ -зв'язків при $400 \text{ К} \leq T \leq 420 \text{ К}$ на відміну від вихідного ПВХ, яка реалізується при $390 \text{ К} \leq T \leq 415 \text{ К}$. Характерно, що у випадку вихідного ПВХ, фактор ангармонічності коливань атома Cl щодо кола головних валентностей становить $0,90$, а при $\varphi = 0,01$ і $0,10 \text{ об.}\%$ Cu він дорівнює $3,6 \cdot 10^{-2}$ і $1,7 \cdot 10^{-3}$ відповідно [14].

Тепловий рух $\text{Cl}-\text{H}$ -зв'язку з підвищенням температури зумовлює руйнування $\text{C}-\text{Cl}$ - і $\text{C}-\text{H}$ -зв'язків, викликаючи процеси термодеструкції системи. Як було показано, за допомогою нанодисперсних порошоків міді та графіту вдається шляхом енергетичного й ентропійного взаємочинів, в першу чергу, атома Cl з відповідними складовими атомів композиту, збільшити величину енергії термодеструкції ПВХ-систем (рис. 1). Виявляється, що для вихідного ПВХ величина E дорівнює $68 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, що добре узгоджується з даними, одержаними іншими методами [16]. Для систем $\text{ПВХ} + \text{Cu}$ спостерігається більш інтенсивне в порівнянні з композитом $\text{ПВХ} + \text{C}$ зростання величини енергії активації, максимальний ефект чого має місце в діапазоні $0,04 \leq \varphi \leq 0,08 \text{ об.}\%$ вмісту наповнювача. Це вказує на більш інтенсивне структурне впорядкування композиту за рахунок взаємодії ПВХ з активними центрами поверхні міді, оскільки йони Cu володіють акцепторними властивостями, а макромолекули полімеру, які містять полярні групи Хлору (Cl), — донорними. Відповідно, між ними є донорно-акцепторна взаємодія [5]. При концентрації донорних і акцепторних центрів порядку $10^{17} - 10^{18} \text{ м}^{-2}$ число взаємодійних пар на площі у 1 м^2 становить $4 \cdot 10^{17}$, що відповідає різниці між потенціальними енергіями електрона у донорному (Cl) й акцепторному (Cu) центрах порядку $\Delta E = 8,0 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$.

4. ВИСНОВКИ

Запропоновано оптичний метод визначення величини енергії ак-

тивації процесу термічної деструкції ПВХ, який містить в якості наповнювача нанодисперсні порошки міді та графіту. Встановлено кількісний взаємозв'язок між температурною областю термостійкості композиту, енергією активації процесу термодеструкції та структурно-чутливими характеристиками матеріалу (густиною, тепломісткістю, Пуассоновим коефіцієнтом, внутрішнім тиском, об'ємною густиною теплової енергії, межовим шаром), які залежать від вмісту ($0 \leq \varphi \leq 0,10$ об.%), типу (мідь, вуглець) нанодисперсного металу та температури ($298 \text{ K} \leq T \leq 660 \text{ K}$). Під дією активних центрів поверхні наповнювача відбуваються нелінійні зміни кінетичних параметрів термодеструкції, які мають релаксаційну природу та визначаються часом життя структурних елементів композиту. Максимальний вплив нанодисперсного наповнювача на величину енергії активації термодеструкції ПВХ-систем спостерігається при $0,04 \leq \varphi \leq 0,08$ об.% Cu, C. Проведені дослідження дають змогу прогнозувати, одержувати й експлуатувати ПВХ-системи в якості термоізоляторів, теплоносіїв, узгоджувальних пристроїв в області термічних полів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, *Коллоидная химия полимеров* (Київ: Наукова думка: 1967).
2. С. Я. Френкель, И. М. Цыгельный, Б. С. Колупаев, *Молекулярная кибернетика* (Львів: Світ: 1990).
3. И. Н. Андрусимина, *Український журнал сучасних проблем токсикології*, 3: 5 (2011);
<http://protox.medved.kiev.ua/index.php/ru/issues/2011/3/item/93-metal-nanoparticles-types-of-production-physicochemical-properties-methods-of-investigation-and-toxicity-assessment>
4. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**, No. 15: 3187 (2008);
[doi:10.1016/j.polymer.04.017](https://doi.org/10.1016/j.polymer.04.017)
5. Б. С. Колупаев, *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем* (Львів: Вища школа: 1980).
6. T. Yoshikatsu, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, No. 7: 1321 (2011);
[doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019)
7. P. H. C. Camargo, *Mat. Res.*, **12**, No. 1: (2009);
<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
8. В. В. Колупаев, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, **44**: 133: (2008);
<https://doi.org/10.3103/S1068375508020105>
9. А. А. Аскадский, В. И. Кондратенко, *Компьютерное материаловедение полимеров. Атомно-молекулярный уровень* (Москва: Научный мир: 1999), т. 1.
10. В. В. Колупаев, V. V. Klepko, E. V. Lebedev, and T. G. Lyashuk, *Polym. Sci. Ser. A*, **56**, 337: (2014); <https://doi.org/10.1134/S0965545X14030067>
11. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартнев, *Физические свойства неупорядоченных структур* (Новосибирск: Наука: 1982).

12. M. Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge: Cambridge University Press: 2007); <https://doi.org/10.1017/CBO9780511815898>
13. В. Ф. Куропатенко, *Доклады РАН*, **403**, № 6: 761 (2005).
14. Б. Б. Колупаев, Б. С. Колупаев, В. В. Левчук, Ю. Р. Максимцев, В. О. Сідлецький, *Ж. нано-електрон. фіз.*, **10**, № 2: 020025(5) (2018); <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/68501>
15. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, B. D. Nechyporuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskii, *Mech. Compos. Mater.*, **54**: 333: (2018); <https://doi.org/10.1007/s11029-018-9743-7>
16. *Новое в методах исследования полимеров* (Ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова) (Москва: Мир: 1968).

REFERENCES

1. Yu. S. Lipatov, *Kolloidnaya Khimiya Polimerov* [Colloid Chemistry of Polymers] (Kiev: Naukova Dumka: 1967) (in Russian).
2. S. Ja. Frenkel', I. M. Tsygel'nyy, and B. S. Kolupaev, *Molekulyarnaya Kibernetika* [Molecular Cybernetics] (L'viv: Svit: 1990) (in Russian).
3. I. N. Andrusimina, *Ukrainskyi Zhurnal Suchasnykh Problem Toksykologii*, **3**: 5 (2011); <http://protox.medved.kiev.ua/index.php/ru/issues/2011/3/item/93-metal-nanoparticles-types-of-production-physicochemical-properties-methods-of-investigation-and-toxicity-assessment>
4. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**, No. 15: 3187 (2008); [doi:10.1016/j.polymer.04.017](https://doi.org/10.1016/j.polymer.04.017)
5. B. S. Kolupaev, *Relaksatsionnyye i Termicheskie Svoistva Napolnennykh Polimerov* [Relaxation and Thermal Properties of Filled Polymers] (L'viv: Vyshcha Shkola: 1980) (in Russian).
6. T. Yoshikatsu, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, No. 7: 1321 (2011); [doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.019)
7. P. H. C. Camargo, *Mat. Rec.*, **12**, No. 1: (2009); <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
8. B. B. Kolupaev, *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, **44**: 133 (2008); <https://doi.org/10.3103/S1068375508020105>
9. A. A. Askadskiy and V. I. Kondratenko, *Kompyuternoye Materialovedenie Polimerov. Atomno-Molekulyarnyi Uroven* [Computer Materials Science of Polymers. Atomic-Molecular Level] (Moskva: Nauchnyi Mir: 1999), vol. **1** (in Russian).
10. B. B. Kolupaev, V. V. Klepko, E. V. Lebedev, and T. G. Lyashuk, *Polym. Sci. Ser. A*, **56**: 337: (2014); <https://doi.org/10.1134/S0965545X14030067>
11. D. S. Sanditov and G. M. Bartenev, *Fizicheskie Svoistva Neuporyadochennykh Struktur* [Physical Properties of Disordered Structures] (Novosibirsk: Nauka: 1982).
12. M. Kardar, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge: Cambridge University Press: 2007); <https://doi.org/10.1017/CBO9780511815898>
13. V. F. Куропатенко, *Doklady RAN*, **403**, No. 6: 761 (2005) (in Russian).
14. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. O. Sidletskiy, *Zh. Nano-Elektron. Fiz.*, **10**, No. 2: 020025(5) (2018); <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/68501>

15. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, B. D. Nechyporuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskii, *Mech. Compos. Mater.*, **54**: 333 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11029-018-9743-7>
16. *Novoye v Metodakh Issledovaniya Polimerov* [New in Polymer Research Methods] (Eds. Z. A. Rogovina and V. P. Zubova) (Moskva: Mir: 1968) (in Russian).

¹*Institute of Cybernetics
of the Academician Stepan Demianchuk International University of Economics and Humanities,
4, Stepan Demianchuk Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine*

²*Rivne State University of Humanities,
12, Stepan Bandera Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Kinetic curves of thermal destruction of systems PVC + C ($\varphi = 0.02$ vol.%): 1— Π_i/Π_0 ; 2— $\ln(\Pi_0/\Pi_i)$.

² **Fig. 2.** Dependence of the relative optical density of the bands 1428 cm^{-1} and 2920 cm^{-1} on the temperature (1) at $\varphi = 0,01$ vol.% and the content (2) of graphite at $T = 300$ K within the PVC.

³ **Fig. 3.** The concentration dependence of the K value of PVC + Cu systems at $300 \leq T \leq 353$ K: 1—300 K; 2—343 K; 3—353 K.

⁴ **Fig. 4.** Temperature dependence of the value (K) of packing of the molecular structure of PVC systems: 1—PVC + 0.10 vol.% C; 2—PVC + 0.06 vol.% C; 3—PVC; 4—PVC + 0.06 vol.% Cu.

PACS numbers: 61.41.+e, 61.48.De, 62.23.Pq, 66.20.Ej, 81.05.Lg, 82.35.Np, 83.80.Sg

CNT-Filled Polypropylene/Plasticized Polyvinyl Alcohol Mixtures: Rheology, Morphology, and Properties of Composite Threads

V. G. Rezanova and N. M. Rezanova

*Kyiv National University of Technologies and Design,
2, Mala Shyianovska Str.,
01011 Kyiv, Ukraine*

The influence of the concentration of plasticizer (glycerine) and carbon nanotubes (CNTs) on the micro- and macrorheological properties of melts of polypropylene/plasticized polyvinyl alcohol (PP/PVA) mixtures is studied. During flow of melts of all the studied compositions, a microfibrillar structure is formed within them. As found, changing the ratio of viscoelastic properties of PP and PVA, when adding different amounts of modifying additives, allows us to adjust the mass fraction of types of structures (microfibrils, films, particles), as well as their dimensional characteristics. Reducing the average diameter of microfibrils from 2.7 to 1.2 μm and increasing their share from 84.3 to 96.8 wt.% in the initial and nanofilled mixtures, respectively, are achieved in a composition with similar values of viscosity and elasticity of the components. As shown, the melts of bi- and three-component systems are typical non-Newtonian fluids, and the viscosity of their melts is several times lower than η of the initial components. The values of elasticity, judging by the equilibrium swelling of extrudates, are higher than for the starting polymers, and depend on the content of nanotubes. The ability to longitudinal deformation of the melt jet, which determines its fibre-forming properties, in composite systems is reduced, but remains sufficient for stable processing into threads on available process equipment. As established, the formed microfibrillary structure helps to improve the performance characteristics of composite monothreads due to the effect of self-reinforcement. Tensile strength and dimensional stability of threads obtained from a mixture containing 0.5 wt.% CNTs increase by 1.5 and 1.6 times, respectively.

Вивчено вплив концентрації пластифікатора (гліцерину) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на мікро- та макрореологічні властивості розтопів сумішей поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС). За течії всіх досліджених композицій в них формується мікрофібрилярна структура. Встановлено, що зміна співвідношення в'язкопружних

властивостей ПП і ПВС через додавання у них різної кількості модифікувальних добавок уможливило регулювати масову долю різновидів структур (мікрофібрили, плівки, частинки), а також їхні розмірні характеристики. Зменшення середнього діаметра мікрофібрил з 2,7 до 1,2 мкм і збільшення їхньої частки з 84,3 до 96,8 мас.% у вихідній і нанонаповненій сумішах відповідно досягнуто в композиції з близькими величинами в'язкості й еластичності компонентів. Показано, що розтопи бі- та трикомпонентних систем є типовими неньютонівськими рідинами, а в'язкість їхніх розтопів у декілька разів нижча за η вихідних компонентів. Величини еластичності, судячи з показників рівноважного розбухання екструдатів, є вищими, ніж для вихідних полімерів, і залежать від вмісту нанотрубок. Здатність до поздовжньої деформації розтопу струменя, яка визначає його волокнуотворювальні властивості, у композиційних систем понижуються, але залишається достатньою для стабільної переробки у нитки на наявному технологічному обладнанні. Встановлено, що сформована мікрофібрилярна структура сприяє поліпшенню експлуатаційних характеристик композиційних монопітків за рахунок ефекту самоармування. Розривна міцність і формостійкість ниток, одержаних із суміші, що містить 0,5 мас.% ВНТ, зростають в 1,5 і 1,6 рази відповідно.

Key words: polypropylene, polyvinyl alcohol, glycerine, carbon nanotubes, mixtures, morphology, monothreads, viscosity.

Ключові слова: поліпропілен, полівініловий спирт, гліцерин, вуглецеві нанотрубки, суміші, морфологія, монопітки, в'язкість.

(Received 14 November, 2022)

1. INTRODUCTION

The discovery of carbon nanotubes (CNTs) in 1991 led to significant advances in nanotechnology and marked a new era in the material world, especially in the field of polymer nanocomposites. Single- and multilayer CNT have a complex of unique mechanical, electrical, thermal and chemical properties, as well as a high ability to transfer electrons. The modulus of elasticity of carbon nanotubes is close to the values of this indicator for diamond (1.0 and 1.2 TPa, respectively); their strength is 100 times higher than strength of the best steel samples. They are also characterized by high electrical conductivity ($\sim 10^3$ S/cm), thermal stability (up to 2800°C in vacuum), and thermal conductivity (approximately twice higher than for diamond) [1]. Today, there are various methods of introducing CNTs into polymer matrices, which have made it possible to create new promising materials with multifunctional properties. At this, the modifying effect is manifested with a small amount of filler. Because the ratio of the length of nanotubes to the diameter is from

hundreds to the thousand, high conductivity was achieved even at an additive concentration of 0.0025 wt.% [2]. CNTs/polymer composites are used in a variety of fields: as reinforced and anti-corrosion materials, solar panels, chemical sensors, adsorbents, shielding products from electromagnetic and microwave radiation, *etc.* [1]. Carbon nanotubes with unique graphitic structure, superior optical and biological properties have attracted more and more interests in biomedical applications, including gene/drug delivery, bioimaging, biosensor and tissue engineering [3].

A necessary condition for achieving maximum indicators of properties of nanocomposites is to ensure uniform dispersion and orientation of CNTs in the system, as well as the ability to transfer stresses from the matrix to the filler. Functionalization of CNTs' surface is one of the methods that prevents their aggregation, increases the affinity for polymer melts in the mixture and provides predictable placement in the composition [4, 5]. Modification of carbon nanotubes with titanium stearate allowed reducing their content in the mixture of CNTs/polyolefin by an order compared to the original tubes, and obtaining hydrophobic composites with high hardness and wear resistance [5].

It is known that in mixtures of incompatible polymers highly dispersed fillers are unevenly distributed in the phase volumes of different by chemically nature components. This phenomenon significantly expands the possibilities of regulating of heterogeneous morphology and makes mixed composites even more attractive [6–11]. A review of recent advances in CNTs-filled composites shows that a number of factors can control their functional properties: selective localization of nanotubes (thermodynamic and kinetic effects), changes in morphology due to their compatibilizing action, effects on rheological properties of components and on melting and crystallization processes [6]. Thus, the mechanical and dielectric properties of composites based on an incompatible mixture of polystyrene (PS)/polyvinylidene fluoride were regulated by selective localization of CNTs in one of the phases, using two-stage mixing [7]. A significant increase in the tensile strength of biodegradable composites based on a mixture of poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactic acid) was achieved due to interfacial adhesion and the formation of percolation mesh in the matrix with the simultaneous use of organomodified montmorillonite and multilayer CNTs [8].

Regulation of homogeneity of the morphology of polymer dispersions and selective localization of nanoadditives in one of the phases can also be achieved by introducing an additional component—a compatibilizer [9–11]. The use as a compatibilizer of polystyrene with grafted maleic anhydride in a mixture of PS/polyamide/CNTs has increased the homogeneity in size and geometric shape of PS

drops, regardless of the sequence of injection of components [8]. The materials obtained from these compositions had high electrical, electromagnetic and mechanical properties. In our previous works, it was shown that the preliminary injection of additives CNTs or CNTs/compatibilizer into the melt of a mixture of polypropylene (PP)/copolyamide helps to reduce the average diameter of PP microfibrils and the proportion of unwanted structures (particles, films) [10, 11]. The established regularity is due to the compatibilizing effect of modifiers, which is confirmed by the decrease in the value of the interfacial tension. At the same time, the mechanical characteristics of composite mono- and complex microfibrillary threads obtained from the studied mixtures increase.

Thus, significant progress has been made in the development of polymer/CNTs composites characterized by unique mechanical and physical properties. In order to use fully the properties inherent in carbon nanotubes, it is advisable to conduct further theoretical and experimental studies on the formation of morphology at the macro-, micro- and nanoscale, rheological behaviour of systems and characteristics of finished products.

2. OBJECTS AND METHODS OF RESEARCH

The studies were performed using a mixture of polypropylene/polyvinyl alcohol composition of 30/70 wt.%. The dispersed phase was isotactic polypropylene brand 575P company 'SABIC' with melt flow index of 11 g/10 min (230°C/2.16 kg, ISO 1133-1) and a melting point of 169°C, and the dispersion medium—polyvinyl alcohol brand Moviol 5–88 company 'Kuraray Co. Ltd' with the following characteristics: viscosity of 4% aqueous solution at a temperature of 20°C—5.5–5.8 mPa·s, the degree of hydrolysis—86.7–88.7%, the content of volatile compounds—5.0 wt.%. The flow and destruction temperatures of PVA are very close that makes it impossible processing through the melt. To solve this problem, it was plasticized with glycerine, which was injected in an amount of 10.0 wt.% (PVA₁) and 15.0 wt.% (PVA₂). As the nanoadditive were selected a three-layer carbon nanotubes manufactured by 'Spetsmash LTD' (Ukraine) with the following characteristics: bulk density—29 g/dm³, specific surface after acid cleaning—340 m²/g, outer diameter of nanotubes—10–20 nm. The concentration of CNTs in mixtures was 0.1–1.0 of wt.%. The compositions were prepared on the worm-disc extruder ('DniproPolymerMash', Ukraine). Carbon nanotubes were pre-introduced into the PP melt, and then, the obtained granules were mixed with plasticized PVA. The rheological properties of the melts, *i.e.*, viscosity (η) and flow mode (n), were investigated on the capillary microviscosimeter at a temperature of 190°C in the range of

shear stress τ ($0.10\text{--}5.69$) $\cdot 10^4$ Pa. Construction of flow curves and calculations were made using specially created software [12].

The elasticity of melts was determined by the value of the equilibrium swelling of extrudates (B) [13]. The ability of the melts to longitudinal deformation was evaluated by the value of the maximum degree of drawing (F_{\max}), which was calculated as the ratio of the jet reception velocity to the linear velocity of the melt in the spinneret. Composite threads were formed on a laboratory stand through a die with a diameter of 780 μm with a degree of drawing of 1000%. Thermooientational drawing was performed at a temperature of 150°C with a multiplicity of 4.2–5.0. The tensile strength, the initial modulus, *i.e.*, the force required to deform the thread by 1.0%, and the relative tensile elongation of the composite threads were determined using a rupture machine of KT 7010 AZ brand. The microstructure of extrudates was studied by optical microscopy. Digital micrographs of cross-sections of extrudates and PP residues after PVA extraction were obtained using a digital camera with an adapter. Quantitatively structure formation was assessed by determining under a microscope MBR-15 all types of PP structures and their sizes. Experimental data were processed using software, and the average diameters of microfibrils and particles (d) and the mass fraction of each type of structures were calculated [12].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Studies of the rheological properties of the starting polymers have shown that the introduction of nanoadditives and plasticizers differently affects the effective viscosity of the melts of PP (η_1) and PVA (η_2) and the nature of their flow (Tables 1, 2).

Increasing the glycerine content by 5.0 wt.% causes a decrease in η_2 of the PVA melt in $\cong 1.5$ times, and with increasing concentration of CNTs from 0.1 to 1.0 wt.%, viscosity of polypropylene increases by 1.1–1.6 times. In this case, the degree of deviation from the Newtonian regime of the flow of melts of plasticized polyvinyl alcohol decreases, and for the composition of PP/CNTs, it increases.

The decrease in the value of the indicator (n) for the PVA sample with a higher concentration of glycerine is natural, because the plasticization occurs by intrabundle mechanism. There is a destruction of the supramolecular structure of the polymer, which brings its flow regime closer to the Newtonian fluid. CNTs additives structure the melt that is accompanied by an increase in the viscosity anomaly.

The viscosity of the melts of PP/PVA mixtures is reduced by 2–3 times compared to η of the starting ingredients (Table 2). Glycerine is a selective plasticizer and remains in the mixture in a thermody-

TABLE 1. The effect of glycerine and CNTs additives on the rheological properties of PVA and PP melts*.

Name of polymer	Additive, wt. %		Viscosity, Pa·s	Flow mode	Swelling	Maximum deformation, %
	glycerine	CNTs				
PVA ₁	10,0	0	490	1,5	1,3	14900
PVA ₂	15,0	0	330	1,3	1,4	12700
PP	0	0	290	2,0	1,8	26900
PP	0	0,1	310	2,0	1,7	27100
PP	0	0,5	350	2,1	1,5	27900
PP	0	1,0	450	2,1	1,5	28100

*at $\tau = 5.69 \cdot 10^4$ Pa.**TABLE 2.** The effect of CNTs additives on the rheological properties of melts of mixtures PP/PVA*.

Sample name	CNTs content, wt. %	Viscosity, Pa·s	η_1/η_2	Flow regime	Swelling	B_1/B_2	Maximum deformation, %
PP/PVA ₁	0	150	0.59	1.4	2.2	1.38	8700
PP/PVA ₁	0.5	240	0.71	1.7	2.5	1.15	11700
PP/PVA ₂	0	110	0.88	1.3	2.6	1.29	8400
PP/PVA ₂	0.1	130	0.94	1.5	2.9	1.21	9300
PP/PVA ₂	0.5	190	1.06	1.5	3.3	1.07	11400
PP/PVA ₂	1.0	230	1.36	1.6	2.8	1.07	11600

*at $\tau = 5.69 \cdot 10^4$ Pa.

namically advantageous phase of PVA.

The sharp drop in the viscosity of the composition may be due to the process of structuring the component of the dispersed phase in the matrix. Isolation of PP in a separate phase with the formation of a continuous surface between the components helps to reduce the viscosity due to the sliding of polymers on the phase separation surface.

At the same time, the flow mechanism changes, namely, there is a transition from the segmental movement of polymer macromolecules in the flow to the stratified flow of individual components [14].

For nanofilled melts of mixtures, there is an increase in their viscosity at all investigated concentrations (Table 2). At this, the values of η of the three-component compositions remain much lower than the additive values. Since the filled polymer melts are suspensions, their properties are determined by the possibility of interaction of the additive particles with each other, as well as with the ingredients of the mixture. The thickening effect of CNTs in the PP/PVA melt is obviously due to their ability to form network structures [1, 6]. PP/CNTs and PP/PVA/CNTs melts are typical non-Newtonian fluids (Fig. 1, Table 2). At this, the effect of deformation speed on the effective viscosity of the compositions is much smaller than on the η of polypropylene. On the dependence curves $\lg \eta = f(\lg \tau)$ for mixtures of all compositions, the 'structural' section is more inclined than in curves for the original and filled PP. The nature of flow of the studied systems, judging by the values of n , is due to the polymer of dispersion medium that is established for many pairs of polymers [14].

The elasticity of PVA melts also depends on the concentration of the plasticizer, judging by the values of equilibrium swelling of the extrudates: with increasing glycerine content, the value of (B_2) increases slightly. At the same time, the elasticity of nanofilled PP melts (B_1) decreases with increasing amount of additive (Table 1, 2).

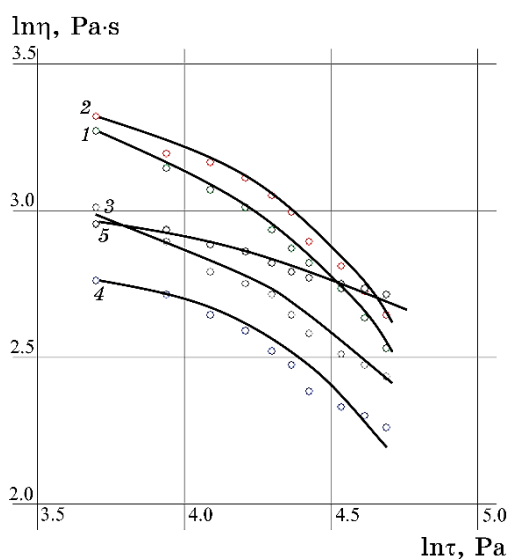


Fig. 1. Dependence of melt viscosity on shear stress: 1—PP; 2—PP/CNTs; 3—PVA₁; 4—PP/PVA₁; 5—PP/PVA₁/CNTs.

This is due to changes in the mobility of macromolecules PP and PVA and the possibility of their transition from a spherical ball to elongated chains in the presence of a solid nanofiller and plasticizer, respectively. As can be seen from Table 2, for melts of bi- and three-component mixtures, the increased elasticity is characteristic, compared with the same indicator for the original components. Additional accumulation of large normal stresses occurs due to the deformation of the droplets of the dispersed phase into ellipsoids of rotation and jets (cylinders).

Studies have shown that changes in the viscoelastic characteristics of ingredients in the presence of modifying additives significantly affect the course of microrheological processes during flowing of melts of mixtures PP/PVA. Thus, the degree of dispersion of PP in the PVA matrix depends on the content of the plasticizer. As its concentration increases, the size and geometric shape of the drops change, *i.e.*, their diameters and the proportion of elongated drops decrease (Fig. 2). The injection of carbon nanotubes into the system contributes to the formation of a finer and more homogeneous morphology.

Microscopic studies of PP residues after extraction of the matrix component from the extrudates of all compositions showed that microfibrillar morphology is formed during their flowing. Polypropylene is mainly in the form of microfibrils, as well as films and small particles (Fig. 3). The formation of films is facilitated by the migration of the component with lower viscosity to the capillary walls: the smaller the viscosity ratio (η_1/η_2), the greater the share of films (Tables 2, 3). Micron-size particles apparently appear due to the decay of small-diameter jets, which are the most thermodynamically unstable.

The results of the quantitative assessment of the microstructure of the extrudates are presented in Table 3, which shows that the ratio between its different types significantly depends on the content of plasticizer and nanoadditives in the compositions.

With increasing concentration of glycerine and CNTs, the dimensional characteristics of PP microfibrils decrease, and their mass fraction increases. The modifying effect of the nanoadditive depends on its concentration and reaches the maximum at content of 0.5 wt.%, the average diameter of the fibrils is reduced by more than 2 times. One of the reasons for this is the approximation of values (η_1/η_2) and (B_1/B_2) to 1 (Table 2); as it is known, these factors increase the degree of dispersion and deformation of droplets during flowing of melts of incompatible polymer mixtures [14]. The *in situ* formation of PP microfibrils of smaller diameters may also be the result of the compatibilizing action of nanotubes. Reducing the value of surface tension and increasing the stability of thin fi-

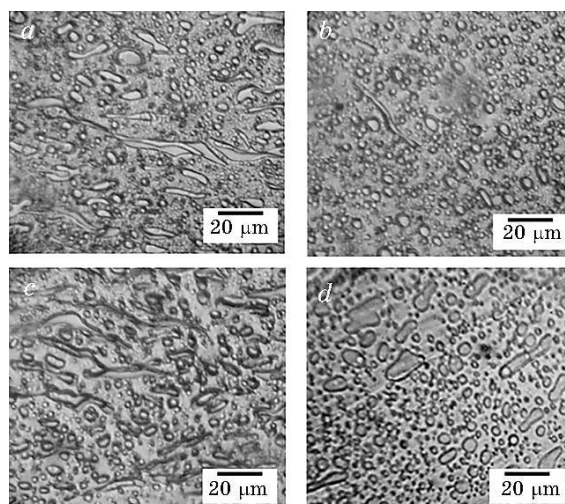


Fig. 2. Microphotographs of cross-sections of extrudates of the initial mixtures PP/PVA and filled with 0.5 wt.% of CNTs: *a*) PP/PVA₁; *b*) PP/PVA₁/CNTs; *c*) PP/PVA₂; *d*) PP/PVA₂/CNTs.

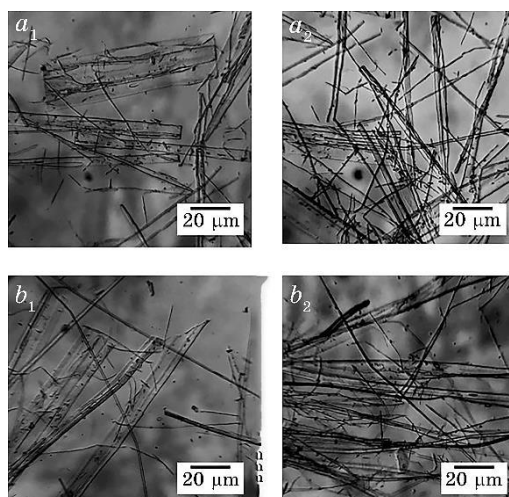


Fig. 3. Microphotographs of polypropylene residues after extraction of the matrix component from the extrudates of mixtures: *a*) the original PP/PVA₂ (*a*₁—films, *a*₂—microfibrils); *b*) PP/PVA₂ /CNTs with a content of 0.5 wt.% CNTs (*b*₁—films, *b*₂—microfibrils).

brils, we found earlier for a mixture of PP/CPA/CNTs [10, 11]. The use of two-stage mixing of components contributed to the migration and selective localization of nanotubes at the interphase area.

TABLE 3. Characteristics of the microstructure of extrudates of the original and nanofilled mixtures.

Name of mixture	Content of CNTs, wt. %	Microfibrils		Particles		Films, wt. %
		d , μm	wt. %	d , μm	wt. %	
PP/PVA ₁	0	3.4	77.5	3.6	0.7	21.8
PP/PVA ₁	0.5	1.6	83.0	2.0	0.4	16.6
PP/PVA ₂	0	2.7	84.3	2.8	0.5	15.2
PP/PVA ₂	0.1	2.0	90.9	1.8	0.2	8.9
PP/PVA ₂	0.5	1.2	96.8	1.3	0.1	3.1
PP/PVA ₂	1.0	1.7	96.0	2.1	0.1	3.9

Regulation of the microstructure of polymer systems by adding CNTs has been described for many incompatible mixtures of polymers [10, 11, 15–19]. Carbon nanotubes can increase the degree of dispersion of the component of dispersed phase or its coarsening, cause the droplets to combine into clusters or in liquid jets, to form continuous structures or domains of irregular shape.

The modifying effect of nanotubes, in addition to the above factors, is associated with suppression of coalescence due to the formation of a solid barrier around small droplets, creating a physical network by them and adsorption interaction of polymer macromolecules with CNTs' surface [15].

Thus, introduction of 1.0 vol.% CNTs into the mixture of PP/polystyrene caused significant changes in the morphology of the mixtures of complementary composition and with a component ratio of 50:50 [19]. At this, in all the studied systems, the nanotubes were mainly localized in the PS phase or at the interphase area. The authors explain the significant morphological changes by the migration of CNTs between domains in combination with their effect on the viscoelastic properties of the components.

It is known that the feature of polymeric liquids is the ability to longitudinal deformation of the jet, flowing from the hole of the die, which led to the very existence as a branch of technology of fibrous materials, in particular chemical fibres. Technological parameter that characterizes the ability of the melt to uniaxial tensile is the value of maximum degree of deformation (F_{max}). The fibre-forming properties of polymer compositions are better the higher the value of F_{max} . Experimental data show that the values of deformation of the melts of the mixtures of PP/PVA in the field of the longitudinal velocity gradient are smaller than those for the original components are. This is due to the heterogeneity of their structure and weak interaction in the transition layer of the segments of macromolecules of polar and nonpolar polymers. The injection of

nanotubes improves the fibre-forming properties of the compositions by increasing the proportion of anisotropic structures (PP microfibrils) with smaller diameters and increasing the viscosity of nanofilled melts. The F_{\max} values of bi- and three-component systems remain lower than in the original PP and PVA, and they are stably processed into threads on existing process equipment.

The mechanical characteristics of monothreads formed from the original polymers and modified compositions are given in Table 4.

The analysis of the obtained results shows a significant improvement in the mechanical properties of monothreads containing additives of carbon nanotubes.

The values of tensile strength and initial modulus of threads from the original and modified mixtures are greater than the additive values (Table 4).

The degree of increase in strength and dimensional stability for threads from nanofilled systems is higher than that from polypropylene. The maximum mechanical indicators have threads, in which the prevailing type of structure is microfibrils with the minimum diameters (Tables 3, 4). This is achieved primarily through self-reinforcement, which is characteristic of products with microfibrillar morphology [20]. The improvement of the performance characteristics of monothreads from nanofilled mixtures may also be due to the selective localization of CNTs in the PP phase or at the interphase, because the greater the relationship between the dimensional characteristics of nanoobjects, the faster they move in the system [21]. In addition, according to some authors, this is facilitated by the formation by nanotubes of percolation mesh, 'cross-linked' structure or the effect of nanobridge of CNTs at the interphase area [15].

TABLE 4. The effect of CNTs additives on the mechanical properties of monothreads from PP melts and mixtures of PP/PVA₂.

Name of polymer, mixture	Content of CNTs, wt. %	Tensile strength, MPa	Modulus of elasticity, GPa	Elongation, %
PP	0	330	2.6	12.9
PP	0.1	370	2.8	12.6
PP	0.5	450	3.7	12.0
PP	1.0	470	3.8	11.8
PVA ₂	0	310	2.9	13.7
PP/PVA ₂	0	340	3.1	14.0
PP/PVA ₂	0.1	410	3.7	13.9
PP/PVA ₂	0.5	520	4.9	13.5
PP/PVA ₂	1.0	530	4.8	13.3

4. CONCLUSIONS

The influence of the concentration of carbon nanotubes on the rheological properties and morphology of melts of polypropylene/plasticized polyvinyl alcohol mixtures with different glycerine content was established. It is shown that the melt viscosity of the initial mixtures decreases by almost 3 times compared to the η of matrix, regardless of the plasticizer concentration. This is due to the formation of liquid jets and PP films in the PVA melt and the formation of a continuous separation surface between them, which facilitates the transition from segmental movement of polymer macromolecules in the flow to the stratified flow of individual components. Increasing η of compositions containing 0.1–1.0 wt.% CNTs is due to the ability of nanotubes to form mesh structures. The melt elasticity of bicomponent and ternary mixtures increases, compared to the same indicator for the initial components, which is due to the additional accumulation of normal stresses by deformed drops of the dispersed phase.

It is shown that the change of viscoelastic characteristics of ingredients in the presence of modifying additives allows regulating the morphology of PP/PVA mixtures. Approximation of the values of the ratio of viscosities and elasticities of the components to 1 in a mixture containing 0.5 wt.% CNTs caused a decrease in the diameters of microfibrils PP from 2.7 to 1.2 μm and the proportion of films and particles from 15.7 to 3.2 wt.%, respectively.

The possibility of self-reinforcement of monothreads from initial and filled with CNTs mixtures of PP/PVA due to the formation of microfibrillar structure in them was established; the value of tensile strength and the initial modulus of the threads are higher than the additive values. Maximum indicators of strength and dimensional stability are achieved provided that the predominant type of structure is microfibrils with minimal diameters. The formation of threads from mixtures, in which the component of the dispersed phase in the flow forms *in situ* microfibrils, is the most attractive, because it simplifies threads production, and the effect of modification becomes much higher.

REFERENCES

1. Norizan Mohd Nurazzi, M. R. M. Asyraf, Abdan Khalina, Norli Abdullah, Fatimah Athiyah Sabaruddin, Siti Hasnah Kamarudin, So'bah Ahmad, Annie Maria Mahat, Chuan Li Lee, H. A. Aisyah, Mohd Nor Faiz Norrrahim, R. A. Ilyas, M. M. Harussani, M. R. Ishak, and S. M. Sapuan, *Polymers*, **7**, No. 13: 1047 (2021); doi:10.3390/polym13071047
2. A. A. Morsi, A. Rajeh, and A. A. Al-Muntaser, *Composites. Part B: Engi-*

- neering, **173**: 106957 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106957>
3. B. Huang, *Biomanufacturing Reviews*, **5**: 3 (2020); doi:10.1007/s40898-020-00009-x
 4. J. Chen, B. Liu, X. Gao, and D. Xu, *RSC Adv.*, **8**: 28048 (2018);
[doi:10.1039/C8RA04205E](https://doi.org/10.1039/C8RA04205E)
 5. T. P. Dyachkova, D. V. Tarov, E. A. Burakova, E. N. Tugolukov, A. N. Blokhin, E. V. Galunin, L. V. Rosenblum, and D. E. Kobzev, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **693**: 012011 (2019);
[doi:10.1088/1757-899X/693/1/012011](https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012011)
 6. X. Qi, J. Yang, N. Zhang, T. Huang, Z. Zuo, Z. Kühnert, P. Pötschke, and Y. Wang, *Progress in Polymer Science*, **123**: 101471 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101471>
 7. Xiaodong Zhao, Jun Zhao, Jian-Ping Cao, and Dongrui Wang, *Materials and Design*, **56**: 807 (2013); doi:10.1016/j.matdes.2013.11.073
 8. B. Zhu, T. Bai, P. Wang, Y. Wang, Ch. Liu, and Ch. Shen, *J. Biol. Macromol.*, **153**: 1272 (2020); doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.10.262
 9. L. Azubuike, U. Sundararaj, *Materials*, **14**, No. 17: 4813 (2021);
<https://doi.org/10.3390/ma14174813>
 10. N. M. Rezanova, B. M. Savchenko, V. P. Plavan, V. Yu. Bulakh, and N. V. Sova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 3: 559 (2017); <https://doi.org/10.15407/nnn.15.03.0559>
 11. N. M. Rezanova, I. A. Melnik, M. V. Tsebrenko, and A. V. Korshun, *Fibre Chem.*, **46**: 21 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9554-0>
 12. V. G. Rezanova and N. M. Rezanova, *Programne Zabezpechennya dlya Doslidzhennya Polimernykh System* [Software for the Study of Polymer Systems] (Kyiv: Publishing House ArtEkA: 2020), p. 358 (in Ukrainian).
 13. C. D. Han and K. Funatsu, *J. Rheol.*, **22**, No. 2: 113 (1978);
<https://doi.org/10.1122/1.549475>
 14. *Polymer Blends* (Eds. D. R. Paul and C. B. Bucknall) (New York: John Wiley & Sons, Inc.: 2000), vol. 1, p. 618.
 15. J. Yang, X. Qi, N. Zhang, T. Huang, and Y. Wang, *Composites Communications*, **7**: 51 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.12.010>
 16. J. Guo, N. Briggs, S. Crossley, and B. P. Grady, *AIChE J.*, **10**, No. 61: 3500 (2015); <https://doi.org/10.1002/aic.14943>
 17. L. Zonder, A. Ophir, S. Kenig, and S. McCarthy, *Polymer*, **52**: 5085 (2011).
 18. Y. Chen, Q. Yang, Y. Huang, X. Liao, and Y. Niu, *Polymer (Guildf)*, **79**: 159 (2015); doi:10.1016/j.polymer.2015.10.027
 19. Ivonne Otero Navas, Mohammad Arjmand, and Uttandaraman Sundararaj, *RSC Advances*, **85**: (2017); <https://doi.org/10.1039/C7RA11390K>
 20. S. Thomas, R. Mishra, and N. Kalarikka, *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCS and NFCS) from Polymer Blends* (Woodhead Publishing: 2017), p. 372.
 21. A. Gödel, G. R. Kasaliwal, P. Pötschke, and G. Heinrich, *Polymer*, **2**, No. 53: 411 (2012); doi:10.1016/j.polymer.2011.11.039

PACS numbers: 62.23.St, 68.37.-d, 75.50.Tt, 81.05.uj, 81.07.Bc, 81.70.Jb, 82.33.Vx

Підвищення властивостей та експлуатаційної стійкості зміцнення та відновлення деталей модифікуванням із нано- та дисперсними діамантами

І. М. Рибалко¹, С. П. Романюк¹, Л. В. Омельченко¹, О. В. Марков²

¹*Державний біотехнологічний університет,
вул. Алчевських, 44,
61002 Харків, Україна*

²*Національна академія Національної гвардії України,
площа захисників України, 3,
61001 Харків, Україна*

В роботі аналізуються три нових методи одержання покриттів на деталі з різних матеріалів: низьковуглецевих, низьколегованих і дисперсно-зміцнених, в яких досягалися необхідні властивості якості й ефективності у використанні. До них відносяться: підвищення споживчих властивостей, гальмування зміцнювальних фаз з відновлюваного деталю до покриття й одноразове зміцнення та заліковування дефектів. Для цього використовували різні технологічні підходи введення модифікувальної домішки в рідку ванну за нагрівання з попереднім її відпалом для коригування частки Оксигену; також одноразово коригували і частку модифікувальної домішки, яка змінювалася в межах від 5,0 до 15,0% ваги електроди. Економічний ефект від впровадження технології відновлення 100 шт. карданних валів згідно з розробленою технологією та параметрами їхнього зміцнення сягає 187,5 тис. грн.

The work analyses three new methods of obtaining coatings on parts from different materials: low-carbon, low-alloy, and dispersion-hardened ones, which achieve the necessary properties of quality and efficiency in use. These include improvement of consumer properties, inhibition of the strengthening phases from the restored part to the coating, and one-time strengthening and healing of defects. For this purpose, various technological approaches are used to introduce a modifying admixture into the liquid bath during surfacing with preliminary annealing it to correct the proportion of oxygen. The proportion of the modifying admixture, which varies from 5.0 to 15.0% of the electrode weight, is also adjusted once. The economic effect of the implementation of the technology of restoration of 100 cardan shafts, according to the developed technology and parameters of their strengthening, reaches 187.5 thousands of hryvnias.

Ключові слова: модифікування за натоплення, зміцнювальне покриття, структуроутворення, неоднорідність, взаємочин фаз, діамантова фракція, експлуатаційна стійкість.

Key words: modification during surfacing, reinforcing coating, structure formation, heterogeneity, phase interplay, diamond fraction, operational stability.

(Отримано 8 листопада 2022 р.)

1. ВСТУП

Для підвищення якості металу виробів використовують, крім легувальних домішок, і модифікувальні суміші, які складаються із різних компонентів, що створюють змінні фазових складових і сприяють новим умовам кристалізації. Такий підхід забезпечує коригування структурного стану металу й одержання за подальших технологічних оброблень необхідні споживчі властивості виробів.

Вміст компонентів-домішок для модифікування підбирають в залежності від необхідності забезпечення конкретних властивостей під час одержання виробів різними методами.

В останні роки особлива увага приділяється використанню маловитратних технологій для їх одержання. До них відносяться різні шлаки доменного виробництва, золи від спалювання вугілля ТЕЦ, в склад яких входять мікролегувальні та модифікувальні компоненти.

Новим напрямом модифікування є дослідження (відновлювальних покриттів), спрямовані на використання домішки нано- та дисперсних діамантів, яких одержують різними методами: статичним навантаженням, динамічним і детонаційним. Основним недоліком таких діамантів з шихти є їхня схильність до розпаду з формуванням графіту за навіть невеликого періоду зберігання. Одержання більш стабільних діамантових фракцій досягається багаторазовою детонацією, і це робить їх дуже висококоштовним матеріалом.

Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка упродовж багатьох років разом з іншими спеціалістами відповідного профілю виконали дослідження стосовно одержання шихти з діамантовою фракцією від утилізації певного набору боєприпасів [1]. Така шихта містить нано- та дисперсні діаманти, які показали свою стабільність під час зберігання. Виходячи зі складу формувальних фаз у такій шихті, на першому етапі у раніш виконаних дослідженнях використовували лише немагнетну її фракцію [1]. У виконаних дослі-

дженнях в цій роботі вперше проводили пошук нових методів і напрямів використання магнетної частки такої шихти, яка може забезпечити нові підходи до ефективного модифікування покриттів з різних матеріалів і за різних умов експлуатації, і тому такі розробки відносяться до важливих та актуальних.

Мета даних досліджень: підвищення експлуатаційних властивостей деталей зміцненням і відновленням їхнього зношеного шару модифікуванням магнетною складовою шихти з діамантовою фракцією від утилізації певного набору боєприпасів.

Завдання досліджень:

- виконати статистичну аналізу складу зерен конгломерату шихти для попереднього прогнозування ефективного використання її;
- теоретично оцінити якісний і кількісний вмісти компонентів і фаз за структуроутворення зерен конгломерату магнетної складової шихти та встановити зв'язок між фазами, що формуються;
- обґрунтувати основні параметри розробки новітньої технології відновлення деталей для конкретних умов використання;
- дослідити вплив діамантової фракції та зерен магнетної шихти на технологічні процеси виробництва й експлуатацію;
- провести випробування розробки.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В дослідженнях використовували сучасні експериментальні та теоретичні методи. Оцінювали зміну структуроутворення під час модифікування магнетною часткою детонаційної шихти від утилізації певного набору боєприпасів, у яких закінчився термін зберігання. Для прогнозування можливості й ефективності її використання для відновлення деталей вивчали якісний і кількісний склади одержаних зерен конгломерату. Оцінку структуроутворення проводили металографічною оптичною мікроскопією, електронною мікроскопією та теоретичним описом оптико-математичним методом. Теоретичні дослідження ґрунтувалися на виявленні фаз різними кольорами, а додатково вони уможливили оцінити і їхній взаємочин. Властивості покриттів оцінювали згідно з вимірами мікротвердості та коерцитивної сили, а також іспитами на знос в умовах стендових випробувань.

На підставі теоретичних та експериментальних досліджень було надано рекомендації з використання магнетної складової детонаційної шихти від утилізації боєприпасів, яка вирізняється тим, що вона містить більше тонких включень оксидів Феруму (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), які покривають дисперсну діамантову фракцію. Одночасно у конгломератах зерен такої шихти є і нанодіаманти з пластичними покриттями, та вони подрібнюються в про-

цесі багаторазової детонації. Враховуючи цю різницю, знайдено додаткові напрями використання магнетної частки шихти для модифікування зміцнювальних і відновлювальних покриттів.

Показано, що використанням такої модифікувальної домішки (за оптимальної технології використання її) забезпечується гальмування дисперсно-зміцнених включень з основного металу, що дає змогу прогнозувати властивості покриття.

Шихта, яка містить дисперсну діамантову фракцію під час внесення її в рідку ванну, є ефективною для використання у спряженнях. Це досягається тим, що така фракція під час тертя за рахунок деформації подрібнюється і її частки довше зберігаються у порожнинах, а потім поступово заміщують зношені, формуючи вторинні захисні оксидні плівки.

Розроблено новий комбінований метод модифікування. Обґрунтовано можливість використання його для модифікування рідкого розчину одноразово для відновлення покриттів і заварювання незначних дефектів. Метод полягає у тому, що дефекти, яких було створено під час експлуатації, можливо ліквідувати заваркою через нанесення шлікерного покриття (локального) на місце їхнього розташування. В залежності від розміру дефектної зони слід використовувати частку домішки від 5,0 до 12%. Після відновлення дефектів ефективним є нанесення додатково покриття з модифікуванням обмазкою електроди. Частка домішки є оптимальною у 5–7% і коригується коефіцієнтом анізотропії структури.

Виконані дослідження згідно з використанням детонаційної шихти (магнетної та немагнетної фракцій) від утилізації певного набору боеприпасів пройшли стендові та промислові випробування на ДП «Завод імені В. О. Малишева»; підтверджено їхню ефективність.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В опублікованих у літературі роботах приділяється увага стосовно можливості використання і нерозчинних модифікувальних домішок, які можуть істотно впливати на рідкий розчин і властивості покриттів за рахунок зміни умов кристалізації, формування нових фаз, дислокаційної структури, схильності до дефектоутворення. Ефективність такого модифікування залежить від міри активності та ступеня їхнього зв'язку з киснем, газонасиченості оброблюваного металу. Важливим є також встановлення оптимальних домішок модифікатора та спосіб його введення.

Методологічно виконання роботи побудовано на основі діаграми Ісікави та відображає послідовність, напрями та зміст досліджень.

Експериментальні дослідження ґрунтувалися на методах мета-

логографічної та електронної мікроскопії, локальній спектральній і хемічній аналізі. Конгломерати зерен оцінювали теж статично спектральною та хемічною аналізами. Така шихта після розподілу її з виділенням магнетної складової включає, крім основних компонентів С, Fe, Cu, Al, ще і малу концентрацію модифікувальних і летких складових.

Зміни структурного стану описували теоретично оптико-математичною аналізою, яка уможливила виявити якісний і кількісний склад фаз, їхню зміну через модифікування, а також взаємочин між окремими складовими.

Властивості покриттів оцінювали методами мікротвердості та показниками коерцитивної сили (неруйнівним методом контролю), зміни яких відображають деградацію структурного стану під час експлуатації та рівень виникаючих напружень.

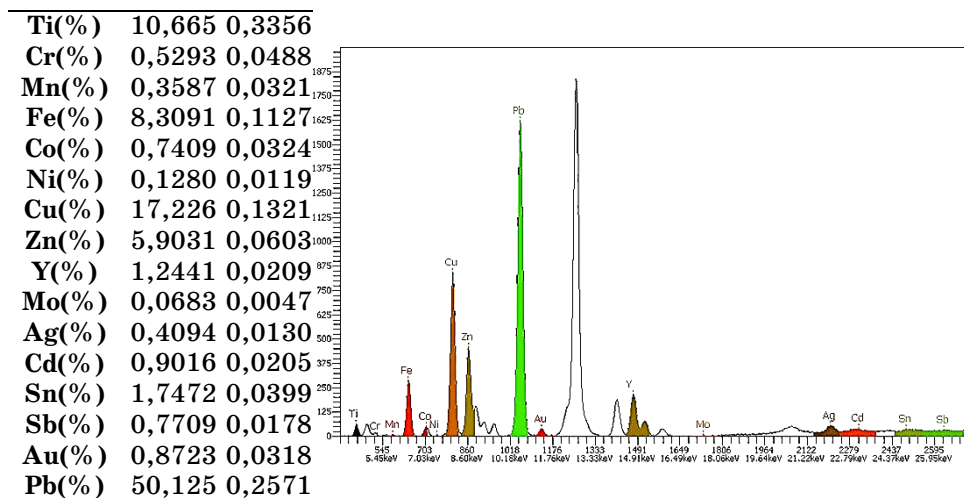
По-перше, розглядали вторинну сировину з діамантовою фракцією для модифікування. Розглянуто склад такої детонаційної шихти від утилізації певного набору боеприпасів, які перевищили термін зберігання та використання. Детальна аналіза її була необхідною, щоб визначити її використання. Оцінено її хемічний склад і можливість розподілу за властивостями. Раніше виконаними дослідженнями було оцінено ступінь впливу на структуроутворення використання такої вторинної сировини.

Розглянуто склад і можливість використання магнетної частини такої шихти, а також спосіб її одержання.

Встановлено, що магнетна складова вторинної сировини від утилізації боеприпасів відрізняється тим, що в її складі є підвищена кількість оксидних включень: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, які створюють захисне покриття на діамантовій фракції та не подрібнюють її за багат шарової детонації. Наявність значної доли Оксигену в цих сполуках, а також покриття цими компонентами діамантів буде підвищувати їхню експлуатаційну стійкість упродовж всього періоду використання зміцнювальних модифікуванням покриттів за натоплення.

Оптимальна частка такої модифікувальної домішки, яка вноситься в рідку ванну, залежить від напряму її використання. Таке модифікування за внесення домішки у 6% супроводжується додатковим внесенням з шихтою у рідку ванну компонентів [у %]: 0,7 Al, 2,56 O₂, 0,46 C, 0,26 Cu, 0,45 Cl, 0,36 Ba, 0,21 Mg. Загальний склад такої шихти наведено на рис. 1.

Введення шихти з діамантовою фракцією, а також додатковими компонентами, сприяють модифікуванню рідкої ванни, що зменшує розмір зерен, підвищує мікротвердість. Так, за нанесення відновлювального покриття електродою ER321 на деталь з вуглецевої криці максимальна мікротвердість без модифікувальної домішки дорівнює H-50-338, а за його модифікування підвищу-

Рис. 1. Розподіл компонентів у зернах магнетної складової шихти.¹

ється до Н-50-362 та стає більш однорідним.

Оцінено вплив модифікування на напружений стан, і для цього використовували неруйнівний метод контролю за коерцитивною силою. Аналізом одержаних результатів вимірів встановлено, що цей показник без модифікування змінюється в межах 25%; після нанесення покриття з домішкою не перевищує 4,4%. Це свідчить про відсутність істотних напружень, які можуть вносити зміни у експлуатаційні показники.

Виконано теоретичну оцінку зерен конгломерату шихти, що використовувалася для модифікування рідкого розчину нанесенням покриттів. Дослідження проведено статистично оптико-математичним методом опису структуроутворення зерен конгломерату [2]. Показано, що діамантова фракція частіше за все знаходиться у середині зерен, а покривають їх різні типи сполук. Перші наночастиці — відносно м'які з'єднання з компонентами різних з'єднань, що включають модифікувальні домішки, легкоотпкі компоненти та леткі (в цьому випадку діамантова фаза подрібнюється за детонації та виявляється зі збільшенням у $\times 10000$). Другі дисперсні діаманти покриті оксидними включеннями, які мають достатньо високу твердість, і за циклічних вибухів детонації така діамантова фракція залишається незмінною за формою та розміром. Її форма округлена та вивчається лише після нагрівання та розчину оксидів Феруму, що її покривають.

На рисунку 2 показано нановключення діамантів у конгломераті зерен немагнетної частки шихти.

Теоретично оптико-математичним методом описано [3–8], що

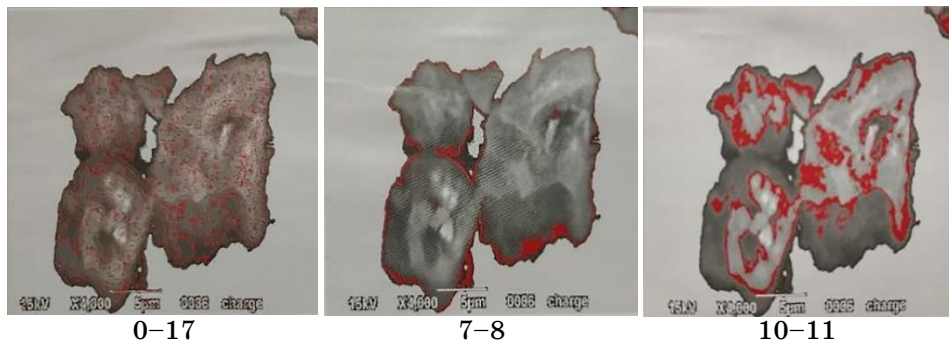


Рис. 2. Розподіл подвійних груп фаз за кольором на діамантових зернах.²

за детонації з формуванням конгломератів кристалізуються різні фази та сполуки, які оцінювали згідно зі зміною кольорів. Встановлено, що в шихті частка одного кольору складає лише 11,26%, з'єднань двох — 80,9%, трьох — 6,19%, чотирьох не перевищує 1,65%, а більше — відповідає 0,81, 0,52, 0,23%. Теоретичну оцінку структуроутворення проводили з використанням Ляпльєсових операторів за розробленими раніше підходами, заснованими на гідродинамічних аналогах із використанням рівнянь Нав'є–Стокса, які враховували дивергенцію (густину фрагменту та дифузійні процеси). Це дало можливість виявити ступінь локальної неоднорідності структури покриттів на металографічних зображеннях.

Дифузію оцінювали згідно з Ляпльєсіанами, які для кожної точки (пікселя) фрагменту мають вигляд:

$$\alpha_{x,j} = \frac{\Delta^2 c}{\Delta x^2} + \frac{\Delta^2 c}{\Delta j^2} = c_{i,j-1} + c_{i-1,j} + c_{i,j+1} + c_{i+1,j} - 4c_{i,j}. \quad (1)$$

Дивергенцією описували неоднорідність фаз через дисипацію енергії і зміни густини та розрідження, де $V(x, y)$ характеризує інтенсивність структурних напружень I та II роду внаслідок дифузії:

$$D_{x,j} = \operatorname{div} c_{x,j} = \frac{dc_{x,j}}{dx} + \frac{dc_{x,j}}{dj} \approx D_{i,j} = c_{i,j-1} + c_{i-1,j} - 2c_{x,j}. \quad (2)$$

Оцінити конкретно частину кожного із цих з'єднань не є можливим у зв'язку з тим, що аналізували інтервали з'єднань зі змінним вмістом компонентів; тому на основі базових досліджень можливо припустити лише окремі з них. Одного кольору можуть бути діамантова фаза, γ -залізо, кристали цинку. Подвійні

з'єднання — це оксидні включення, що формуються за багаторазового методу детонації, а також такі, що утворюють солі. Інші з'єднання з трьома та більшим числом компонентів оцінити практично неможливо, та їхня частка не значна. В таблиці 1 наведено можливі з'єднання компонентів, яких досліджено мікрорентгеноспектральною аналізою, що відповідають літературним джерелам та експериментальним дослідженням.

Оптико-математичну аналізу виконували на основі розподілу фаз за 255 кольорами, які поділили на 16 інтервалів. Розрахунки виявили, що оцінювання подвійних з'єднань тільки по одному інтервалу виконати неможливо, тому що вони чітко не поділяються по одній фазі. Це пов'язане з тим, що вони дуже дисперсні; тому повторюються і в інтервалі іншого з'єднання. Тому розрахунки проводили одноразово по двох, близько розташованих інтервалах.

Показано, що максимальна частка подвійних з'єднань — це інтервали 10–14, і вони, виходячи з аналізу їхнього типу, належать оксидним.

Особливістю магнетної складової шихти є наявність у ній значної доли та більших за розміром включень дисперсної діамантової частки, насиченої на поверхні покриттями з твердих оксидних сполук.

Експериментальні дослідження та розробка новітніх технологічних процесів відновлення деталей проведено також на основі комплексних експериментальних оцінок з використанням оптичної й електронної мікроскопії, мікрорентгеноспектральної аналізи, а також оцінки властивостей згідно з мікротвердістю та коеффіцієнтом еластичності, яку виконано порівняльною аналізою — без

ТАБЛИЦЯ 1. Фази, які можуть формуватися в зернах конгломерату детонаційної шихти.³

Компоненти шихти	Можливі фази або з'єднання
Fe	FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeC, Fe ₂ C, Fe ₃ C, FeP, Fe ₃ P, FeS, Fe
Cu	CuCl, CuO, Cu
Al	Al ₂ O ₃ , AlCl
Mg	MgO, MgCl ₂
Zn	ZnO, ZnH ₂ (кристали)
Ba	BaCl, BaH ₂ (солі); BaSO ₄ та BaNO ₃ , BaC ₂ , BaPb, Ba ₂ Pb (кристали)
Pb	PbO ₂ , Pb ₂ O ₄ , PbO ₃ , PbO ₄ , PbCl ₄
C	кисень, що покриває діаманти
Cl	всі можливі з'єднання, зазначені вище

модифікування і з модифікуванням.

Детально розглянуто три напрями ефективного використання магнетної частки детонаційної шихти для розробки новітніх технологій, спрямованих на підвищення якості й експлуатаційних властивостей покриттів. Встановлено, що за відновлення нагрівання деталей з дисперсно-зміцнених або засмічених неметалевими включеннями виробів основного металу вони спливають у покриття та частково розчиняються. Це створює локальні неоднорідні зони збагачення компонентами. До них входять ті, у яких температура топлення вище 1600°C , і вони спливають і виявляються по всьому перерізу покриття, що створює неоднорідну структуру, локальні напруження та понижуює експлуатаційну стійкість.

Для гальмування включень запропоновано новий метод і технологічний процес нанесення їх. В цьому випадку для використання рекомендовано додаткове модифікування рідкої ванни вторинною шихтою — детонаційною домішкою магнетної складової шихти, одержаної від утилізації певного набору боєприпасів з включеннями діамантової дисперсної фракції.

Оптимальна частка модифікувальної домішки складає 5–10%.

На рисунку 3 наведено сформовану структуру у перехідній зоні та локальний розподіл компонентів. Вони відповідають дисперсним фазам вихідного матеріалу (табл. 2).

За нагрівання з модифікуванням такою шихтою з її спеціальною підготовкою та шлікерним нанесенням шихти на деталь і наступним нагріванням повністю гальмується спливання включень, а також розчинення їх і забезпечується подрібнення зерна, понижуються розкид показників у 3,4 рази (анізотропія структури) за рахунок подрібнення їх (з 0,8 до 0,95). Рівень напружень понижуються на 25%.

Згідно з другим напрямом встановлено, що домішка для модифікування магнетної складової шихти уможливорює підвищити експлуатаційні показники деталей у спраженнях, які недоступні до введення мастил з вуглецевих і низьколегованих криць за рахунок подрібнення дисперсних діамантів із оксидними з'єднаннями (CuO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

Дисперсні включення діамантової фракції в процесі експлуатації подрібнюються та поступово надходять в осередок тертя, а ті, що залишилися, знаходяться у порожнинах. Це сприяє подовженню періоду дії вторинних захисних оксидних плівок. Така технологія забезпечується введенням домішки з обмазкою електроди в кількості у 5–10%.

Нова технологія нанесення відновлювальних покриттів забезпечує долю Оксигену в плівках до 0,32% і більше; розчинюється і сполука CuO . Таке модифікування шихтою підвищує мікротве-

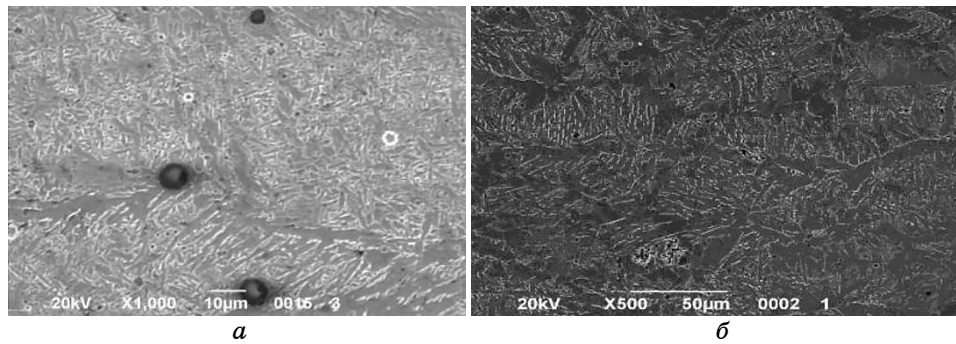


Рис. 3. Структура перехідної зони: *a* — дисперсні алмазні включення у покритті; *б* — матрична структура в зоні термічного впливу та перехідної.⁴

ТАБЛИЦЯ 2. Локальний розподіл компонентів у зоні стоплення покриття з основним металом валу за модифікування магнетною часткою шихти.⁵

Елемент	Умовна концентрація	Корекція інтенсивности	Ваговий %	Атомний %
Si	0,02	0,62	0,18	0,36
S	0,04	0,8489	0,29	0,50
Cr	0,24	1,2613	1,20	1,28
Mn	0,21	0,9769	1,39	1,41
Fe	15,16	0,9968	96,94	96,45
Всього:			100	

рдість на 13,6% (більш ніж у 2 рази), зменшує розмір зерен з 50 до 15–20 мкм, що сприяє підвищенню зносостійкості.

Згідно з третім напрямом рекомендовано технологію модифікування, яка забезпечує найбільш однорідну твердість не тільки на межі зчеплення покриття–основа, а й по його перерізу. Дослідженнями показано можливість одноразового використання підготовки дефектної поверхні з незначними недосконалостями щодо подальшого використання із заліковуванням. Для цього рекомендовано використовувати шлікерне покриття, а потім проводити відновлення електродою з обмазкою магнетною складовою шихти. Сумарна частка модифікувальної домішки в цьому випадку має не перевищувати 12–18%. Частка домішки залежить і від долі та типу дефектів, що утворилися на поверхні тертя.

За оптимального співвідношення технологічних параметрів нанесення покриттів досягається достатньо однорідна структура з коефіцієнтом її анізотропії $K = 0,93–1,05$; середній відхил показ-

ників не перевищує 5–7%. Такий метод відновлення формує хвилясту структуру зони стоплення, істотно зменшує зону термічного впливу з 1000 до 185 мкм.

Розглянуто розроблені технологічні процеси відновлення деталей, спрямовані на формування покриттів з більш однорідною структурою металу, зменшення напружень у перехідній зоні, підвищення мікротвердості.

Нові технологічні процеси відновлення деталей захищено 4 патентами України [9–12].

Виконані дослідження пройшли випробування в умовах виробництва. Спосіб зміцнення натопленням із додаванням магнетної складової детонаційної частки шихти у рідку ванну уможливорює коригувати необхідні споживчі властивості відновлених поверхонь виробів і підвищувати їхню зносостійкість до 25% за рахунок зменшення розміру зерен у 3 рази, пониження напружень в 1,2–1,4 рази та підвищення твердості на 15%. Це дає змогу подовжити термін експлуатації та запобігати передчасному руйнуванню деталей.

Дослідженнями виявлено кінетику зміни дисперсних діамантових включень за тертя, яка характерна для магнетної складової шихти. Вона полягає в послідовному подрібненні таких включень і поступовому надходженні їх разом з оксидною складовою в зону тертя (рис. 4).

Завдяки більшій загальній тривалості доступу Оксигену в зону тертя спряжень відновлюються вторинні захисні структури, які підвищують експлуатаційні властивості не тільки деталю з таким покриттям, але і спряженого (табл. 3). Частка Оксигену за більш тривалих досліджень зберігається на поверхні тертя за рахунок покриття плівками з Оксигеном і сполуками FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ діамантової фракції — до 0,9%.

Різні напрями нових технологічних процесів було детально розглянуто з використанням експериментальних і теоретичних досліджень, а потім, згідно з рекомендаціями, пройшли апробацію на підприємстві ДП «Завод імені В. О. Малишева» (табл. 3).

Оцінку економічної ефективності виконали для шліцьових карданних валів спеціальної техніки. Із виготовленням таких деталей тільки 100 шт./рік зменшуються витрати у експлуатації до 185,7 тис. грн.

4. ВИСНОВКИ

Для підвищення якості й експлуатаційної стійкості виробів у роботі розглядаються методи та технологічні процеси модифікування рідкої ванни магнетною часткою детонаційної шихти від утилізації певного набору боєприпасів, які завершили період мо-

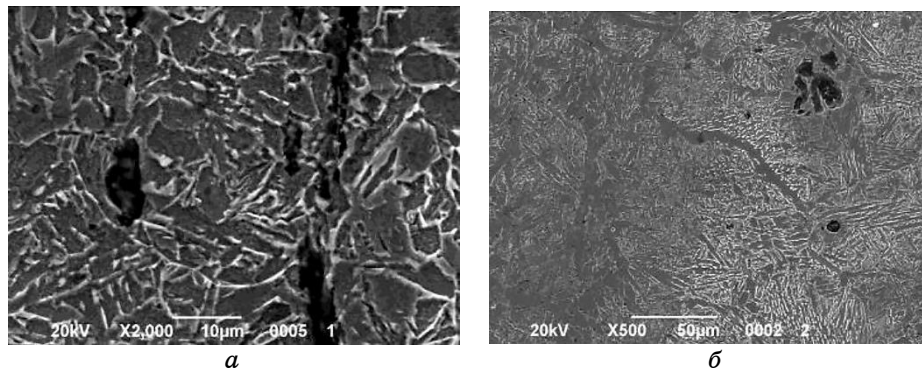


Рис. 4. Зміна дисперсної діамантової фракції через тертя в експлуатації: *a* — на початку експлуатації; *б* — в процесі роботи спряження.⁶

ТАБЛИЦЯ 3. Трибологічні властивості за різних технологій зміцнення покриттями.⁷

№	Спосіб нанесення покриття	Коефіцієнт зношення покриття	Коефіцієнт зношення деталю у спряженні
1	Покриття без модифікування	1,0	1,0
2	Покриття зі шлікерним нанесенням домішки	1,1	0,96
3	Покриття з модифікуванням (обмазка електроди)	0,75	0,63

жливого використання.

Розглянуто можливість використання магнетної частки детонаційної шихти з дисперсною діамантовою фракцією, яку оцінювали на основі комплексного підходу з використанням хемічного, спектрального, локального аналізів. Металографічні дослідження робили методами оптичної та електронної мікроскопії, а властивості вивчали згідно з мікротвердістю покриття та його напруженим станом. Для детального опису формованих фаз та їх взаємозв'язку використовували теоретичні дослідження оптико-математичним методом опису фазових змін скануванням фотографій мікроструктури із коміркою 3×3 пікселя, а всі фази відображали відповідно 16 інтервалам, з яких 0–9 відповідали феритним фазам з різним насиченням Карбоном, 10 — бейніту, 11–15 — карбідним фазам. За модифікування порівнювали зміни структури утворення без застосування домішки та з ним.

Розглянуто технологію одержання детонаційної шихти та її склад для модифікування рідкої ванни за натоплення покриттів.

Раніше основна увага приділялася дослідженням використання немагнетної частки шихти, одержаної від утилізації певної номенклатури боеприпасів. В цих дослідженнях розглядається можливість використання магнетної частки шихти за багатошарової детонації для підвищення якості й експлуатаційних показників деталей. Склад одержаної шихти вивчали після магнетного оброблення та виділення дрібної фракції зерен конгломератів. Комплексними дослідженнями таких зерен встановлено, що магнетна складова вирізняється більшою часткою дисперсних діамантів, які покриті оксидними, недеформованими включеннями FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 та Al_2O_3 , що захищають тверду фракцію від руйнування за багатошарової детонації та сприяють додатковій їхній щільності. Включення мають округлену форму, а гострі кути відсутні. В конгломератах шихти одноразово присутня і немагнетна складова. Виявлена ріжниця в складі магнетної шихти уможливує використовувати її і для рішення інших завдань, ніж для вирішення з модифікуванням немагнетної частки. Додатково така шихта включає компоненти: O_2 , C , Cu , Fe , Cl , Ba , Mg , Al .

Виконано теоретичну оцінку оптико-математичним методом зерен конгломерату шихти та показано, що всі діамантові включення покриті оксидними плівками різного складу та з'єднаннями. Встановлено, що частка однієї фази (або компонента), оцінена згідно з кольором та його зміною, складає 11,26%, з'єднань двох — 80,9%, трьох — 6,19%, чотирьох не перевищує 1,65%, а більше — відповідає 0,81, 0,52, 0,23%. Максимальна частка належить плівкам сполук компонентів з Оксигеном. Вони відповідають лише 5 інтервалам змін складу 16 розглянутих варіантів. Частка діамантової фракції в зернах конгломерату локально змінюється від 7,04 до 24,27%.

Розроблено нові технологічні процеси нанесення покриттів, які виконували в залежності від умов експлуатації деталей і завдання підвищення їхньої якості. До них відносять наступні процеси.

— Нанесення покриттів на деталі з дисперсно-зміцнених матеріалів або матеріалів, засмічених неметалевими включеннями, які за нагрівання потрапляють у покриття або розчинюються в локальній зоні, що призводить до формування неоднорідності їх та зменшення її життєвого циклу за експлуатації. Для вирішення цієї проблеми розробили параметри технологічного процесу, спосіб введення модифікувальної домішки, її частки. Використовували шлікерне покриття, яке перед нагріванням наносили на відновлювальну поверхню з часткою у 5–10% від долі металу електроди, що за рахунок діамантової фракції гальмувало появу включень у рідкій ванні. Істотно зменшувалися перехідна зона та напруження, які оцінювали згідно з параметром коерцитивної сили.

— Підвищення ефективного модифікування відновлювальних покриттів деталей, що працюють у спряженнях і значних навантаженнях. Рекомендовано використовувати магнетну частку шихти після її спеціальної підготовки та наносити на електроду. В процесі експлуатації дисперсні діаманти магнетної шихти подрібнюються та частково залишаються у порожнинах їхнього первинного розташування, а протягом значного часу частково надходять до зони тертя. Це забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей за рахунок постійного відновлення вторинних захисних структур, товщина яких не перевищує 50 нм. Доля Оксигену у плівках змінюється від 0% до 0,32%, а Купруму — з 0% до 0,82%. У покритті зменшується розмір зерен структури металу з 40–60 до 15–20 мкм. Це забезпечується за модифікування часткою шихти у 8–10% від маси електроди.

— Використання комбінованого методу нанесення покриття, що передбачає одноразове заліковування дефектів на поверхні тертя за відновлення. В цьому випадку таку шихту наносили як шлікерний шар на поверхню деталей із вуглецевої криці для заліковування дефектів, що відновлювали. Потім шар, що компенсує знос, формували покриттям з модифікуванням обмазкою електродою. Сумарна частка модифікувальної домішки складала 15–18% від долі електроди. Така комплексна технологія відновлення забезпечувала найбільш однорідний розподіл діамантової фракції, а також модифікувальних домішок. Частка шихти в шлікерному покритті має не перевищувати 5–12%. Така технологія забезпечує формування міцної хвилястої зони стоплення з основним металом, зменшує розмір зони стоплення з основним металом, подрібнює дендритну структуру, зменшує розмір зони термічного впливу в 5,4 разів (не перевищує 185 мкм).

Промисловими випробуваннями на знос за розглянутих варіантів відновлення виробів різного призначення показано, що їхня якість після відновлення та зміцнення магнетною часткою шихти покриттів, підвищується на 20–37%. Показано, що за роботи у спряженні лише одного деталю зі зміцнювальним покриттям підвищує свій життєвий цикл і інший деталь у спряженні за рахунок створення вторинних захисних оксидних плівок в експлуатації. Результати досліджень підтверджують промислове використання. Підвищення експлуатаційної стійкості тільки карданних валів забезпечує економію у 187,5 тис. грн./рік за об'єму виробництва у 100 шт.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. S. Skoblo, S. P. Romaniuk, A. I. Sidashenko, L. V. Omelchenko, and A. K. Oleynik, *Problems of Tribology*, 3: 51 (2017) (in Russian).

2. T. Skoblo, A. Nanka, Yu. Kuskov, A. Saychuk, V. Romanchenko, S. Romaniuk, I. Rybalko, A. Markov, Yu. Samsonov, and T. Maltsev, *Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 23 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.023>
3. T. S. Skoblo, O. O. Honcharenko, A. V. Markov, V. V. Teliatnikov, and S. V. Tupichenko, *Technical Service of Agro-Industrial, Forestry and Transport Complexes*, **6**: 57 (2016) (in Ukrainian).
4. T. S. Skoblo, L. V. Omelchenko, and S. P. Romaniuk, *Bulletin of the Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture*, **183**: 145 (2017) (in Russian).
5. A. A. Honcharenko, S. P. Romaniuk, A. S. Polyanskyi, L. V. Omelchenko, and V. V. Kolomiets, *Technical Service of Agro-Industrial, Forestry and Transport Complexes*, **10**: 20 (2017) (in Russian).
6. A. V. Nanka, L. V. Omelchenko, and A. V. Markov, *Agricultural Technology and Energy Supply*, **1**, 18: 16 (2018) (in Russian).
7. L. V. Omelchenko, *Technical Service of Agro-Industrial, Forestry and Transport Complexes*, **11**: 301 (2018).
8. T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, S. P. Romaniuk, A. A. Honcharenko, L. V. Omelchenko, and V. A. Bantkovskiy, *Materials Science*, **55**: 884 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00383-4>
9. T. S. Skoblo, O. I. Sidashenko, S. P. Romaniuk, L. V. Omelchenko, I. M. Rybalko, O. O. Honcharenko, and V. M. Zaets, *Sposib Pidvyshchennya Vlastyvostey Pokryttiv Modyfikuvannyam Pry Naplavlenni* [The Method of Improving the Properties of Coatings by Modification During Surfacing] (Patent No. 117615 of Ukraine, B22D 19/08, B22D 19/10 (Korysna Model', No. 12) (2017)) (in Ukrainian).
10. T. S. Skoblo, O. I. Sidashenko, O. I. Trishevskiy, S. P. Romaniuk, L. V. Omelchenko, V. M. Vlasovets, and O. D. Martynenko, *Kombinovany Sposib Modyfikuvannya Dlya Pidvyshchennya Yakosti Vidnovlennya Vyrobit* [A Combined Method of Modification to Improve the Quality of Restoration of Products] (Patent No. 121869 of Ukraine, B23K 26/342, C04B 41/87 (Korysna Model', No. 24) (2017)) (in Ukrainian).
11. T. S. Skoblo, O. V. Nanka, O. I. Sidashenko, L. V. Omelchenko, S. P. Romaniuk, O. O. Honcharenko, E. A. Satanovskiy, O. K. Oliynyk, and O. V. Markov, *Sposib Vidnovlennya Detalei Dyspersno-Zmitsnennykh Abo Iz Znachnym Skupchennyam Nemetalevykh Vklyuchen Stalei* [The Method of Restoration of Parts of Dispersion-Strengthened Steels or With a Significant Accumulation of Non-Metallic Inclusions] (Patent No. 128982 of Ukraine, B29C 41/16, C23C 8/00, B23P 6/04, B22D 19/10 (Korysna Model', No. 19) (2018)) (in Ukrainian).
12. T. S. Skoblo, O. I. Sidashenko, S. P. Romaniuk, L. V. Omelchenko, O. O. Honcharenko, and O. D. Martynenko, *Sposib Pidvyshchennya Ehkspluatatsiyanoi Stiykosti Spryazhen' Pry Vidnovlenni Detaley* [A Method to Increase the Operational Stability of the Mates During the Restoration of Parts] (Patent No. 137676 of Ukraine, B23P 6/04, B23K 9/00, B23K 35/22, C23C 8/00 (Korysna Model', No. 21) (2019)) (in Ukrainian).

¹State Biotechnological University,
44, Alchevskykh Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine

²*National Guard Military Academy of Ukraine,
3, Zakhysnykiv Ukrainy Sq.,
UA-61001 Kharkiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Distribution of components in the grains of the magnetic component of the charge.

² **Fig. 2.** Distribution of double groups of phases by colour on diamond grains.

³ **TABLE 1.** Phases that can form in conglomerate grains of the detonation charge.

⁴ **Fig. 3.** Structure of the transition zone: *a*—dispersed diamond inclusions in the coating; *б*—matrix structure in the zone of thermal influence and transition.

⁵ **TABLE 2.** Local distribution of components in the fusion zone of the coating with the base metal of the shaft when modified with a magnetic particle of the charge.

⁶ **Fig. 4.** Change in the dispersed diamond fraction during friction during operation: *a*—at the beginning of operation; *б*—during the process of conjugation.

⁷ **TABLE 3.** Tribological properties of various coating strengthening technologies.

PACS numbers: 46.55.+d, 46.70.De, 62.20.Qp, 62.23.Kn, 68.35.Gy, 81.40.Jj, 81.70.Bt

Рівновага шаруватого Cu/Ni/Cr-покриття під локальним навантаженням

І. П. Шацький¹, М. В. Маковійчук¹, Л. Я. Роп'як²

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики НАН України,
вул. Микитинецька, 3,
76002 Івано-Франківськ, Україна

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15,
76019 Івано-Франківськ, Україна

Розроблено інженерну методику розрахунку напружено-деформованого стану й оцінювання міцності тришарового Cu/Ni/Cr-покриття плоского деталю за дії локального навантаження. Пара цупких хромового та нікелевого шарів розглядається як кусково-однорідна пластина, а податливий мідний шар підпорядковується Вінклеровій гіпотезі про пропорційність напружень і переміщень. Досліджено розподіл напружень у шаруватому покритті та визначено коефіцієнти запасу міцності залежно від механічних властивостей і товщини компонент. Загалом встановлено, що граничний стан неоднорідного покриття може визначатися не максимальним еквівалентним напруженням, а мінімальним коефіцієнтом запасу міцності.

The engineering methodology for calculating the stress-strain state and evaluating the strength of a three-layer chromium-nickel-copper coating of flat part under the action of the local load is developed. A pair of hard chromium and nickel layers is considered as a piecewise-homogeneous plate; the malleable copper layer is subject to Winkler's hypothesis of the proportionality between stress and displacement. The stress distribution in the layered coating is studied, and the safety factor is determined depending on the mechanical properties and thickness of the components. In general, as established, the limit state of an inhomogeneous coating could be determined not by the maximum equivalent stress, but by the minimum of the safety factor.

Ключові слова: нанокompозитні покриття, хромування, ніклювання, міднення, локальне навантаження, напружений стан, міцність.

Key words: nanocomposite coatings, chrome plating, nickel plating, copper plating, local loading, stressed state, strength.

per plating, local load, stress state, strength.

(Отримано 7 травня 2022 р.; після доопрацювання — 20 лютого 2023 р.)

1. ВСТУП

До численних способів поверхневого зміцнення металевих деталей і виробів належать ультразвукове ударне, фрикційне, лазерне оброблення тощо [1–3]. Окрему нішу займають методи нанесення на поверхню тонких покриттів, наділених функціями захисту від зношування та корозії, наприклад, електрохімічне хромування в електроліті [4–7], ніклювання [8] й оксидування [9–11], електроіскрове легування [12], йонно-плазмовий [13] і комбінований електронно-променевий [14] методи. Спираючись на теоретичні підходи на стадії вибору складу матеріалів [15–17] і враховуючи технологічну спадковість під час виготовлення [18–20], можна забезпечити функціонування виробів упродовж життєвого циклу [21].

Покриті деталі мають подовжений ресурс експлуатації в парах тертя за присутності агресивних середовищ [22–24]. Щоби добитися багатоцільового результату, для поліпшення поверхні деталю найчастіше застосовують функціонально градієнтні, зокрема композиційні та шаруваті, покриття з надтонкими компонентами нано- чи мікроструктури [25–28]. Прикладом такого мультифункціонального зміцнення є почергове міднення, ніклювання та хромування крицевого деталю. Тут кожний фрагмент виконує специфічну функцію:

- внутрішній шар із міді забезпечує добре зчеплення покриття з крицевою основою та катодний захист від корозії;
- проміжний шар із ніклю формує суцільну компоненту гладкого покриття, міцнішу за мідну;
- зовнішній шар із хрому є найбільш корозійнотривким за рахунок швидкої пасивації з утворенням оксидної плівки; висока твердість і малий коефіцієнт тертя забезпечують високу зносостійкість покриття, а інколи важливою є і декоративна функція хрому.

Нині достатньо розвинутими є моделі та методи механіки шаруватих покриттів з урахуванням зміни температури та процесу дифузії [29–31]. Заслужують на увагу також підходи до аналізу впливу тонких гнучких і композиційних покриттів на граничний стан пошкоджених пластинчастих [32–36] та оболонкових [37–41] конструкцій і крихких тіл з поверхневими тріщинами [42].

Окремий клас задач із сингулярним полем напружень становлять дослідження деформування шаруватих покриттів під локалізованим навантаженням. Навантаження такого типу зустріча-

ються за взаємочину поверхонь з абразивом або з продуктами зношування й окиснення, а також під час випробувань покриттів нано- та мікроіндентуванням [43, 44].

У тих випадках, коли достатньо цупке покриття відокремлюється від деталю податливим прошарком, для опису рівноваги покриття доцільно застосовувати теорію пластин (оболонок) на Вінклеровій основі. Це уможлиблює понизити вимірність континууму та навіть досягти аналітичних результатів. Приклади таких 1D-моделів наведено в статтях [45, 46] для крицевого деталю з Al_2O_3 -покриттям на алюмінієвому підшарі та в публікаціях [47, 48] для інфрачервоного фільтра з кремнієвим покриттям на шаруватій Si/SiO-структурі. Якщо у композиції Cu/Ni/Cr пару Ni/Cr вважати неоднорідною пластиною, а мідний фрагмент — податливим прошарком, то згадана схема розрахунку може претендувати на успіх. Така ідея слугує мотивацією нашого дослідження, спрямованого на розвиток одновимірного моделю розрахунку напруженого стану та граничної рівноваги тришарового покриття під локальним навантаженням.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ТА МОДЕЛЬ ПОКРИТТЯ

Розглянемо елемент крицевої конструкції, на яку нанесено тонке покриття, що складається з внутрішнього мідного (Cu), проміжного нікелевого (Ni) та зовнішнього хромового (Cr) шарів (рис. 1). З точки зору механіки пара цупких хромового та нікелевого шарів розглядається як кусково-однорідна пластина, яка працює на вигин, а податливий мідний шар підпорядковується Вінклеровій гіпотезі про пропорційність напружень і пружних переміщень. Для простоти крицева основа припускається абсолютно цупкою. Механічний контакт між компонентами на поверхнях спряження вважається ідеальним. Композицію навантажено нормальною силою P [Н/м], рівномірно розподіленою вздовж прямої, перпенди-

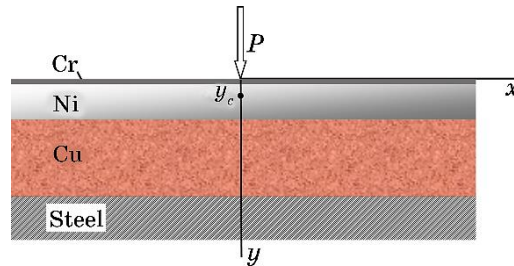


Рис. 1. Схема тришарового Cu/Ni/Cr-покриття під локальним навантаженням.¹

кулярної до площини рисунка. Крім того, припускаємо стан плоскої деформації ($\varepsilon_z = 0$). Слід вивчити розподіл напружень у шаруватому покритті та встановити рівень допустимого локального навантаження.

Введемо систему Декартових координат з початком на поверхні та віссю Oy , спрямованою вглиб півпростору (рис. 1). За прийнятих припущень запишемо рівняння рівноваги двошарового кусково-однорідного покриття на пружній основі [49]:

$$D \frac{d^4 u_y}{dx^4} + k_y u_y = P \delta(x), \quad x \in (-\infty, \infty). \quad (1)$$

Тут u_y — компонента вектора пружнього переміщення нейтральної поверхні пластини;

$$D = \int_0^{h_{Cr} + h_{Ni}} \frac{E(y)}{1 - \nu^2(y)} (y - y_C)^2 dy = \\ = \frac{E_{Cr}}{1 - \nu_{Cr}^2} \left(\frac{(h_{Cr} - y_C)^3}{3} + \frac{y_C^3}{3} \right) + \frac{E_{Ni}}{1 - \nu_{Ni}^2} \left(\frac{(h_{Cr} + h_{Ni} - y_C)^3}{3} - \frac{(h_{Cr} - y_C)^3}{3} \right) \quad (2)$$

— жорсткість на вигин;

$$y_C = \frac{\int_0^{h_{Cr} + h_{Ni}} \frac{E(y)}{1 - \nu^2(y)} y dy}{\int_0^{h_{Cr} + h_{Ni}} \frac{E(y)}{1 - \nu^2(y)} dy} = \frac{\frac{E_{Cr}}{1 - \nu_{Cr}^2} \frac{h_{Cr}^2}{2} + \frac{E_{Ni}}{1 - \nu_{Ni}^2} \left(\frac{(h_{Cr} + h_{Ni})^2}{2} - \frac{h_{Cr}^2}{2} \right)}{\frac{E_{Cr}}{1 - \nu_{Cr}^2} h_{Cr} + \frac{E_{Ni}}{1 - \nu_{Ni}^2} h_{Ni}} \quad (3)$$

— ордината розташування нейтральної поверхні;

$$k_y = \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}^2} \frac{1}{h_{Cu}}$$

— коефіцієнт жорсткості мідної постелі;

$$E(y) = \begin{cases} E_{Cr}, & y \in (0, h_{Cr}), \\ E_{Ni}, & y \in (h_{Cr}, h_{Cr} + h_{Ni}), \end{cases} \quad \nu(y) = \begin{cases} \nu_{Cr}, & y \in (0, h_{Cr}), \\ \nu_{Ni}, & y \in (h_{Cr}, h_{Cr} + h_{Ni}). \end{cases}$$

— кусково-сталі функції; E_{Cr} , E_{Ni} , E_{Cu} — модулі Юнга, а ν_{Cr} , ν_{Ni} , ν_{Cu} — Пуассонові коефіцієнти матеріалів покриття; h_{Cr} , h_{Ni} , h_{Cu} — товщини шарів; $\delta(x)$ — Діракова функція.

На безмежності зусилля та моменти згасають:

$$D \frac{d^2 u_y}{dx^2} (\pm\infty) = 0, \quad D \frac{d^3 u_y}{dx^3} (\pm\infty) = 0. \quad (4)$$

Отож, крайова задача (1), (4) описує шукане поле вертикальних переміщень пластини-покриття на пружній основі.

Зауважимо, що у разі надтонкого хромового шару ($h_{Cr} \ll h_{Ni}$) формули (2) та (3) спрощуються:

$$D \approx \frac{E_{Ni}}{1 - \nu_{Ni}^2} \frac{h_{Ni}^3}{12} + \frac{E_{Cr}}{1 - \nu_{Cr}^2} \frac{h_{Cr} h_{Ni}^2}{4},$$

$$y_C \approx \frac{h_{Ni}}{2} + h_{Cr} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{E_{Cr}}{1 - \nu_{Cr}^2} \frac{1 - \nu_{Ni}^2}{E_{Ni}} \right).$$

Ці вирази є уточненнями подібних результатів з праці [50].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗА

Розв'язок задачі (1), (4) знайшли у вигляді:

$$u_y(x) = \frac{P}{8D\lambda_y^3} e^{-\lambda_y|x|} (\cos \lambda_y x + \sin \lambda_y |x|), \quad (5)$$

де $\lambda_y = \sqrt[4]{k_y/4D}$ — коефіцієнт защемлення з розмірністю, оберненою до довжини.

Переміщенням (5) відповідає вигинальний момент у покритті

$$M(x) = -D \frac{d^2 u_y}{dx^2}(x) = \frac{P}{4\lambda_y} e^{-\lambda_y|x|} (\cos \lambda_y x - \sin \lambda_y |x|)$$

та контактне напруження на інтерфейсі Ni–Cu

$$\sigma(x) = -k_y u_y(x) = -\frac{P}{2} \lambda_y e^{-\lambda_y|x|} (\cos \lambda_y x + \sin \lambda_y |x|).$$

Напруження у шаруватому покритті обчислюються за формулами:

$$\sigma_x(x, y) = \frac{E(y)}{1 - \nu^2(y)} \frac{M(x)}{D} (y - y_C) =$$

$$= \frac{E(y)}{1 - \nu^2(y)} \frac{y - y_C}{D} \frac{P}{4\lambda_y} e^{-\lambda_y|x|} (\cos \lambda_y x - \sin \lambda_y |x|), \quad y \in (0, h_{Cr} + h_{Ni}),$$

$$\sigma_y(x, y) = \sigma(x) \frac{y}{H}, \quad y \in (0, H),$$

де $H = h_{Cr} + h_{Ni} + h_{Cu}$ — сумарна товщина трьох шарів.

Міцність кожного з шарів оцінимо за Мізесовим критерієм. Так, умовою міцності для пласкодеформованого хромового покриття буде

$$\sigma_{eq} \equiv \sqrt{(1 - \nu_{Cr} + \nu_{Cr}^2)(\sigma_x^2 + \sigma_y^2) - (1 + 2\nu_{Cr} - 2\nu_{Cr}^2)\sigma_x\sigma_y} \leq [\sigma]_{Cr},$$

для нікелевого шару —

$$\sigma_{eq} \equiv \sqrt{(1 - \nu_{Ni} + \nu_{Ni}^2)(\sigma_x^2 + \sigma_y^2) - (1 + 2\nu_{Ni} - 2\nu_{Ni}^2)\sigma_x\sigma_y} \leq [\sigma]_{Ni},$$

для мідної підкладинки —

$$\sigma_{eq} \equiv |\sigma_y| \leq [\sigma]_{Cu}.$$

Тут σ_{eq} — еквівалентне Мізесове напруження; $[\sigma]_{Cr}$, $[\sigma]_{Ni}$, $[\sigma]_{Cu}$ — допустимі напруження для матеріалів композиційного покриття (а $[\sigma] = \sigma_Y/n$, де σ_Y — границя плинності, а n — коефіцієнт запасу).

Одержані результати дають можливість визначити величину допустимого навантаження, залежну від механічних і геометричних характеристик шаруватого покриття.

Далі подаємо приклад оцінювання напруженого та граничного станів тришарової композиції під локальним навантаженням. Вихідні дані для обчислення еквівалентних напружень σ_{eq} та коефіцієнта запасу міцності $n = \sigma_Y/\sigma_{eq}$ наведено в таблиці, а результати розрахунків — на рис. 2–4.

Як видно з рисунків 2 та 3, напружений стан концентрується в околі лінії прикладання зосередженої сили, а найбільші еквівалентні напруження спостерігаються на нижній грані нікелевого шару (на лінії $(x, y) = (0, h_{Cr} + h_{Ni} - 0)$).

Оскільки маємо справу з неоднорідним покриттям, то для оцінки його граничного стану треба також взяти до уваги просторовий розподіл характеристик міцності (у даному разі значення границь плинності кожного шару). Тому більш правильну характеристику граничного стану шаруватого покриття дає розподіл

ТАБЛИЦЯ. Механічні властивості шарів покриття.²

Характеристики шарів	Матеріал		
	Cr	Ni	Cu
E , ГПа	280	210	110
ν	0,21	0,3	0,35
h , мкм	0,8	15	25
σ_Y , МПа	370	450	210

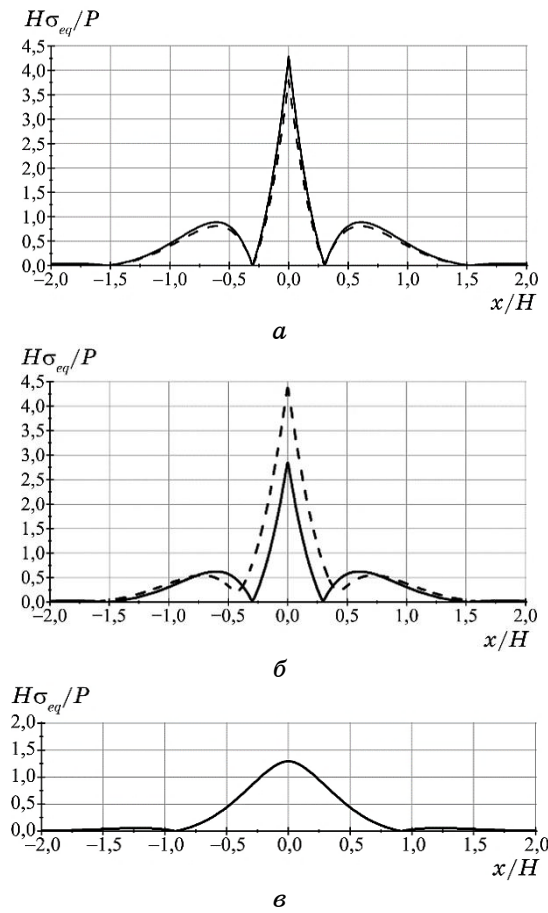


Рис. 2. Розподіл еквівалентних напружень вздовж граней шарів: *a* — Cr, *б* — Ni, *в* — Cu; суцільні лінії — для верхніх, а штрихові — для нижніх граней.³

коефіцієнта запасу міцності (рис. 4). Незважаючи на те, що максимум еквівалентного напруження досягається в ніклевому шарі, гранична рівновага покриття найперше порушиться на поверхні хромового шару, там, де коефіцієнт запасу є найменшим.

4. ВИСНОВКИ

Розвинута методика розрахунку уможливорює в аналітичній формі відстежувати вплив механічних і геометричних характеристик Cu/Ni/Cr-покриття на його напружений стан і граничну рівновагу під локальним навантаженням.

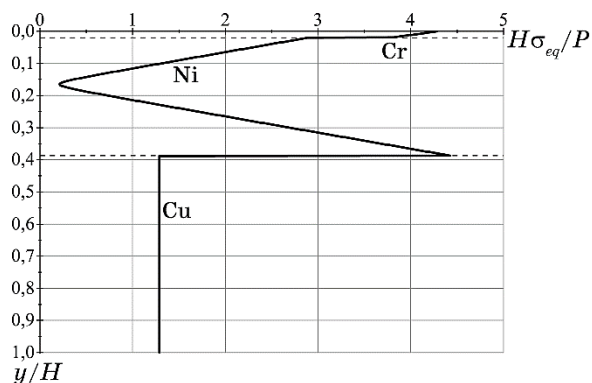


Рис. 3. Розподіл еквівалентних напружень по товщині тришарового покриття при $x = 0$ (пунктиром відзначено ординати інтерфейсів).⁴

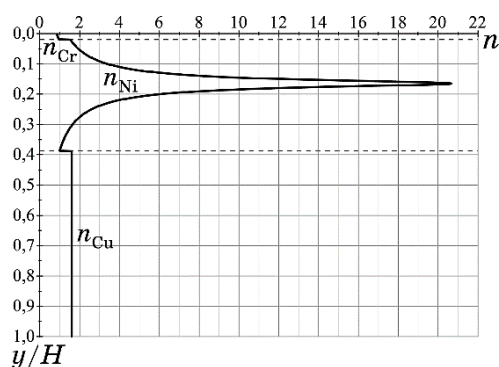


Рис. 4. Розподіл коефіцієнта запасу міцності по товщині тришарового покриття при $x = 0$ (пунктиром відзначено ординати інтерфейсів).⁵

Показано, що граничний стан шаруватого покриття може досягатися не у місці максимуму еквівалентного напруження, а в місці мінімуму коефіцієнта запасу міцності.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. O. Vasyliiev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and M. V. Kindrachuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 545 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.04.0545>
2. V. I. Kyryliv, V. I. Gurey, O. V. Maksymiv, I. V. Hurey, and Y. O. Kulyk, *Materials Science*, **57**, No. 3: 422 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00556-9>
3. V. V. Shyrokov, K. B. Vasyliv, Z. A. Duryahina, H. V. Laz'ko, and N. B. Rats'ka, *Materials Science*, **45**, No. 4: 473 (2009); <https://doi.org/10.1007/s11003-010-9204-5>

4. F. I. Danilov, V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko, S. C. Kwon, J. Y. Lee, and M. Kim, *Applied Surface Science*, **257**, No. 18: 8048 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.095>
5. V. S. Protsenko, L. S. Bobrova, S. A. Korniy, A. A. Kityk, and F. I. Danilov, *Functional Materials*, **25**, No. 3: 539 (2018); <https://doi.org/10.15407/fm25.03.539>
6. A. Merlo and G. Léonard, *Materials*, **14**, No. 14: 3823 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14143823>
7. V. Kukhar, E. Klimov, and S. Chernenko, *Solid State Phenomena*, **316**: 873 (2021); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.873>
8. V. I. Lavrinenko, A. G. Lubnin, V. M. Tkach, I. P. Fesenko, and V. V. Smokvyna, *Journal of Superhard Materials*, **43**, No. 2: 145 (2021); <https://doi.org/10.3103/S1063457621020088>
9. G. G. Gorokh, M. I. Pashechko, J. T. Borc, A. A. Lozovenko, I. A. Kashko, and A. I. Latos, *Applied Surface Science*, **433**: 829 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.117>
10. O. I. Pylypenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 111 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnm.20.01.111>
11. L. Ropyak, T. Shihab, A. Velychkovych, V. Bilinskyi, V. Malinin, and M. Romaniv, *Ceramics*, **6**, No. 1: 146 (2023); <https://doi.org/10.3390/ceramics6010010>
12. V. B. Tarel'nyk, A. V. Paustovskii, Y. G. Tkachenko, E. V. Konoplianchenko, V. S. Martynovskiy, and B. Antoszewski, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**, Nos. 9–10: 585 (2017); <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9843-2>
13. S. A. Klimenko, I. A. Podchernjaeva, V. M. Beresnev, V. M. Panashenko, S. An. Klimenko, and M. Yu. Kopeikina, *Journal of Superhard Materials*, **36**, No. 3: 208 (2014); <https://doi.org/10.3103/S1063457614030095>
14. V. S. Antonyuk, Y. Y. Bondarenko, S. O. Bilokin', V. O. Andrienko, and M. O. Bondarenko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **11**, No. 6: 06024 (2019); [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(6\).06024](https://doi.org/10.21272/jnep.11(6).06024)
15. V. A. Tatarenko, T. M. Radchenko, and V. M. Nadutov, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 10: 1303 (2003).
16. S. M. Bokoch, M. P. Kulish, V. A. Tatarenko, and T. M. Radchenko, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **26**, No. 4: 541 (2004).
17. P. Prisyazhnyuk, D. Lutsak, A. Vasylyk, S. Taer, and M. Burda, *Metallurgical and Mining Industry*, **7**, No. 12: 346 (2015).
18. Ya. Kusyi, V. Stupnytskyi, O. Onysko, E. Dragašius, S. Baskutis, and R. Chatys, *Eksplatacja i Niezawodność — Maintenance and Reliability*, **24**, No. 4: 655 (2022); <https://doi.org/10.17531/ein.2022.4.6>
19. Y. M. Kusyi and A. M. Kuk, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1426**, No. 1: 012034 (2020); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1426/1/012034>
20. W. Dai, C. Li, D. He, D. Jia, Y. Zhang, and Z. Tan, *Surface and Coatings Technology*, **380**: 125014 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125014>
21. V. B. Kopei, O. R. Onysko, and V. G. Panchuk, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1426**, No. 1: 012033 (2020); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1426/1/012033>
22. I. Yo. Popadyuk, I. P. Shats'kyi, V. M. Shopa, and A. S. Velychkovych, *Journal of Mathematical Sciences*, **215**: 243 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10958-016-2834-x>

23. O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkoplias, T. Pryhorovska, and V. Lozynskiy, *Energies*, **15**, No. 1: 83 (2022); <https://doi.org/10.3390/en15010083>
24. M. Dutkiewicz, A. Velychkovych, I. Shatskyi, and V. Shopa, *Materials*, **15**, No. 13: 4671 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15134671>
25. T. P. Hovorun, O. V. Pylypenko, K. V. Berladir, K. O. Dyadyura, M. N. Dunaeva, S. I. Vorobiov, and A. Panda, *Functional Materials*, **26**, No. 3: 548 (2019); <https://doi.org/10.15407/fm26.03.548>
26. O. A. Goncharov, D. A. Belous, A. N. Yunda, A. V. Khomenko, E. V. Mironenko, L. V. Vasilyeva, and C. A. Goncharova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 2: 385 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.385>
27. Y. Liu, S. Yu, Q. Shi, X. Ge, and W. Wang, *Nanomaterials*, **12**, No. 9: 1388 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12091388>
28. M. Bembenek, O. Popadyuk, T. Shihab, L. Ropyak, A. Uhryński, V. Vytvytskyi, and O. Bulbuk, *Nanomaterials*, **12**, No. 14: 2413 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12142413>
29. V. A. Shevchuk, *Strength of Materials*, **32**: 92 (2000); <https://doi.org/10.1007/BF02511512>
30. D. Gay, *Composite Materials: Design and Application* (New York: CRC Press: 2014), p. 635; <https://doi.org/10.1201/b17106>
31. R. M. Tatsiy, O. Y. Pazen, S. Y. Vovk, L. Y. Ropyak, and T. O. Pryhorovska, *J. Serb. Soc. Comput. Mech.*, **13**, No. 2: 36 (2019); <https://doi.org/10.24874/jssem.2019.13.02.04>
32. I. P. Shatskii, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **30**: 828 (1989); <https://doi.org/10.1007/BF00851435>
33. I. P. Shatskii, *Journal of Mathematical Sciences*, **103**, No. 3: 357 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1011366312923>
34. S. Mohammadi, M. Yousefi, and M. Khazaei, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **40**: 3 (2020); <https://doi.org/10.1177/0731684420941602>
35. I. P. Shatskii, *J. Sov. Math.*, **67**: 3355 (1993); <https://doi.org/10.1007/BF01097747>
36. I. P. Shatskii, *J. Math. Sci.*, **76**: 2370 (1995); <https://doi.org/10.1007/BF02362900>
37. W. K. Ahmed and A.-H. I. Mourad, *J. Mech. Eng. Technol.*, **1**, No. 2: 66 (2013); <https://doi.org/10.18005/JMET0102005>
38. I. P. Shatskyi, M. V. Makoviichuk, and A. B. Shcherbii, *Proc. of Conf. 'Shell Structures: Theory and Applications' (October 11–13, 2017)* (Leiden: CRC Press: 2018), vol. 4, p. 165; <https://doi.org/10.1201/9781315166605-34>
39. I. Shats'kyi, M. Makoviichuk, and A. Shcherbii, *J. Math. Sci.*, **238**: 165 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10958-019-04226-9>
40. I. P. Shatskyi, M. V. Makoviichuk, and A. B. Shcherbii, *Mater. Sci.*, **55**: 484 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00329-w>
41. M. Dutkiewicz, T. Dalyak, I. Shatskyi, T. Venhrynyuk, and A. Velychkovych, *Applied Sciences*, **11**, No. 22: 10676 (2021); <https://doi.org/10.3390/app112210676>
42. I. P. Shatskyi, V. V. Perepichka, and L. Y. Ropyak, *Metallofiz Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 69 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0069>
43. Yu. V. Milman, B. A. Galanov, and S. I. Chugunova, *Acta Metal. Mater.*,

- 41: 2523 (1993).
44. S. N. Dub and N. V. Novikov, *Journal of Superhard Materials*, No. 6: 16 (2004).
 45. L. Y. Ropyak, I. P. Shatskyi, and M. V. Makoviichuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 5: 647 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.05.0647>
 46. L. Ya. Ropyak, I. P. Shatskyi, and M. V. Makoviichuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 517 (2017); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0517>
 47. L. Y. Ropyak, M. V. Makoviichuk, I. P. Shatskyi, I. M. Pritula, L. O. Gryn, and V. O. Belyakovskiy, *Functional Materials*, **27**, No. 3: 638 (2020); <https://doi.org/10.15407/fm27.03.638>
 48. M. Bembenek, M. Makoviichuk, I. Shatskyi, L. Ropyak, I. Pritula, L. Gryn, and V. Belyakovskiy, *Sensors*, **22**, No. 21: 8105 (2022); <https://doi.org/10.3390/s22218105>
 49. J. N. Reddy, *Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells: Theory and Analysis* (CRC Press: 2004), p. 854.
 50. O. Y. Dubei, T. F. Tutko, L. Y. Ropyak, and M. V. Shovkopliias, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 251 (2022); <https://doi.org/10.15407/mfint.44.02.0251>

¹*Pidstryhach Institute for Applied Problems in Mechanics and Mathematics, N.A.S. of Ukraine, 3, Mykhtynetska Str.,*

UA-76002 Ivano-Frankivsk, Ukraine

²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska Str.,*

UA-76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine

¹ Fig. 1. Scheme of three-layer Cu/Ni/Cr coating under local load.

² TABLE. Mechanical properties of layers.

³ Fig. 2. Distribution of equivalent stress along the faces of the layers: a —Cr, b —Ni, c —Cu; solid lines are for the upper faces, and dashed lines are for the lower faces.

⁴ Fig. 3. Distribution of equivalent stress over the thickness of the three-layer coating at $x = 0$ (the ordinates of the interfaces are marked with dashed lines).

⁵ Fig. 4. Distribution of the safety factor over the thickness of the three-layer coating at $x = 0$ (the ordinates of the interfaces are marked with dashed lines).

PACS numbers: 47.20.Ib, 47.61.-k, 62.25.-g, 68.08.-p, 68.15.+e, 81.20.Rg, 83.80.Hj

Методи дослідження поверхні контакту фаз, що створюється краплями розпорошеної рідини

П. Є. Трофименко, М. В. Найда, О. В. Хоменко, С. П. Латін

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

Основне призначення диспергувальних пристроїв — перетворення суцільного потоку рідини на дисперсну систему, що складається з крапель рідини. Є два способи перетворення струменів рідини в тонкі плівки: гідростатичний (на похилій пластині) та відцентровий (на плівкоутворювачі — лопаті). Процес розпорошення або диспергування загалом здійснюється наступним чином. З плівкоутворювального елемента (пластини або лопаті) рідина у вигляді тонкої пласкої плівки рухається з певною відносною швидкістю у газове середовище, взаємодіючи з яким плівка руйнується, перетворюється в потік крапель — факел розпорошування. Вивченням розпорошувального тепломасообміну займалися багато груп вчених і низка інститутів. Має сенс розглянути питання, якого розміру крапель раціонально прагнути досягти в промислових технологіях за використання тепломасообмінних контактних апаратів розпорошувального типу? Іншими словами, який розмір крапель має давати технічні, енергетичні й інші переваги для найліпшого використання ефекту швидкості зміни поверхні контакту фаз? Основні недоліки дрібнодисперсного розпорошення: проблеми одержання мінімальних розмірів (через великі обороти відцентрових розпорошувачів або великий тиск і малу продуктивність форсункових розпорошувачів); велике енергоспоживання; велика втрата крапель (боротьба з нею — завдання навіть складніше, ніж одержання дрібних крапель); велике випаровування (чим менший діаметер крапель, тим швидше вони випаровуються). Останнє може бути корисним ефектом, але іноді й абсолютно неприйнятним для багатьох технологічних процесів. Переваги великодисперсного розпорошення: обладнання для здійснення такого розпорошення достатньо просте; невелика втрата крапель; витрата енергії в багато разів менше, ніж за традиційних способів розпорошення рідин (форсункового, відцентрового та інших).

The main purpose of dispersing devices is to convert a continuous flow of liquid into a dispersed system consisting of drops of liquid. There are two

ways to convert fluid jets into thin films: hydrostatic (on an inclined plate) and centrifugal (on the film-forming—blade). The process of spraying or dispersing is generally as follows. From the film-forming element (plate or blade), the liquid in the form of a thin flat film moves at a certain relative speed into the gaseous medium, interacting with which the film is destroyed, turns into a stream of drops (spray torch). Many groups of scientists and a number of institutes have been engaged in the study of the spray heat and mass transfer. It makes sense to consider the size of the drops rationally seek to achieve in industrial technology, when using the heat and mass transfer contact devices of the spray type. In other words, what size of droplets should give technical, energy and other advantages for the best use of the effect of the rate of change of the contact surface of the phases? The main disadvantages of fine spraying are: problems of obtaining the minimum sizes (due to big turns of centrifugal sprayers or big pressure and low productivity of nozzle sprayers); high energy consumption; large loss of drops (fighting it is the task, which is even more difficult than getting small drops); large evaporation (*i.e.*, the smaller the diameter of the droplets, the faster they evaporate). The latter can be a useful effect, but sometimes, it is completely unacceptable for many technological processes. Advantages of bulk spraying are quite simple equipment for such spraying, small loss of drops, energy consumption many times less than with traditional methods of spraying liquids (nozzle, centrifugal, *etc.*).

Ключові слова: плівка, імерсійна рідина, плівкоутворювач, локальна товщина, відцентровий розпорошувач, крапля.

Key words: film, immersion fluid, film former, local thickness, centrifugal sprayer, drop.

(Отримано 18 жовтня 2022 р.)

1. ВСТУП

Поверхня контакту фаз, створювана усіма краплями рідини, визначається як сума поверхонь всіх окремих крапель рідини. Якщо застосувати найбільш підходяще для цього випадку поняття середнього об'ємно-поверхневого діаметра, то миттєва швидкість зміни поверхні F контакту фаз може бути представленою такою залежністю [1–9]:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{6Q}{d_k}, \quad (1)$$

де Q — об'ємна витрата рідини [$\text{м}^3/\text{с}$], d_k — середній об'ємно-поверхневий діаметер крапель.

Припустимо Q та d_k постійними (випаровування рідини з поверхні крапель вважатимемо незначним). Нехай середній час руху крапель від моменту виникнення їх до попадання на стінки кон-

тактного апарату або на поверхню рідини дорівнює $\langle \tau \rangle$. За таких умов усередині контактного апарату утворюється постійна динамічна поверхня контакту F фаз, що дорівнює:

$$F = (6Q/d_k)\langle \tau \rangle. \quad (2)$$

Саме цю динамічну поверхню контакту фаз найчастіше мають на увазі і враховують у рівняннях тепло- та масопередачі. Час взаємодії краплі з газовою фазою залежить від початкової швидкості та загальної довжини шляху руху краплі в контактній зоні. Відносна швидкість, пришвидшення й інші параметри руху краплі навіть за її постійного діаметра є змінними, що залежать від багатьох факторів.

Припустимо, що крапля розпорошеної рідини не змінює свою форму та розмір. Відносна швидкість u кожної краплі у будь-який момент часу є функцією від часу, Рейнольдсового числа Re , d_k й інших параметрів: $u = u(d_k, t, Re, \dots)$. Критерій Re визначається через відносну швидкість u та діаметр крапель. Час τ руху краплі можна знайти, постулюючи кінематичні та тепломасообмінні моделі процесу. Найчастіше величина τ знаходиться на реальному апараті після усереднення швидкостей усієї сукупності крапель факела розпорошування.

З (1) і (2) випливає, що за розпорошувального тепломасообміну є два способи одержання високорозвиненої поверхні контакту фаз: шляхом зменшення середнього діаметра d_k крапель за постійної витрати Q або шляхом збільшення витрати Q диспергованої рідини за порівняно великого d_k .

В даній статті розглянуто кілька методів реєстрації крапель. За допомогою дослідження утворення крапель у майбутньому полегшується розробка розпорошувальних апаратів.

2. ОПТИМАЛЬНИЙ РОЗМІР КРАПЕЛЬ

Після численних досліджень, вивчення й аналізу роботи розпорошувальних контактних апаратів у промислових умовах зроблено висновок, що найбільш прийнятним є розпорошення рідини для тепломасообмінних процесів (крім процесів сушіння та згоряння в двигунах внутрішнього згоряння), за якого діаметр розпорошених крапель знаходиться в межах 0,3–0,6 мм — в середньому близько 0,4 мм.

Справді, швидкість руху крапель діаметром у 0,3–0,6 мм в повітрі — близько 1 м/с [1]. Для таких розмірів крапель за відповідно підбраної аеродинаміки газорідинних потоків можна порівняно просто уникнути особливо шкідливого наслідку дрібнокрапельного розпорошення — віднесення крапель за межі розпоро-

шувальних контактних апаратів. Та й відносна кількість дрібних крапель за великокрапельного способу розпорошення є невеликою. Тому загальне винесення рідини за рахунок дрібних крапель може перебувати в межах норм гранично допустимих концентрацій викидів за мінімальних енергетичних і апаратних витрат.

Особливості великокрапельного розпорошування показують, що його можна та потрібно використовувати в простих за конструкцією тепломасообмінних контактних апаратах. Але в таких апаратах необхідно створити умови, які б забезпечували високу ефективність їхньої роботи за мінімального енергоспоживання на сам процес розпорошення рідини та інші витрати енергії, пов'язані з використанням у контактних апаратах зазначених розмірів крапель.

Більшості з перерахованих вимог відповідає пневмоплівковий розпорошувач. Для найбільш тонких тепломасообмінних процесів (наприклад для розпорошувального сушіння) раціонально використовувати малооборотні плівкові розпорошувачі з формуванням плівок на вдосконалених конструкціях плівкоутворювачів.

3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ КОНТАКТУ ФАЗ

Поверхня контакту фаз визначається сукупною поверхнею всіх крапель, що беруть активну участь у аналізованому процесі. Звертаємо увагу на поняття «активне». Активними називають такі краплі, поверхня яких може проводити контактний тепломасообмін з навколишньою газовою фазою значно швидше, ніж він проводиться на чисто молекулярному рівні.

Нагадаємо коротко принцип роботи пневмоплівкових розпорошувачів. Окремі струмені рідини зі збірника 1 (рис. 1) через

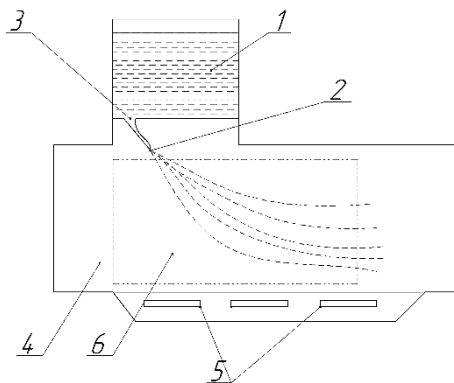


Рис. 1. Експериментальний стенд пневмоплівкового розпорошувача.¹

отвори 3, розтікаючись по похилій пластині 2, перетворюються на одиночні плівки, які на кожній пластині зливаються в суцільну тонку плівку. Суцільна плівка рідини, сходячи з кромки пластини-плівкоутворювача, потрапляє в розпорошувальну камеру — газохідний канал 4 прямокутного або іншого перерізу, вздовж якого рухається газовий потік, що розпорошує плівку рідини.

Для фотореєстрації розмірів і процесів диспергування застосовувався дзеркальний фотоапарат, який робив фотографії через прозору пластину в корпусі 6. Освітлювачі 5 — імпульсні джерела світла з регульованими характеристиками в герметичному корпусі з охолодженням дистильованою водою та повітрям уможливили проводити освітлення, змінюючи кути падіння світла та тривалість освітлення, необхідні для того чи іншого конкретного дослідження.

Розміри крапель визначалися кількома способами. Зокрема, часто використовувався метод безпосереднього фотографування факела рідини, який розпорошується в пневмоплівковий розпорошувач, з порівняно тривалою витримкою порядку 10^{-3} – 10^{-2} с. Приклад такого фотознімка представлено на рис. 2. На ньому зображено факел із крапель розпорошеної пневмоплівковим розпорошувачем технічної води з кутом установки пластин у 45° , швидкістю повітря у каналі пневмоплівкового розпорошувача у 10 м/с, напором води у 250 мм; час експозиції — $0,5 \cdot 10^{-3}$ с.

На рисунку 3 представлено факел від розпорошення технічної води у відцентровому розпорошувачі (швидкість обертання — 3000 об/хв). Міряючи ширину «кометних хвостів», знаходять ширину зображення крапель на фотографіях, а співвідносячи їх із розмірами маркера (дротів діаметром у 1–3 мм), визначають справжні розміри крапель. А за часом експозиції та довжиною «хвоста» у кожній краплі знаходять абсолютну швидкість краплі.

Проте цей метод, хоч і наочний, але через нерізкість більшості крапель на фотографії його результати далекі від досконалості. Нерізкість зумовлено фізичною природою фотооб'єктивів — невеликою глибиною різкості короткофокусних фотооб'єктивів і сумарною роздільною здатністю фотооб'єктиву та фотозображення.

Відомо кілька інших методів реєстрації крапель. Найпростіший — метод кольорових крапель на фільтрувальному папері [2, 3]. Він полягає у мірянні діаметрів кольорових плям, утворених під час падіння крапель на висушений фільтрувальний папір, попередньо просочений будь-яким індикатором, що дає кольорове забарвлення плями. Цей метод є придатним для міряння крапель діаметром близько 0,5 мм. Дрібніші краплі дають дуже нерозбір-

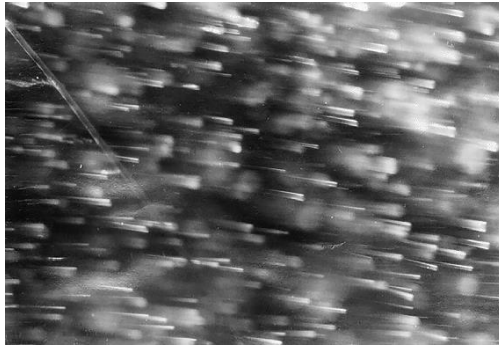


Рис. 2. Факел від розпилення технічної води в пневмоплівковий розпилювач.²

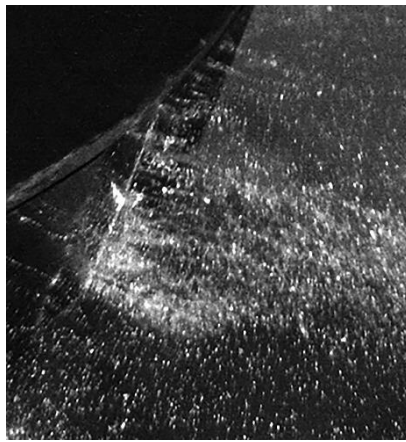


Рис. 3. Факел від розпилення технічної води в відцентровому розпилювачі.³

ливі розпливчасті плями, які практично неможливо вірогідно зареєструвати. Великі краплі за великої швидкості, як показали наші дослідження, розбиваються в момент падіння на дрібні; тому результати мірянь також спотворюються.

Серед інтегральних методів широкою популярністю користуються електроконтактні методи [4, 5]. Вони працюють за принципом замикання електропровідною краплею рідких тонких металевих голків. На віддалі між голками за кількістю замикань голків краплями води за певних припущень [6] одержують інтегральну криву розподілу. Саме припущення про інтегральний вид функції розподілу крапель, а не абсолютний вимір відносного розміру крапель істотно знецінює електроконтактні методи мірянь діаметрів крапель. Тому електроконтактні методи особливо важ-

ливі лише для виявлення та міряння крапель максимальних розмірів.

Оптичні методи міряння розмірів крапель [7–9] засновано на мірянні світлового потоку, що розсіяний або пройшов через шар певної товщини факела крапель розпорошеної рідини. Оптичні методи дають переважно відносно значення середніх розмірів частинок у факелі, тобто за допомогою цього метода можна порівнювати відносні розміри частинок у цьому факелі з факелом, прийнятим за зразок. В оптичних методах визначення характеристик так званої кривої розсіяння — найуразливіше місце, оскільки її перебіг залежить від розмірів крапель. Зазначимо, що, наприклад, в апараті поверхневих сил оптичні інтерференційні методики дають змогу міряти віддаль між молекулярно-гладкими поверхнями з точністю до 0,1 нм [10–13].

Спеціальні фотографічні методи дослідження дають найбільш точну картину розподілу частинок за розмірами у факелі розпорошеної рідини [14–17].

Найбільш продуктивним у дослідженнях дисперсного складу дрібних крапель є метод уловлювання крапель в імерсійну рідину. Нами проведено вивчення досвіду дослідників, які раніше застосовували такий метод. Розглянемо його деякі технічні й інші особливості.

На рисунку 4 показано пласкопаралельну кювету, що використовується для уловлювання крапель в імерсійну рідину. Пристрій кювети: на звільнену від желатини фотопластинку наклеюється пластинка із пластику з отвором діаметром близько 40 мм. Скляна пластинка покривається твердим прозорим шаром речовини, що не змочується краплями досліджуваної рідини. У цю кювету наливається імерсійна рідина. Вимоги до імерсійної рідини, що використовується для уловлювання крапель: вона має бути незмішуваною та хемічно інертною за відношенням щодо рідини, яку розпорошують, мати за можливістю більш високу

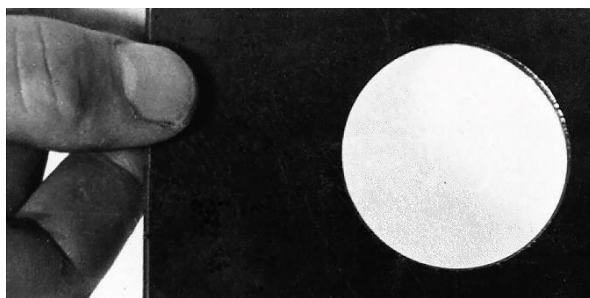


Рис. 4. Кювета для уловлювання слабо інтенсивних потоків крапель в імерсійну рідину.⁴

в'язкість (за низької в'язкості рідини кювету не можна нахилити або переносити під час відбору проб). Імерсійна рідина має мати низький поверхневий натяг, щоб найбільш дрібні краплі могли проникнути через поверхневий шар імерсійної рідини, а густина імерсійної рідини має бути приблизно рівною густині крапель досліджуваної рідини. Крім того, імерсійна рідина має бути оптично однорідною та прозорою.

Виходячи з наведених вище вимог, підбір речовини для імерсійної рідини здійснюється експериментально. Такий підбір рідини та товщини її шару в кюветі є особливо необхідним у разі малого поверхневого натягу та в'язкості досліджуваних рідин, і особливо, коли краплі летять зі швидкістю у 20 м/с і вище. У разі маленьких в'язкості та товщини шару імерсійної рідини краплі, що проникають в імерсійну рідину, можуть повторно розбиватися на скляну підкладку за порівняно невеликої товщини шару рідини. А за великої в'язкості імерсійної рідини швидкі краплі можуть розбиватися, навіть ударяючись об поверхню самої імерсійної рідини. І в першому та в другому випадках зареєстровані розміри та кількості крапель і їхні розміри відрізнятимуться від дійсних значень.

Про наявність процесів дроблення крапель на поверхні шару, що вловлює, або за удару об скло можна судити за утворенням біля «великих крапель» деякої кількості дрібних крапель-супутників, поверхнева концентрація яких різко відрізняється від концентрації розташованих крапель в цілому по кюветі. Повторне дроблення добре відрізняється під вимірювальним мікроскопом. Якщо кількість крапель з віддаленням від великої краплі на віддаль більше $2d_k$ різко зменшується, то має місце повторне

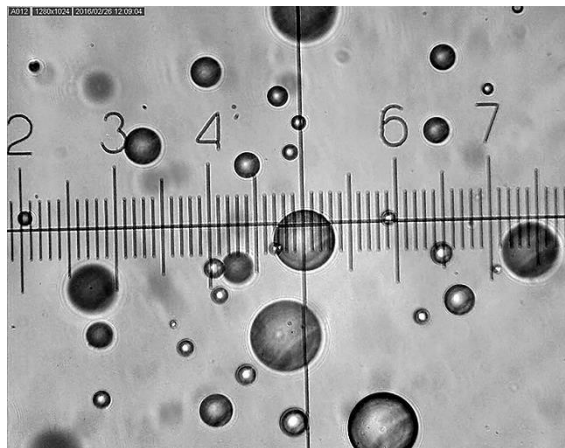


Рис. 5. Приклад уловлювання крапель у кювету з імерсійною рідиною.⁵

дроблення великих крапель на дрібні. Приклад уловлювання крапель в імерсійну рідину наведено на рис. 5.

4. ВИМОГИ ДО КОНСТРУКЦІЇ ПРОБОВІДБІРНИКА

Пробовідбірник має бути достатньо компактним, уможливити варіювати час експозиції, виключати допуск крапель до імерсійного середовища до та після відбору проби, запобігати вторинному дробленню крапель і потраплянню сторонніх бризок, а також мінімально впливати на досліджувані потоки крапель і газової фази. Для не дуже щільних потоків крапель і порівняно невеликих швидкостей газу пробовідбірник є щільним закривом, в який встановлюється кювета з імерсійною рідиною. Основа закриву — щілина, що рухається, з обох боків якої знаходиться екран, що не пропускає краплі. Натяжна пружина уможливає міняти час експозиції кювети під потоком крапель. Краплі, що осіли в імерсійній рідині, негайно фотографуються мікрофотоустановкою (рис. 6).

Мікрофотоустановка включає інструментальний дослідний вимірювальний мікроскоп, що забезпечує можливість фіксування та точного переміщення кювети, та вимірювальний мікроскоп типу МИР-2 або аналогічний, що забезпечує фотографування дзеркальним фотоапаратом мікрометричної шкали з ціною поділу у

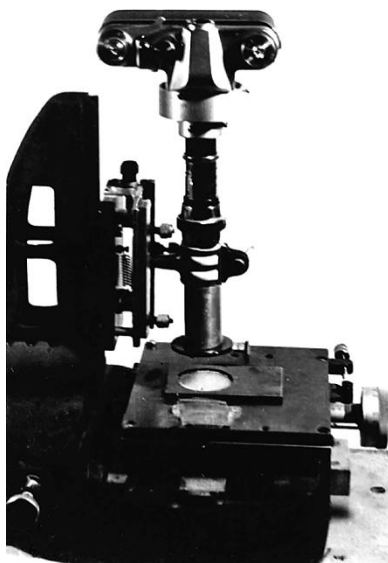


Рис. 6. Мікрофотоустановка для одержання фотозображень крапель і мірювання їхніх розмірів в імерсійній рідині.⁶

0,05 мм на тлі вимірюваних крапель. Як освітлювальний пристрій використовувався електронний освітлювач із регульованою енергією спалаху. Фотографування проводилося за допомогою цифрової камери DinoEye; за допомогою неї зображення передавалося на монітор комп'ютера.

5. ВИСНОВКИ

1. Для розробки майбутніх розпорошувальних апаратів важливе місце посідає дослідження поверхні контакту фаз. Особлива увага приділяється дослідженню утворення крапель та їхніх розмірів, що потім впливає на галузь використання розпорошувальних апаратів.

2. Нині є декілька методів реєстрації крапель: фотореєстрація, метод кольорових крапель, інтегральний метод, оптичний метод.

3. Найбільш продуктивний у дослідженнях дисперсного складу дрібних крапель — метод уловлювання крапель в імерсійну рідину.

4. Фотографії, одержані даним методом, дають уявлення про якість результатів, одержуваних під час реєстрації крапель.

Автори висловлюють подяку МОН України за фінансову підтримку роботи (проект «Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких сполук с прогнозованими механічними характеристиками», № 0122U000776).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Н. Ужов, А. Г. Вальдберг, *Подготовка промышленных газов к очистке* (Москва: Химия: 1975).
2. А. М. Ластовцев, *Труды МИХМ*, 11: 41 (1957).
3. А. Вегенер, *Термодинамика атмосферы* (Москва–Ленинград: ОНТИ: 1935) (пер. з нім.).
4. Л. М. Левин, *Исследование по физике грубодисперсных аэрозолей* (Москва: АН СССР: 1961).
5. М. Вискс, А. Даклер, *Новый метод измерения распределения размеров капель электропроводной жидкости в двухфазном потоке. Достижения в области теплообмена* (Москва: Мир: 1970), с. 24 (пер. з англ.).
6. Э. Г. Братута, *Диагностика, расчет и интенсификация процессов с дисперсными газожидкостными потоками в объектах энергетики металлургии и аппаратах защиты окружающей среды* (дис. д-ра техн. наук) (Харьков: ХПИ: 1986).
7. Э. Г. Братута, Л. А. Заночкин, *Энергетическое машиностроение*, 38: 71 (1984).
8. Н. А. Фукс, *Успехи химии*, V, вып. 12: 1652(54) (1936).
9. Г. К. Лебедюк, Б. К. Барляев, *Химическая промышленность*, 1: 48 (1967).

10. A. V. Khomenko, Ya. A. Lyashenko, and L. S. Metlov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 6: 859 (2008) (in Russian).
11. A. V. Khomenko, Ya. A. Lyashenko, and V. N. Borisyyuk, *Fluct. Noise Lett.*, **9**, No. 1: 19 (2010); <https://doi.org/10.1142/S0219477510000046>
12. A. Khomenko, M. Khomenko, B. Persson, and K. Khomenko, *Tribol. Lett.*, **65**, No. 2: 71 (2017); <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0853-5>
13. A. V. Khomenko, N. V. Prodanov, and B. N. J. Persson, *Condens. Matter Phys.*, **16**, No. 3: 33401 (2013); <https://doi.org/10.5488/CMP.16.33401>
14. А. И. Родионов, А. М. Кашников, *Химическая промышленность*, **3**: 209 (1967).
15. В. М. Ефимов, А. М. Искольдский, Ю. Е. Нестерихин, *Электронно-оптическая фотосъемка в физическом эксперименте* (Новосибирск: Наука: 1978).
16. P. Trofimenko and M. Naida, *Int. Appl. Mech.*, **53**, No. 1: 116 (2017); <https://doi.org/10.1007/s1077>
17. P. E. Trofimenko, M. V. Naida, and A. V. Khomenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 3: 565 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.565>

REFERENCES

1. V. N. Uzhov and A. G. Val'dberg, *Podgotovka Promyshlennykh Gazov k Ochistke* [Preparation of Industrial Gases for Purification] (Moskva: Khimiya: 1975) (in Russian).
2. A. M. Lastovtsev, *Trudy MIKhM*, **11**: 41 (1957) (in Russian).
3. A. Wegener, *Termodinamika Atmosfery* [Thermodynamics of the Atmosphere] (Moskva–Leningrad: ONTI: 1935) (Russian translation).
4. L. M. Levin, *Issledovanie po Fizike Grubodispersnykh Aehrozoley* [Research on the Physics of Coarse Aerosols] (Moskva: AN SSSR: 1961) (in Russian).
5. M. Wicks III and A. E. Dukler, *Novyy Metod Izmereniya Raspredeleniya Razmerov Kapel' Ehlektroprovodnoy Zhidkosti v Dvukhfaznom Potoke. Dostizheniya v Oblasti Teploobmena* [A New Method for Measuring the Size Distribution of Electrically Conductive Liquid Droplets in a Two-Phase Flow. Advances in Heat Transfer] (Moskva: Mir: 1970), p. 24 (Russian translation).
6. E. G. Bratuta, *Diagnostika, Rashchyot i Intensifikatsiya Protsessov s Dispersnyimi Gazozhidkostnymi Potokami v Ob'yektakh Ehnergetiki Metallurgii i Apparatakh Zashchity Okruzhayushchey Sredy* [Diagnostics, Calculation and Intensification of Processes with Dispersed Gas–Liquid Flows in Energy Facilities of Metallurgy and Environmental Protection Devices] (Thesis of Dissert. for Dr. Techn. Sci.) (Kharkov: KhPI: 1986) (in Russian).
7. E. G. Bratuta and L. A. Zanochnik, *Energeticheskoye Mashinostroyeniye*, **4**: 71 (1984) (in Russian).
8. N. A. Fuchs, *Uspekhi Khimii*, **V**, No. 12: 1652(54) (1936) (in Russian).
9. G. K. Lebedyuk and B. K. Barlyayev, *Khimicheskaya Promyshlennost'*, **1**: 48 (1967) (in Russian).
10. A. V. Khomenko, Ya. A. Lyashenko, and L. S. Metlov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 6: 859 (2008) (in Russian).
11. A. V. Khomenko, Ya. A. Lyashenko, and V. N. Borisyyuk, *Fluct. Noise Lett.*,

- 9, No. 1: 19; <https://doi.org/10.1142/S0219477510000046>
12. A. Khomenko, M. Khomenko, B. Persson, and K. Khomenko, *Tribol. Lett.*, **65**, No. 2: 71 (2017); <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0853-5>
13. A. V. Khomenko, N. V. Prodanov, and B. N. J. Persson, *Condens. Matter Phys.*, **16**, No. 3: 33401 (2013); <https://doi.org/10.5488/CMP.16.33401>
14. A. I. Rodionov and A. M. Kashnikov, *Khimicheskaya Promyshlennost'*, **3**: 209 (1967) (in Russian).
15. V. M. Efimov, A. M. Iskol'dskiy, and Yu. E. Nesterikhin, *Ehlektronno-Opticheskaya Fotos'yomka v Fizicheskoy Ehksperimente* [Electron-Optical Photography in a Physical Experiment] (Novosibirsk: Nauka: 1978) (in Russian).
16. P. Trofimenko and M. Naida, *Int. Appl. Mech.*, **53**, No. 1: 116 (2017); <https://doi.org/10.1007/s1077>
17. P. E. Trofimenko, M. V. Naida, and A. V. Khomenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 3: 565 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.565>

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

¹ Fig. 1. Experimental stand of air-film sprayer.

² Fig. 2. Torch from spraying technical water in air-film sprayer.

³ Fig. 3. Torch from spraying technical water in a centrifugal sprayer.

⁴ Fig. 4. Ditch to capture low-intensity flows of droplets in the immersion fluid.

⁵ Fig. 5. Example of trapping drops in a cuvette with immersion fluid.

⁶ Fig. 6. Microphoto installation for obtaining photo images of drops and measuring their size in immersion liquid.

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.72.Ff, 61.72.Mm, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.15.Cd

Surface Morphology of Thin ZnGa_2O_4 Films Obtained by Different Methods

O. M. Bordun¹, V. G. Bihday¹, I. Yo. Kukharskyi¹, I. I. Medvid¹,
I. M. Kofliuk¹, I. Yu. Khomyshyn¹, Zh. Ya. Tsapovska¹, and
D. S. Leonov²

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

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

Thin films of ZnGa_2O_4 are obtained by the method of discrete thermal evaporation and radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering. Studies of the surface morphology of the obtained films by atomic force microscopy (AFM) show that the transition from discrete thermal evaporation to RF sputtering leads to increases in the average grain diameters by a factor of two and in grain heights by more than a factor of three. As established, the distribution of grains in terms of their diameters is multimodal and has several centres, which in both methods of preparation correlate as small integers. This indicates the growth of small grains among themselves with the formation of large grains.

Методом дискретного термічного випаровування та високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення одержано тонкі плівки ZnGa_2O_4 . Дослідження морфології поверхні одержаних плівок методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) показали, що з переходом від дискретного термічного випаровування до ВЧ-розпорошення відбувається зростання розмірів середніх діаметрів зерен у два рази та висот зерен у понад три рази. Встановлено, що розподіл зерен за величиною їхніх діаметрів є багатомодальним і має декілька центрів, які в обох методах одержання співвідносяться як малі цілі числа. Це свідчить про зростання малих зерен між собою з утворенням великих зерен.

Key words: zinc gallate, thin films, nanocrystallites.

Ключові слова: галат Цинку, тонкі плівки, нанокристаліти.

(Received 28 March, 2023)

1. INTRODUCTION

Due to the wide range of applications in optoelectronics and device engineering, researchers in recent years have shown interest in thin films of metal-oxide materials. Among them, thin films based on zinc gallate ZnGa_2O_4 have a significant place due to their good optical, dielectric, and operational properties [1–4]. In addition, both pure and activated ZnGa_2O_4 films exhibit good luminescent properties and are widely investigated for practical use in electronic–optical devices [5–7]. The presence of nanocrystalline components that form such films ensures high efficiency and stability of the luminescence of these materials and expands the potential areas of their use. Analysis of the dimensional, morphological, and structural characteristics of nanoparticles indicates that they depend significantly on the method and conditions of obtaining nanostructures [8–10]. This has led to the study of the surface morphology of thin films of ZnGa_2O_4 obtained by the method of thermal discrete evaporation in vacuum and radio-frequency (RF) ion–plasma sputtering. Atomic force microscopy (AFM), which was used in this study, belongs to the methods of high-resolution capability to determine the size and morphology of nanoparticles.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of ZnGa_2O_4 with a thickness of 0.3–1.0 μm were obtained by discrete evaporation in vacuum and RF ion–plasma sputtering on substrates of fused quartz $\nu\text{-SiO}_2$. The RF sputtering was carried out in an argon atmosphere in a system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. The initial raw material was a mixture of ZnO and Ga_2O_3 oxides with a stoichiometric composition of the OSCh brand (especially pure). The deposition of films on substrates was carried out at room temperature. After the films were deposited, they were heat treated in air at a temperature of 1000–1100°C for 2–2.5 hours.

X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the planes (022), (113), (004), and (333). The characteristic diffraction patterns of thin films of ZnGa_2O_4 were previously presented in our work [11], and typical electron diffraction patterns are presented in the work [12]. The obtained diffraction patterns did not reveal reflections that did

not correspond to ZnGa_2O_4 , indicating the absence of other phases. All diffraction maxima are identified according to the selection rules and belong to the space group $Fd\bar{3}m$, which indicates the cubic structure of the obtained films.

Elemental analysis of samples at various points on the surface of films was carried out using the OXFORD INCA Energy 350 energy-dispersive spectrometer. The calculations confirmed that the percentage composition of the components in the obtained films corresponded to their percentage composition in the ZnGa_2O_4 compound.

The morphology of the film surfaces was investigated using the Solver P47 PRO atomic force microscope. The processing of experimental data and the calculation of surface morphology parameters were carried out using the Image Analysis 2 software package.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Microphotographs of the surface of thin ZnGa_2O_4 films obtained by the method of discrete evaporation and RF magnetron sputtering are presented in Fig. 1 using AFM. The topography of the samples was quantitatively characterized by standard parameters such as the average grain diameter and height, root-mean-square roughness,

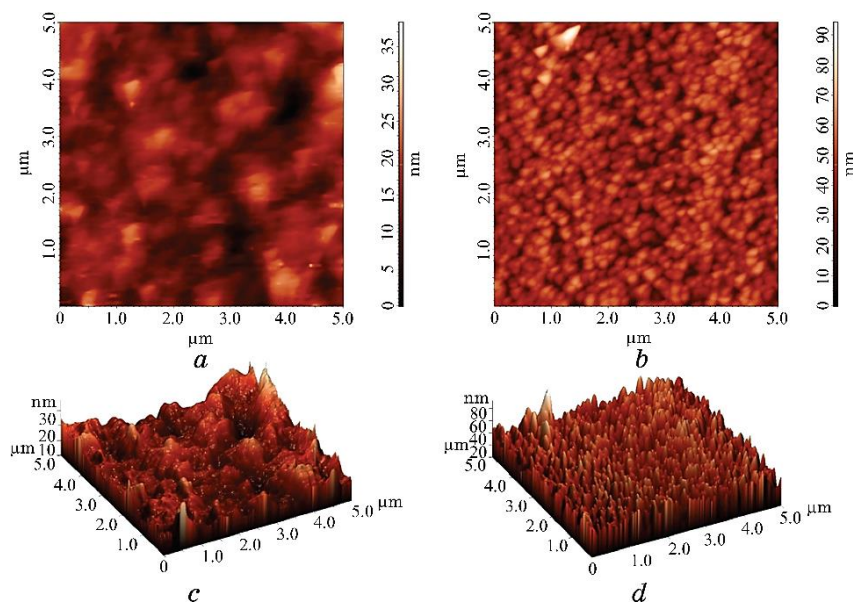


Fig. 1. Image of the surface morphology of a thin ZnGa_2O_4 film obtained by discrete evaporation (*a*, *c*) and RF ion-plasma sputtering (*b*, *d*). Images *a* and *b* are two-dimensional, *c* and *d* are three-dimensional.

which were calculated from AFM data for regions of the same size (5000×5000 nm). The characteristic parameters of the thin ZnGa₂O₄ films obtained by different methods are given in Table.

As can be seen from Fig. 1, *c*, *d*, the ZnGa₂O₄ films obtained by the method of discrete thermal evaporation method have a more uneven surface with smaller nanocrystalline formations observed. Specifically, our results show that, with transition from discrete thermal evaporation to RF sputtering, the sizes of nanocrystals forming the structure of thin ZnGa₂O₄ films increase. Interestingly, this reveals a pattern in the morphology of the surface of the obtained films. As shown in Table, the average grain diameter on the surface of the films obtained by RF sputtering is twice as large as the average grain diameter on the surface of the films obtained by discrete thermal evaporation. Additionally, the root-mean-square roughness, average height, and maximum height of the grains on the surface of the thin ZnGa₂O₄ films obtained by RF sputtering are more than three times greater than those obtained by discrete thermal evaporation are.

To analyse the obtained results, we use the results of the classical work by B. A. Movchan and A. V. Demchishin [13], according to the classification of the microstructure state of thin films. A whole series of subsequent works, including those using computer modeling methods, took this work as a basis and confirmed its positions [14–18]. According to [13], for deposited metal and oxide films, including ZnGa₂O₄, there are three different temperature intervals. These intervals are separated by temperatures $T_1 \approx 0.3T_{mt}$ and $T_2 \approx 0.5T_{mt}$, where T_{mt} is the melting temperature of the deposited material. In the highest temperature zone III ($T > T_2$), large crystallites are formed, and their formation is associated with volume diffusion processes. A columnar structure is formed in temperature zone II, which is associated with surface self-diffusion. Low-temperature precipitation occurs in the low-temperature zone I ($T < T_1$). In this region, the film surface is formed from dome-shaped microcrystallites that have a block structure and pores along the boundaries. As the temperature decreases, the sizes of the crystallites and block structure decrease [13]. It should be noted that

TABLE. Parameters of crystalline grains of thin ZnGa₂O₄ films.

Parameter	Discrete evaporation	RF sputtering
Average grain diameter, nm	78.0	157.0
Average grain height, nm	9.0	42.4
Root-mean-square roughness, nm	3.3	10.2
Maximum grain height, nm	30.1	94.0

the physical mechanisms by which the microstructure of thin films is formed in the low-temperature zone I have not yet been established.

Differences in the structure of the obtained thin ZnGa_2O_4 films are due to differences in the process of condensation of materials during RF ion-plasma sputtering and thermal vacuum discrete evaporation. During ion sputtering, there is no critical temperature or critical density of the particle beam, so film condensation occurs at any practically possible beam densities and substrate temperatures [19], which is due to the high energy of the sputtered particles. The average energy of sputtered particles obtained by ion sputtering methods is one to two orders of magnitude higher than that of particles evaporated at ≈ 2000 K. Specifically, according to [20], these values are of 3–5 eV and 0.15 eV, respectively. Such differences lead to differences in the formation of the structure of deposited films. In addition, significant influence on the formation of the film structure is the bombardment of the substrate with secondary electrons, negative ions, and atoms of the sprayed material, which leads to an increase in the temperature of the film. Based on our results of the investigation of the morphology of the surface of thin films of ZnGa_2O_4 , we can suggest that, as a result of radio-frequency ion-plasma sputtering, the temperature of film formation begins to exceed $0.3T_{mt}$, and as a result, a columnar structure begins to form. This can be seen from the fact that when transitioning from discrete evaporation to radio-frequency ion-plasma sputtering, the average grain size doubles, and the height of the grain increases by more than three times. The typical height distribution of grains on the AFM images of thin ZnGa_2O_4 films obtained by various methods is shown in Fig. 2.

The observed increase in grain size in thin films of ZnGa_2O_4 upon

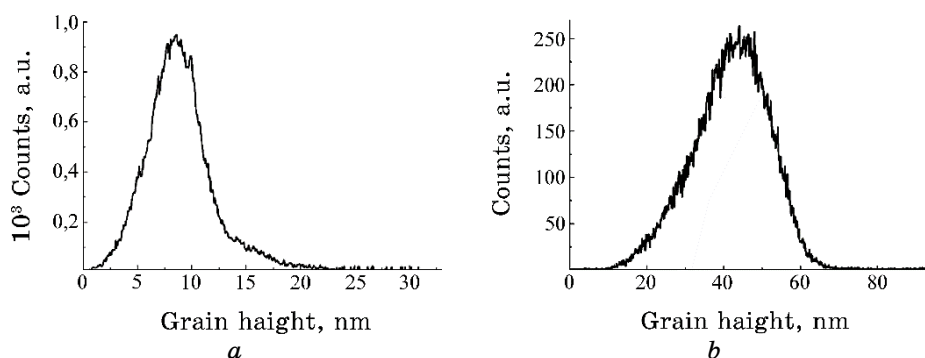


Fig. 2. Grain height distribution in AFM images of thin ZnGa_2O_4 films obtained by (a) discrete evaporation and (b) RF sputtering.

transition from discrete evaporation to RF sputtering (Table) indicates the possibility of surface transformation of ZnGa_2O_4 film into a more nanostructured state through the crystallization of the surface layer during RF ion-plasma deposition.

The characteristic distributions of grain diameter sizes in thin films of ZnGa_2O_4 obtained by different methods are presented in Fig. 3.

The results show that for the surface of ZnGa_2O_4 films obtained by different methods, a complex multimodal distribution is observed. This distribution is characterized by a set of maxima, the position of which is determined by the film preparation method. In particular, during discrete evaporation, the most intense maximum appears at 37 nm and then several weaker maxima are recorded at 110, 190, 265, and 370 nm. During RF ion-plasma sputtering, the main maximum appears at 120 nm, and then, a set of maxima is observed at 233, 354, and 480 nm.

The growth of crystalline grains and the evolution of crystal structures were analysed in detail [21]. This work demonstrates that polycrystalline thin films with thicknesses not exceeding 1 μm often have 2D-like structures, for which most grain boundaries are perpendicular to the film surface. Most of the materials analysed in [21] have nonequilibrium grains with sizes smaller than the film thickness, which form two-dimensional structures only after annealing. However, the formation of grains in thin films is difficult to describe accurately based on model assumptions or analyses of experiments on other structures.

In some cases, further grain growth is observed due to 'abnormal' or predominant growth of several grains, which usually have specific crystallographic orientation relationships with respect to the plane of the substrate surface. When the number of growing grains leads to a 'matrix' of grains with static boundaries, a bimodal distribution of grain sizes develops, which is called secondary grain growth [22]. This situation, for example, is manifested in thin $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ films obtained by RF ion-plasma sputtering, depending on the concentration of the Eu^{3+} activator [23]. Abnormally growing grains often have limited or homogeneous texture. Secondary grain growth in thin films usually involves the evolution of texture distribution as well as the evolution of grain size distribution.

The situation with the growth of grains that form thin ZnGa_2O_4 films looks somewhat more complicated than the examples given above.

As can be seen from Fig. 3, grain growth during the growth of the ZnGa_2O_4 film leads to the existence of several peaks and, accordingly, distributions. The analysis shows that for the cross section near the surface in films obtained by discrete evaporation, five dis-

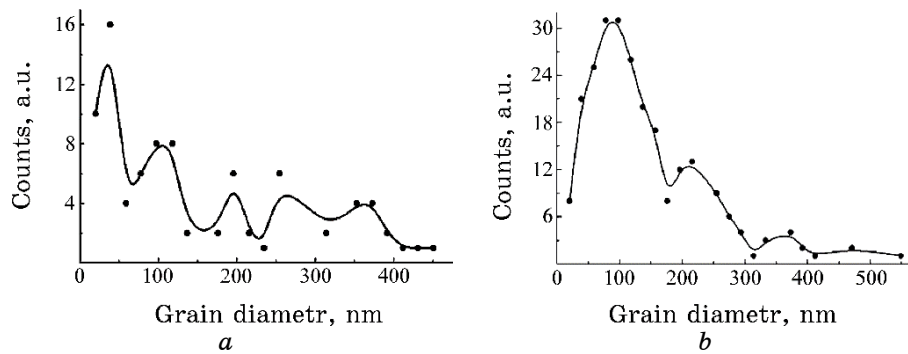


Fig. 3. The distribution of grain diameters and the approximated diameter distribution in AFM images of thin ZnGa_2O_4 films obtained by discrete evaporation (*a*) and RF sputtering (*b*) were calculated.

tributions are observed with centres at 37, 110, 190, 265, and 370 nm. For ZnGa_2O_4 films obtained by RF sputtering, four distributions are observed with centres at 120, 233, 364, and 480 nm. Interestingly, the centres of the distributions in both types of films are related as small integers. For ZnGa_2O_4 films obtained by discrete evaporation, this ratio can be expressed as 1:3:5:7:10, and for films obtained by RF sputtering, it is expressed as 1:2:3:4. Such a ratio between the centres of the distributions indicates that the growth of grain diameters near the surface of ZnGa_2O_4 films occurs by the growth of small grains to form larger ones.

4. CONCLUSIONS

It has been found that polycrystalline ZnGa_2O_4 films are formed from nanosize grains during radio-frequency ion-plasma sputtering and discrete thermal evaporation.

According to the AFM data, a transition from discrete thermal evaporation to radio-frequency sputtering leads to an increase in the average grain size diameter by a factor of two and a more than threefold increase in grain height. This is attributed to an increase in substrate temperature during radio-frequency sputtering and an increased influence of surface self-diffusion, resulting in a columnar structure of the thin ZnGa_2O_4 films obtained by this method.

Based on the analysis of the grain-size distribution results, it has been established that in the thin ZnGa_2O_4 films formed by both discrete evaporation and radio-frequency sputtering, multimodal distributions are observed, with the distribution centres corresponding to small integers. This indicates the growth of small grains into large ones.

REFERENCES

1. L. Zou, X. Xiang, M. Wei, F. Li, and D. G. Evans, *Inorg. Chem.*, **47**, No. 4: 1361 (2008); <https://doi.org/10.1021/ic7012528>
2. W. Zhang, J. Zhang, Yu. Li, Z. Chen, and T. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, No. 14: 4702 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.077>
3. J. S. Kim, J. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Park, Yo. G. Kim, S. K. Chang, and S. D. Han, *Solid State Commun.*, **131**, No. 8: 493 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.06.023>
4. 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>
5. M. Orita, M. Takeuchi, H. Sakai, and H. Tanji, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, No. 11B: L1550 (1995); <https://doi.org/10.7567/JJAP.34.L1550>
6. Ph. D. Rack, J. J. Peterson, M. D. Potter, and W. Park, *J. Mater. Res.*, **16**, No. 5: 1429 (2001); <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0199>
7. P. Dhak, U. K. Gayen, S. Mishra, P. Pramanik, and A. Roy, *J. Appl. Phys.*, **106**, No. 6: 063721 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3224866>
8. O. M. Bordun, I. I. Kukharskii, T. M. Yaremchuk, and S. I. Gaidai, *J. Appl. Spectrosc.*, **71**, No. 3: 382 (2004); <https://doi.org/10.1023/B:JAPS.0000039965.10766.c8>
9. Z. Chi, T. Tchelidze, C. Sartel, T. Gamsakhurdashvili, I. Madaci, H. Yamano, V. Sallet, Y. Dumont, A. Pérez-Tomás, F. Medjdoub, and E. Chikoidze, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **56**: 105102 (2023); <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acbb14>
10. A. K. Singh, Ch.-Ch. Yen, and D.-S. Wu, *Results in Physics*, **33**: 105206 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105206>
11. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and V. G. Bihday, *J. Appl. Spectrosc.*, **78**, No. 6: 922 (2012); <https://doi.org/10.1007/s10812-012-9555-9>
12. V. Bondar, L. Akselrud, M. Vasylyv, M. Grytsiv, Yu. Dubov, S. Popovich, V. Davydov, I. Kucharsky, and N. Lutsyk, *Functional Materials*, **6**, No. 3: 510 (1999).
13. B. A. Movchan and A. V. Demchychyn, *Fiz. Met. Metalloved.*, **28**, No. 4: 654 (1969) (in Russian).
14. I. Heyvaert, J. Krim, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. E*, **54**, No. 1: 349 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.349>
15. K. L. Ekinici and J. M. Valles, *Acta Mater.*, **46**, No. 13: 4549 (1998); [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00145-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00145-1)
16. J. G. Amar, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 20: 14742 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.14742>
17. R. W. Smith and D. J. Srolovitz, *J. Appl. Phys.*, **79**, No. 3: 1448 (1996); <https://doi.org/10.1063/1.360983>
18. B. S. Bunnik, C. de Hoog, E. F. C. Haddeman, and B. J. Thijsse, *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B*, **187**, No. 1: 57 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00849-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00849-7)
19. V. E. Yurasova and V. A. Eltekov, *Vacuum*, **32**, No. 7: 399 (1982); [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(82\)94064-7](https://doi.org/10.1016/0042-207X(82)94064-7)
20. B. S. Danilin, *Primenenie Nizkotemperaturnoy Plazmy Dlya Naneseniya Tonkikh Plyonok* [The Use of Low-Temperature Plasma for the Deposition of Thin Films] (Moskva: Ehnergoatomizdat: 1989) (in Russian).

21. C. V. Thompson, *Solid State Physics* (Eds. H. Ehrenreich and F. Spaepen) (Academic Press: 2001).
22. C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **58**, No. 2: 763 (1985); <https://doi.org/10.1063/1.336194>
23. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 91 (2022); <https://doi.org/10.15407/nmn.20.01.091>

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Vj, 81.07.Wx, 81.16.Be, 81.20.Ka, 81.70.Pg, 82.60.Hc

The Control of the Structure and Size of the Barium Titanate Nanoparticles Prepared by the Oxalate Method

O. A. Kovalenko^{1,2}, O. V. Shyrokov¹, V. G. Kolesnichenko^{1,2},
and A. V. Ragulya^{1,2}

¹*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Omeljan Pritsak Str.,*

UA-03142 Kyiv, Ukraine

²*LLC 'NanoTechCenter',*

3, Omeljan Pritsak Str., 3,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

In this paper, the effect of the precipitation conditions and phase composition of the precursor on the mechanism of decomposition of intermediate compounds and the characteristics of the final product is shown. The stoichiometric barium titanate can be obtained from pure oxalate under concentration of 1.5 M and pH = 1. When composition is deviated from the stoichiometry, the final temperature of organic-precursor decomposition is increased above 720°C due to the multiphase-system formation. The crystallites formed during the thermal decomposition of precursors based on a multiphase system have smaller sizes (< 26 nm) compared to the decomposition product of pure oxalate (32–34 nm) due to the hydroxide and carbonate formation. At a concentration of 1.5 M, the decomposition of barium titanyl oxalate occurs due to the formation of intermediate oxycarbonates, rather than due to the oxidation of the precursor to barium carbonate and titanium dioxide. Applying nonisothermal mode for the calcination of the stoichiometric barium titanate allows the domination of the nucleation over the crystal growth resulting in the formation of monodisperse barium titanate with the crystallite and particle sizes of 22 nm and 25 nm, respectively. We suggest that the obtained results can be useful for the facile preparation of nanocrystalline stoichiometric barium titanate particles with desirable composition and size.

У даній роботі показано вплив умов осадження та фазового складу прекурсора на механізм розкладання проміжних сполук і характеристики кінцевого продукту. Стехіометричний титанат Барію можна одержати з чистого оксалату за концентрації у 1.5 М і рН 1. За відхилення складу від стехіометрії кінцева температура розкладання органічного прекурсора зростає вище 720°C завдяки утворенню багатофазної системи. Криста-

літи, що утворюються під час термічного розкладання прекурсорів на основі багатофазної системи, мають менші розміри (< 26 нм) порівняно з продуктом розкладання чистого оксалату (32–34 нм) за рахунок утворення гідроксиду та карбонату. За концентрації у 1.5 М розкладання титанілоксалату Барію відбувається за рахунок утворення проміжних оксикарбонатів, а не за рахунок окиснення попередника до карбонату Барію та діоксиду Титану. Застосування неізотермічного режиму випалу стехіометричного титанату Барію уможлиблює досягти домінування зародкоутворення над ростом кристалу, що дає змогу одержати монодисперсний титанат Барію з розміром кристаліту та частинок у 22 нм та 25 нм відповідно. Ми припускаємо, що одержані результати можуть бути корисними для простого одержання нанокристалічних стехіометричних частинок титанату Барію бажаного складу та розміру.

Key words: barium titanate, stoichiometry, precipitation, nanoparticle, thermal decomposition, crystallization.

Ключові слова: титанат барію, стехіометрія, осадження, наночастинка, термічний розклад, кристалізація.

(Received 26 September, 2022; in revised form, 30 September, 2022)

1. INTRODUCTION

Barium titanate (BaTiO_3) has unique ferroelectric and dielectric properties and is widely used in capacitors [1]. The application of nanoscale BaTiO_3 particles makes it possible to obtain high-density ceramics and, therefore, improves the product properties. Moreover, reducing the particle size of BaTiO_3 in the polymer composite permits an increase in the permittivity value [1]. Also, to obtain a thin ceramic BaTiO_3 dielectric layer, high stoichiometry (Ba/Ti ratio in the range of 0.99–1.01), crystallinity, and dispersion characteristics in the suspension are required [2]. Thus, the control of the stoichiometry, size, and structure of the nanoparticle, which forms the ceramic material, presents a special field for the research. Such regulation of the particle characteristic may be realized through the selection of the appropriate synthesis method as well as thorough tuning of the synthesis parameters.

Among the existing methods of the preparation of BaTiO_3 nanoparticles as the high-temperature solid-state [3], sol-gel [4–6], hydrothermal [7, 8] ones, the most convenient chemical method in terms of the high-yield and low-cost production of stoichiometric nanopowder with a narrow size distribution, minimization of secondary phases, the ability to obtain a wide diversity of nanopowders under standard conditions, is the oxalate method (or Pechini method) [9–12], which include the step of deposition of the

organic metal-based complex from colloidal solutions, and the subsequent step of thermal decomposition of the obtained precursor to the final product.

The main characteristics of the precipitated barium titanyl oxalate are stoichiometry ($Ba/Ti = 1$), which allows the minimization of the secondary phases and obtaining the pure barium titanate. Another demand is the amorphous nature of the precursor, which facilitates the solid-phase diffusion in the next step of compound thermolysis and allows the adjustment of the final particle size. However, little attention is paid to the phase composition of the precipitated complex, its effect on the thermal decomposition of this compound, and the characteristics of the final product.

The literature data regarding the effect of the pH of the reaction medium on the phase of the precipitated precursor are contradictory (Fig. 1). Despite the possibility of the complete precipitation of metals with the pure perovskite formation at pH above 5–7 [13], the oxalate technique suggests precipitation of oxalate complex at lower pH which is more attractive in terms of high yield and simpler realization. According to the calculation of the equilibrium constants and solubility products [14], the optimal pH value at a concentration above 0.02 M for complete deposition of stable barium titanyl oxalate is 4–5 due to the formation of the stable complex Ba^{2+} ions with the oxalate ions under pH above 4, while the complex $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ is formed in the pH range of 1–5 [14]. However, the data regarding the pH region for the high precursor stoichiometry is varied from pH = 2.5 [15] to pH above 3 [14]. When pH is below 1, the mixtures of metal oxalates are deposited, as well as TiO^{2+} ions, which compete with $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ ions. The compound $TiO(OH)_2$ is continued to precipitate at pH above 3 [16], while $TiOH(C_2O_4)$ and $TiOH(OH)_2$ are formed when oxalate ions are in excess. When pH increases above 5, $BaTiO(C_2O_4)_2$ becomes unstable, and the mixture of $TiO(OH)_2$, $Ti(OH)_4$, $TiO(C_2O_4)_2(OH)_2$, TiO_2 , $BaCO_3$ as well as jelly-like $BaTiO(OH)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, which requires a higher decomposition temperature, are formed. At such high pH, ions Ba^{2+}

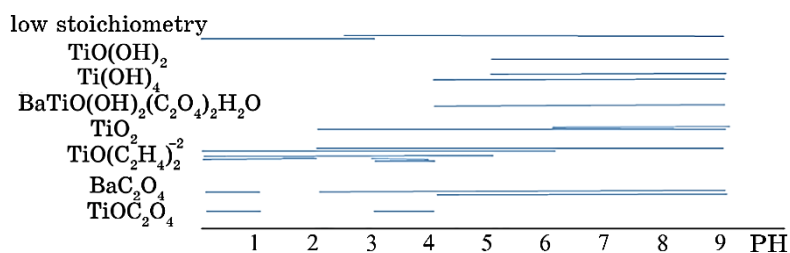


Fig. 1. Illustrative scheme of the phases precipitated at various pH.

are leached, leading to the formation of a Ti-enriched complex [14, 16]. pH diagram exhibit the predominance of the precipitation of the TiOC_2O_4 , $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ and $\text{TiO}(\text{OH})_2$, when pH increase from 1 to 3–4 and above 5, respectively [17]. The BaTiO_3 obtained under the modified oxalate method with pH control and O_2 flowing shows that nanopowder obtained at pH 3 instead of 1 results in the precipitation of a mixture of carbonates and oxalates instead of pure oxalate complex, and allows the formation of a single phase of BaTiO_3 already at 650–720°C [18]. The typical mechanism of destruction of the precipitated $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ is described in the line of the papers, where the intermediates are supposed to be presented as $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3$, a mixture of BaO and TiOC_2O_4 [19], $\text{BaTiO}_2(\text{CO})_2$ [20].

Therefore, despite the existed data regarding the possible structure formation at the different pH, the determination/prediction of the complex and its impact on the thermal decomposition behaviour require further studies. To study the impact of the precipitation condition on the thermal decomposition of the precursor and characteristics of the obtained product, the synthesis was carried out in the concentrations range of 0.1–1.5 M and pH of 1–6.

2. MATERIALS AND METHODS

BaTiO_3 nanopowder was obtained by the thermal decomposition of the predeposited (Ba, Ti)-based oxalate complex. Titanium tetrachloride (TiCl_4), barium chloride (BaCl_2), ammonia solution (NH_4OH , 25%), oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), distilled water (H_2O), and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) were used as starting reagents. To prevent particle growth by the mechanism of Ostwald ripening, precipitation has proceeded under standard conditions. The process was carried out in the concentration range of 0.1–1.5 M and the solution pH of 1–6 under constant stirring. Firstly, a solution of oxalic acid in ethanol was prepared. An aqueous solution of TiOCl_2 was added dropwise to a solution of oxalic acid in alcohol with a constant stirring at 200 rpm using a magnetic stirrer ‘RCT basic’ (IKA), resulting in the formation of the complex $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. A solution of BaCl_2 was added dropwise in order to precipitate the barium titanyl oxalate complex $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. To prevent the dissolution of the precipitate at low pH and to support the complete precipitation of the complex $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pH was maintained in the range of 4–6 by a dropwise adding of the solution of ammonia NH_4OH . The final suspension was stirred for 1 h at room temperature and subsequent aging for 20 min for the peptization. The obtained precipitate was decanted using a Buchner funnel, washed with a chlorine solution, and finally washed with ethanol in order to dehydrate the precursor

and to reduce the agglomeration degree. The obtained precipitate was dried at 100°C for 12 h, cooled down in a desiccator, and grounded out in an agate mortar until a homogeneous state.

The determination of the precursor stoichiometry was performed by x-ray fluorescence analysis using x-ray spectrometer Rigaku Primini. Differential thermal analysis of the oxalate precursors was performed at a heating rate of 10°C/min in the air using the Derivatograph (Q-1000). X-ray phase analysis was performed using the diffractometer DRON-3M in CuK_α radiation with a nickel filter. The crystallite size of the precursors was evaluated by Scherrer's formula using data for (101) reflection. The BaTiO_3 particle size was evaluated based on the data obtained from the field-emission scanning electron microscopy (FESEM) (Zeiss ULTRA plus).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The stoichiometric compound ($\text{Ba}/\text{Ti} = 1.00$) was obtained at highest concentration (1.5 M) at lowest pH (1) (Fig. 2, Table 1). The Ba/Ti ratio is increased when pH is increased (at $C = 0.5$ M) while the concentration is decreased (Fig. 2). Therefore, the optimal pH and C for obtaining stoichiometric BaTiO_3 are of 4.3 and 1.2 M, respectively.

The deviation from the stoichiometry at low concentration and high pH can be explained by the decrease in the stabilization of Ti^{4+} ions by chlorine ions, while the hydrolysis of Ba and Ti ions is facilitated, leading to the shifting of the equilibrium to the formation of

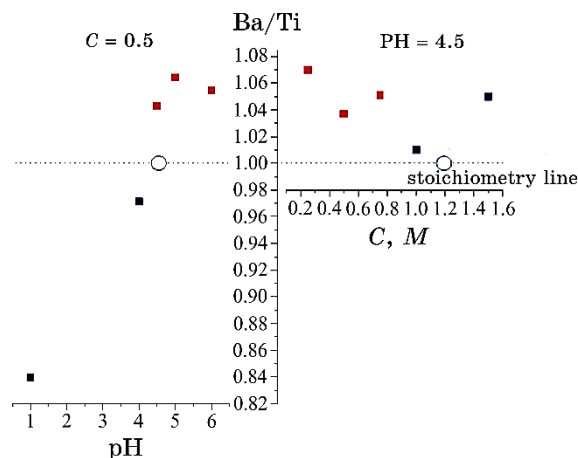


Fig. 2. Dependence of Ba/Ti ratio on the solution pH and reagent concentration. The blue and red colours depict BaTiO_3 content above or below 90%, respectively.

TABLE 1. The precipitation condition and characteristics of the obtained products.

pH	C, M	Ba/Ti	T, °C	L, nm	Particle size, nm	Phase
1	0.5	0.83	740	22	28	BaTiO ₃ + TiO ₂ am
4	0.5	0.96	720	24	35	BaTiO ₃ + TiO ₂ am
1	1.5	1.00	720	34	45	BaTiO ₃
1	1.5	1.00	720 (n.i.)	22	25	BaTiO ₃
4.5	1	1.01	770	32	55	BaTiO ₃
5	0.25	1.03		26	—	BaTiO ₃ + BaCO ₃
4.5	0.5	1.04	967	26	45	BaTiO ₃ + BaCO ₃
4.5	1.5	1.05	890	33	75	BaTiO ₃
6	0.5	1.05		—	—	BaTiO ₃ + BaCO ₃
4.5	0.75	1.05		25	—	BaTiO ₃ + BaCO ₃
5	0.5	1.06	> 1000	26	—	BaTiO ₃ + BaCO ₃
4.5	0.25	1.07		22	—	BaTiO ₃ + BaCO ₃

the hydroxide of Ti and Ba ions rather than oxalate complex. This leads to the formation of the secondary phase and precursors with composition deviated from BaTiO(C₂O₄)₂.

Therefore, at a pH of 4.5, the increase in the reagent concentration from 0.25 M to 1.5 M naturally leads to the shifting in the chemical equilibrium towards the formation of the titanium barium oxalate complex, which, in turn, determines the high stoichiometry of the deposited compounds.

X-ray diffraction analysis of thermally decomposed precursors at a heating rate of 10°C/min showed that the formation of the pure BaTiO₃ phase can be achieved in the Ti/Ba ratio range of 0.96–1.01 (Fig. 3), at high concentration and low pH. The deviation from this range leads to the formation of the BaCO₃ phase or amorphous TiO₂.

The weight loss curves of the samples 1–1.5, 1–0.5, and 4–0.5 (Fig. 4) with 4 clear regions is consistent with the typical stages of the barium titanyl oxalate decomposition. The TG curves at the whole temperature range, as well as DTA curves at temperatures above 400°C for the mentioned samples are similar indicating the precipitation of the complex with the close structure and the similar decomposition mechanism. Other samples are decomposed at higher temperatures (above 770°C), and the decomposition process includes more than 4 stages, indicating the complexity of the decomposition processes of the system due to the presence of hydro- and carbo-groups.

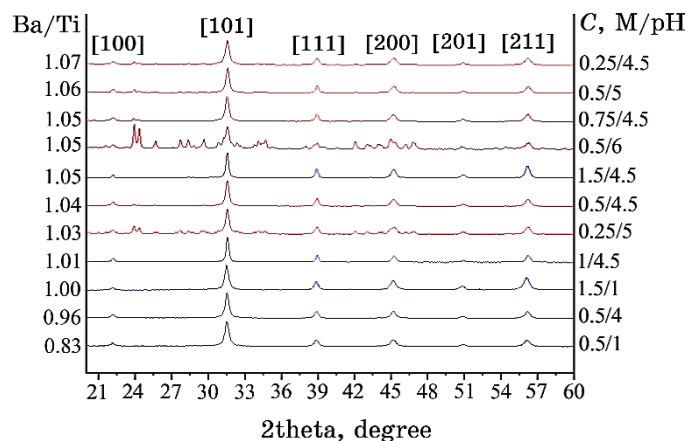


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of BaTiO_3 nanopowder. The Miller's indexes correspond to the cubic BaTiO_3 phase.

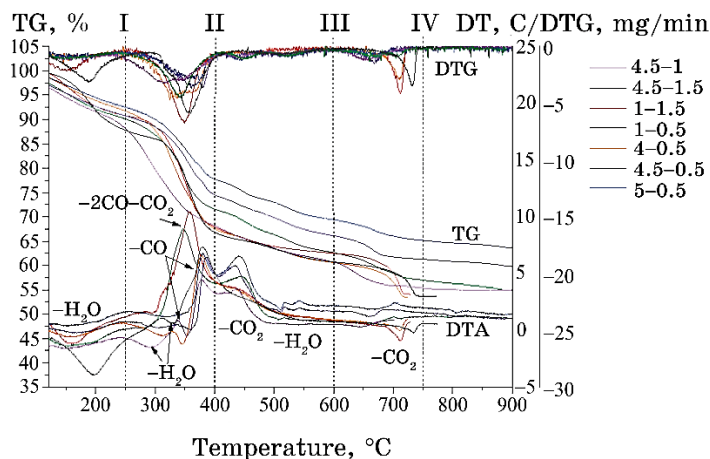


Fig. 4. TG/DT/DTG curves of the samples. Dash lines present the decomposition steps.

At a temperature range of 100–200°C, the dehydration process of the precursor (endothermic peak at 150°C, Fig. 4) is occurred, accompanied by a weight loss of 8–11% (Fig. 3, Table 2). At the next stage (temperature range of 200–400°C), depending on the precipitate composition, the organic complex destruction has occurred with the release of H_2O (endothermic peak at 300–380°C), CO , and CO_2 (exothermic peaks at 330 and 350°C). The weight loss of this process is varied in the range of 13–21%. The weight loss of 5% is well consistent with a value of CO_2 evolved during the gradual de-

TABLE 2. Weight loss during thermogravimetric analysis.

Temperature range, °C	5-0.5	4.5-0.5	4.5-1	4.5-1.5	4-0.5	1-1.5	1-0.5
100-200	9	12	12	12	11	11	13
200-400	13	14	18	16	21	21	20
400-600	9	9	10	11	10	8	7
600-1000	2	3	4	4	4	6	6
	2	2	1	2	—	—	—
Total weight loss, %	36	40	45	45	46	46	46
Water amount	1.9	2.5	2.8	2.8	25	2.5	3.2
Final decomposition temperature, °C	> 1000	970	770	890	720	720	740

composition of $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ through the formation of the intermediate oxycarbonate [21-23]. At the followed step, the exothermic reactions of the crystallization of $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ as well as CO_2 desorption from the surface take place, followed by a weight loss of 8-11%.

The final stage is the formation of BaTiO_3 starting at a temperature of 600°C due to endothermic reactions of barium carbonate with titanium dioxide as well as decomposition of $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ where the weight loss is of 5-6%. Above 720-740°C, no effects or weight loss are observed for samples 1-1.5, 1-0.5, and 4-0.5, indicating the completeness of the crystallization BaTiO_3 for the given samples. At the same time, other samples need temperatures higher than 770°C to complete the BaTiO_3 crystallization. The total weight loss of each sample in the temperature range of 100-1000°C is 36-46%.

Samples precipitated at the highest *C*, *i.e.*, 1.5 M (1-1.5 and 4.5-1.5) show a strong single exothermic peak at 350°C, referred to the CO and CO_2 liberation ($\text{CO} > \text{CO}_2$), and the oxidation of CO to CO_2 . Together with a high weight-loss value, this may indicate the priority of the decomposition of barium titanyle oxalate through the formation of intermediated oxycarbonates (rather than the oxidation of the precursor to BaCO_3 and TiO_2) [22]. The higher exothermic peak of the hydroxo-complex (4.5-1.5, 4.5-1, 4.5-0.5, 5-0.5) appeared at 450°C as compared to the low threshold of the oxalate complex (1-1.5, 1-0.5 and 4-0.5) means the extending of the gas evolution process.

When the concentration is decreased below 1 M (sample 4.5-0.5, 4.5-1), the single peak at 350°C is split into 2 exothermic peaks at 330°C and 380°C while the endothermic peak at 300-380°C has appeared that points to the formation of a hydroxo-oxalate complex with chemical formulae $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2-x/2}$ or $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$.

DTG analysis exhibit the release of more oxalate in a sample obtained at pH 4, while more hydroxide in the mixture complexes is obtained at pH = 4.5–5.

When pH is reached value 5 ($C = 0.5$ M), only the endothermic peak at 300–350°C is visible meaning the formation of the hydroxide complex $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{TiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$. Thus, samples contain different amounts of hydroxide groups in the structure, which, in turn, determines the crystallization mechanism, total weight loss, and amount of water adsorbed at the surface (Table 3).

Thus, the TG, DTG, and DT analysis suggest various structures of the precipitated complex (Table 4) and different schemes of the decomposition for the samples obtained at different synthesis conditions.

When OH content in the structure is increased, the crystallization of the BaTiO_3 is started at a lower temperature but more extended in time as compared to the pure oxalate complex leading to the multistep crystallization process caused by the different decomposition temperature and activation energy of the nucleation of the different phases. This, in turn, results in the lower temperature of the BaTiO_3 crystallization from the multiphase system, and the formation of smaller crystallite size due to the competition between the nucleation of the different phases and crystal growth inhibition. The crystallite size of BaTiO_3 exhibits a direct dependence on the Ba/Ti and the decomposition temperature (Fig. 5).

When the concentration is reduced below 1 M at pH 4.5, the complex structure has deviated from the stoichiometry (Ba/Ti above 1) leading to the formation of BaCO_3 as a secondary phase. In this case, the crystallite size is determined predominantly by the competition between the nucleation and growth in the multiphase system rather than the decomposition temperature. Particularly, the formed BaCO_3 inhibits the BaTiO_3 growth and the mean crystallite size of BaTiO_3 is 26 nm.

Similarly, to the crystallite size, the increase in pH or C in the deposition process leads to an increase in the BaTiO_3 particle size (Fig. 6). Thus, in the pH line 1–4–4.5 at $C = 0.5$ M, the particle size is 28–35–45 nm.

When C increase in the line 0.5–1–1.5 M at pH = 4.5, the particle size is of 45–55–75 nm.

The smallest particle size (of 28 nm) and narrowest particle size distribution (Fig. 7) are observed for the sample obtained at the lowest pH (1) and C (0.5 M). However, if the stoichiometric BaTiO_3 1–1.5 is decomposed *via* non-isothermal mode [24], the size of the crystallite and particle (sample 1–1.5 n.i.) reach a similar to non-stoichiometric compound value, particularly 22 nm and 25 nm, respectively (Table 1, Fig. 6).

TABLE 3. Decomposition mechanism for the different structure.

Structure name	Possible mechanism	Theoretical total weight loss at different water amount, %			
		1	2	3	4
A	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + n\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	41.00	43.57	45.93	48.10
B	$\text{BaTi}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (n+1)\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	43.57	45.93	48.10	50.10
C	$\text{BaTiO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (n+1)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	31.66	35.09	38.19	41.01
D	$\text{BaC}_2\text{O}_4\text{Ti}(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaTiO}_3 + (n+2)\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	35.09	38.19	41.01	43.58

TABLE 4. Structure of the samples.

Sample	Structure name	Structure	Crystallite size, nm	Particle size, nm
1-0.5/1-1.5	A	$\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2n\text{H}_2\text{O}$	22/29	28/45
4-0.5	B	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{2-2x}(\text{C}_2\text{O}_4)_2n\text{H}_2\text{O} (x=0-1)$	24	35
4.5-0.5	C	$\text{BaTiO}_x(\text{OH})_{4-2x}\text{C}_2\text{O}_4n\text{H}_2\text{O} (x=0-1)$	26	45
4.5-1/4.5-1.5	D	$\text{BaTi}(\text{OH})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{3-x/2}n\text{H}_2\text{O} (x=2-4)$	32/33	55/75

Thus, the smallest crystallite and particle size of the BaTiO_3 is obtained from the oxalate complex (Fig. 8) due to the facilitation of the product crystallization with high Cl-ion concentration, additional nucleation centres from the TiO_2 amorphous phase at the lowest pH (1), as well as due to the minor particle collisions at lowest C (0.5 M).

The average size of BaTiO_3 crystallite and particle were almost

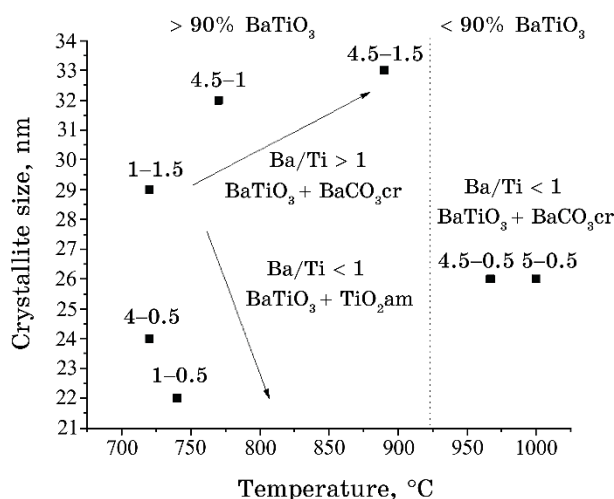


Fig. 5. The variations of the crystallite size with the temperature.

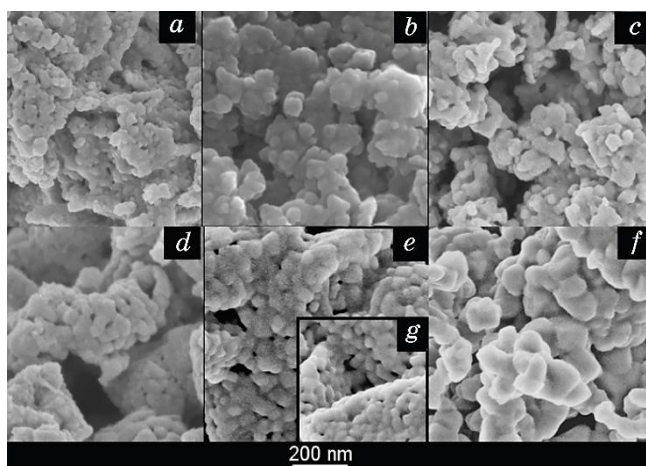


Fig. 6. SEM images of BaTiO_3 obtained from the precursor deposited at different condition. *a*—4-0.5; *b*—1-0.5; *c*—4.5-0.5; *d*—4.5-1; *e*—1-1.5; *f*—4.5-1.5; *g*—1-1.5.

the same at low C and pH, while, at the high values, a large difference between them is observed, meaning the formation of several crystallites in an individual particle or the formation of an amorphous secondary phase at surface of BaTiO_3 .

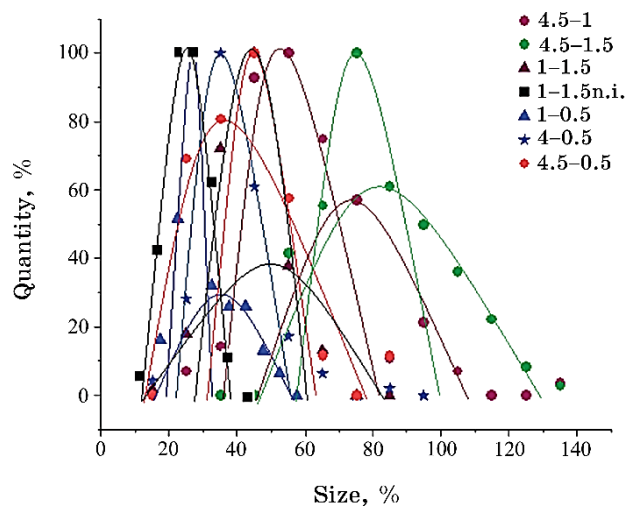


Fig. 7. Size distribution of the BaTiO_3 nanoparticles obtained from the precursors deposited at different condition.

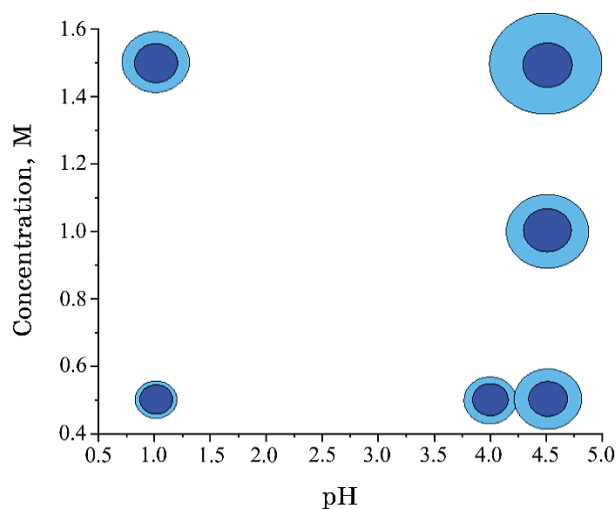


Fig. 8. The effect of the synthesis condition on the crystallite size of the BaTiO_3 (blue) and particle size (sky-blue).

4. CONCLUSIONS

The oxalate method allows obtaining stoichiometric nanoparticles with the desired size, which is important for controlling the properties of the final material based on such nanoparticles. It was shown that the stoichiometric BaTiO₃ (Ba/Ti = 1) may be obtained at *C* of 1.5 M and pH of 1. The formation of the multiphase system, especially, if Ba/Ti < 1, induces the formation of smaller crystallite size as compared to the pure phase. The decomposition temperature of the samples with Ba/Ti < 1 is of 720–740°C, while the hydroxide and carbonate samples with Ba/Ti > 1 are decomposed at a temperature of above 770°C. At the highest *C* (1.5 M), the decomposition of barium titanyl oxalate goes through the formation of intermediated oxycarbonates rather than the oxidation of the precursor to BaCO₃ and TiO₂. The calcination of the stoichiometric BaTiO₃ via non-isothermal mode leads to the formation of BaTiO₃ with crystallite and particle sizes of 22 nm and 25 nm, respectively.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Srečo Davor Škapin from Jožef Stefan Institute for the SEM analysis.

REFERENCES

1. S. B. Basturk, C. E. J. Dancer, and T. McNally, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, No. 22: 50521 (2021); <https://doi.org/10.1002/app.50521>
2. J. Chen, X. Liu, Z. Shen, and G. Chu, *High-Gravity Reactive Precipitation Process for the Preparation of Barium Titanate Powders*: Patent US 8715614, US10/624,944 (2014).
3. P. Kumar, S. Singh, M. Spah, J. K. Juneja, C. Prakash, and K.K. Raina, *J. Alloys Compd.*, **489**: 59 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.024>
4. G. Panomsuwan and H. Manuspiya, *Mater. Res. Express*, **6**, No. 6: 065062 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab101b>
5. A. Shi, *J. Cent. South Univ. Technol.*, **15**, No. 3: 334 (2008); <https://doi.org/10.1007/s11771-008-0063-2>
6. K. M. Hung, W. D. Yang, and C. C. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**: 1901 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00431-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00431-4)
7. H. Xu and L. Gao, *Mater. Lett.*, **57**, No. 2: 490 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00817-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00817-0)
8. L. Guo, H. Luo, J. Gao, L. Guo, and J. Yang, *J. Mater. Lett.*, **60**, No. 24: 3011 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.035>
9. W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard, and R. Gilchrist, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **56**, No. 5: 1 (1956).
10. R. A. Kimel, V. Ganine, and J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**: 1172

- (2001); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00809.x>
11. S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S. M. Nam, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, *Key Eng. Mater.*, **248**: 19 (2003); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.248.19>
 12. C. J. Huang, K. L. Chen, P. H. Chiu, P. W. Sze, and Y. H. Wang, *J. Nanomater.*, Article ID 718918 (2014); <https://doi.org/10.1155/2014/718918>
 13. G. K. Sahoo, *Synthesis and Characterization of Zr and Ca Modified BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics* (Doctoral dissertation) (2015).
 14. 노태용;김승원;이철; *Bull. Korean Chem. Soc.*, **16**: 1180 (1995); <https://doi.org/10.5012/bkcs.1995.16.12.1180>
 15. A. V. Prasadarao, M. Suresh, and S. Komarneni, *Mater. Lett.*, **39**, No. 6: 359 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00035-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00035-X)
 16. C. Szepesi, *Synthesis and Processing of Submicron Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate* (Doctoral dissertation) (Penn. State Univ.: 2004).
 17. F. Schrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, No. 8: 401 (1965); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14776.x>
 18. J. E. Jeon, H. S. Han, K. R. Park, Y. R. Hong, K. Bo Shim, and S. Mhin, *Ceram. Int.*, **44**: 1420 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.231>
 19. V. M. Pogibko, V. V. Prisedskiy, and I. L. Sidak, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], p. 96 (2010).
 20. P. K. Gallagher and J. Thomson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**: 644 (1965); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14697.x>
 21. O. O. Vasyl'kiv, A. V. Ragulya, and V. V. Skorokhod, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **36**, No. 5: 277 (1997); <https://doi.org/10.1007/BF02676217>
 22. O. O. Vasyl'kiv, A. V. Ragulya, V. P. Klimenko, and V. V. Skorokhod, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **36**, No. 11: 575 (1997); <https://doi.org/10.1007/BF02676141>
 23. W. S. Jung, B. K. Min, J. Park, and D. H. Yoon, *Ceram. Int.*, **37**: 669 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.056>
 24. A. V. Ragulya, O. O. Vasyl'kiv, and V. V. Skorokhod, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **36**, No. 3: 170 (1997); <https://doi.org/10.1007/BF02676084>

PACS numbers: 68.37.Lp, 75.50.Tt, 75.60.-d, 75.75.Cd, 81.70.Pg, 82.30.Lp, 82.65.+r

Magnetosensitive Nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ Synthesis and Properties

A. P. Kusyak, N. V. Kusyak, O. I. Oranska, T. V. Kulyk,
L. S. Dzubenko, B. B. Palianytsia, O. A. Dudarko,
N. M. Korniiichuk, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk

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

The processes of carbonization of sucrose-containing coatings on the surface of single-domain magnetite and magnetosensitive nanocomposite (MNC) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ are studied. The MNC with a carbon surface is synthesized by the method of low-temperature pyrolysis of carbohydrates. As revealed, the used heat-treatment mode does not lead to deterioration of the magnetic characteristics of magnetite under the condition of preliminary creation of a protective layer of alumina on its surface. Differential thermal analysis (DTA) in combination with differential thermogravimetric analysis (DTGA) and programmed temperature-desorption mass spectrometry show that the carbonization of sucrose under these conditions is complete. The shape and dimensions of the Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ MNCs are investigated by the TEM method. As established, the values of the specific saturation magnetization of MNCs are consistent with the corresponding changes in the mass fraction of magnetite in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ structures. The results of TEM studies and magnetic measurements indicate the formation of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ MNCs by the core-shell type. Methylene blue is used to study the adsorption activity of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ MNC surface. The results of the work can be used in the development of new magnetically controlled adsorption materials for medical-biological purposes.

Досліджено процеси карбонізації сахарозовмісних покриттів на поверхні однодомного магнетиту та магнеточутливого нанокompозиту (МНК) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Методом низькотемпературної піролізу вуглеводів синтезовано МНК з вуглецевою поверхнею. Встановлено, що використовуваний режим термооброблення не призводить до погіршення магнетних характеристик магнетиту за умови попереднього створення на його поверхні захисного шару оксиду Алюмінію. Диференційна термічна аналіза (ДТА) у поєднанні з диференційною термогравіметричною

аналізою (ДТГА) та мас-спектрометрією програмованої температурної десорбції свідчать про повноту карбонізації сахарози за умов експерименту. Методом ПЕМ досліджено форму та розміри МНК Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$. Встановлено, що значення питомої намагнетованости наситу МНК узгоджуються з відповідними змінами масової частки магнетиту в структурах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$. Результати ПЕМ-досліджень і магнетних мірянь свідчать про формування МНК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ за типом ядро-оболонка. Для дослідження адсорбційної активності поверхні МНК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ використовували метиленовий синій. Результати роботи можуть бути використані для розробки нових магнетокерованих адсорбційних матеріалів медично-біологічного призначення.

Key words: magnetosensitive nanocomposites, carbon surface, pyrolysis, adsorption.

Ключові слова: магнеточутливі наноккомпозити, карбонова поверхня, піроліза, адсорбція.

(Received 20 September, 2022)

1. INTRODUCTION

Analysis of the state of the economy and trends in the modern nanoindustry leads to the conclusion that one of the most promising branches of nanotechnology is the production of carbon nanomaterials for various functional purposes. Carbon is known to form an extremely rich range of structural modifications with unique physical, chemical and biological properties. According to the existing classification, such structures include, in particular: crystalline forms—diamond (cubic structure), graphite (hexagonal structure), carbene (structure of linear chains of carbon atoms packed into crystals by the van der Waals forces); fullerenes (quasi-zero-dimensional structures) and their derivatives—fullerites; carbon fibres and single-walled and multiwalled nanotubes (quasi-one-dimensional structures); graphene (quasi-two-dimensional structures) [1, 2]. Therefore, the growing interest of researchers in the use of various carbon nanostructures in the composition of nanocomposites (NCs) is natural [3–8].

In particular, carbon nanomaterials and NCs based on them, including magnetosensitive ones, are in growing demand in engineering, biotechnology, medicine, environmental protection, *etc.* [1–3, 9–13]. Thus, magnetosensitive NCs with carbon components are used in the development of new types of carriers for targeted delivery of drugs, contrast agents for magnetic resonance imaging, medical hyperthermia, magnetically controlled adsorbents for various

functional purposes. Carbon coatings are able to perform unique functions in the composition of NCs and protect them from the aggressive action of acidic and alkaline environments [14].

Among the nanodisperse magnetically sensitive materials used to create multifunctional MNCs, magnetite (Fe₃O₄) and its modified forms occupy an important place due to their unique physicochemical and biological properties [15–20]. In particular, MNCs based on single-domain Fe₃O₄ with a core–shell structure and hierarchical multilevel nanoarchitecture are capable of performing a theranostic complex of functions characteristic of medical–biological nanorobots [20–30]: recognition of microbiological objects in biological environments; targeted delivery of drugs to target cells and organs and deposition; complex local chemo-, immuno-, neutron-capture-, hyperthermic-, photodynamic therapy and real-time diagnostics; detoxification of the body by adsorption of cell decomposition residues, viral particles, heavy metal ions, *etc.* and their removal by magnetic field.

The result of surface modification is a decrease of the aggregation of magnetite nanoparticles (MNPs) and an increase of the specific surface area of MNCs [31], which allows optimizing the magnetic and adsorption properties [32]. Such MNCs exhibiting a high adsorption capacity can be controlled by a magnetic field, and the stage of separation of the spent adsorbent can be performed by the method of magnetic separation.

The aim of this work is the synthesis of promising for practical use magnetosensitive MNCs with a structure of the core–shell type based on single-domain magnetite and carbon, the study of their adsorption activity and magnetic properties.

2. EXPERIMENTAL SECTION

The most common one-step method for the synthesis of carbon-containing NCs is hydrothermal (solvothermal) [33–35]. The disadvantage of this method is the formation of a mixture of organic compounds on the surface of magnetic particles [36]. The controlled carbonization process due to changes in reaction conditions and environment occurs when mixing pre-synthesized magnetic NPs with a carbon source (*e.g.*, glucose, dopamine and ethylene glycol) [37, 38].

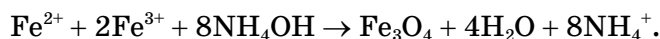
In this work, nanosize single-domain Fe₃O₄ in the superparamagnetic state was used as a magnetically sensitive mineral matrix for the synthesis of core–shell type structures with a carbon surface. Such MNPs became uniformly magnetized throughout the volume at any values and directions of the external magnetic field **H** [25–27, 29].

Obtaining MNCs with a carbon shell is possible by pyrolysis of the carbohydrate layer deposited on its surface. Pyrolysis at temperatures from 400 to 550°C was considered low-temperature, and at temperatures from 600 to 1000°C and higher, as high-temperature one. At higher temperature, the carbonization process was faster. Glucose, sucrose, starch and CS polygel (carbomer 934) were previously investigated as a carbon source [16]. It is established that using sucrose as a carbon source, due to its physicochemical and thermal properties, carbon yield and properties of the obtained carbon coatings, was advisable. Magnetite, in the absence of oxygen, was characterized by the preservation of ferromagnetic properties to the Curie point (585°C) and by the preservation of the reversibility of magnetothermal characteristics after heating to 800°C. Due to the oxidation of magnetite in the air, phase transitions were recorded as the formation of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) at temperatures of 250–300°C and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) at temperatures above 350°C [39] that led to a significant deterioration of magnetic properties. To stabilize the chemical composition and magnetic properties around the Fe_3O_4 nucleus, oxide shells were created, for example, SiO_2 [16].

Previous research has shown that the best way to achieve this goal may be the use of magnetite with a modified alumina (Al_2O_3) surface. Thus, the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ MNCs were characterized by thermal stability sufficient to preserve the magnetic properties of the NC core by heat treatments in the range of sucrose pyrolysis temperatures during the formation of carbon coatings in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ MNCs' structure.

2.1. Synthesis of Nanodispersed Fe_3O_4

Nanodispersed magnetite was synthesized by the Elmore reaction [20]:



The NPs Fe_3O_4 ensemble was characterized by sizes of 3–23 nm, and their average size (D_{XRD}) determined by Scherrer's formula was of 10.5 nm. The specific surface area, estimated by the formula $S_{sp} = 6/(\rho D_{\text{XRD}})$, where ρ is the particle density, was of $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The values of the coercive force $H_c = 81.0 \text{ Oe}$, the saturation magnetization $\sigma_s = 55.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ were characteristic of Fe_3O_4 NPs in the absolutely single-domain state. The presence of OH groups on the surface of magnetite (2.2 mmole/g) was determined using IR spectra. The synthesis and properties of magnetite are described in more detail in Refs. [27, 29].

2.2. Synthesis of Fe₃O₄/Al₂O₃ MNCs

The isopropyl alcohol was added to the highly dispersed magnetite and stirred for 15 min to form a stable suspension. Three times more aluminium isopropylate (C₃H₇O)₃Al was calculated relative to the number of hydroxyl groups of magnetite surface; the overage was added to the suspension.

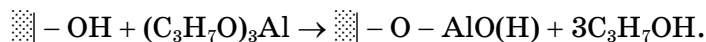
The weight of the modifier was calculated by the formula

$$m = ngAM, \quad (1)$$

where M is the molecular weight of the modifier; A is the number of hydroxyl groups on the surface of magnetite [mole]; $n = 3$ is excess modifier; g is weight of the carrier (magnetite) [g].

The modification was performed in a boiling mixture with stirring for 6 h. The obtained NCs were separated by decantation on a permanent magnet, washed with isopropyl alcohol until a negative reaction of the washing liquid on Al (III) (0.1% solution of alizarin red) and dried in air for 24 h.

The synthesis of aluminium-containing coating on the surface of Fe₃O₄ was carried out by two time chemical modification with aluminium isopropylate. As a result of the polycondensation reaction, the surface of magnetite acquires an amphoteric character due to Al-(OH)- groups [41]. The polycondensation reaction can be represented by the scheme:



2.3. Synthesis of Fe₃O₄/Al₂O₃/C MNCs

The obtained Fe₃O₄/Al₂O₃ NCs was impregnated using a rotary evaporator with sucrose solutions at the rate of 0.45 g of carbohydrate per 1 g of NCs. Carbonization of the carbohydrate shell of NCs was carried out in argon at 500°C for 2 h in a furnace with programmable heating (heating rate—10 deg·min⁻¹).

2.4. Research Methods

The crystal structure of NPs was determined by x-ray diffraction (XRD). XRD measurements were performed using DRON-4-07 diffractometer with CoK_α radiation and Fe filter focusing on Bragg-Brentano.

Structural studies of NPs and modified ones were performed by powder x-ray diffraction method (XRD) using DRON-UM1 diffrac-

tometer ('Burevestnik', Russia) with Fe-filtered CoK_α radiation focusing on Bragg–Brentano in 2θ range of $10\text{--}80^\circ$.

The specific surface of the samples was determined by the method of adsorption–desorption of nitrogen using KELVIN 1042 Sorptometer 'COSTECH Instruments' at the boiling point of liquid nitrogen. The sorbents were previously degassed in a helium stream at 110°C .

$$S_{sp} = A_\infty N_A \omega_m, \quad (2)$$

where S_{sp} is the specific surface area of the adsorbent [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]; A_∞ is limiting value of adsorption [$\text{mole}\cdot\text{g}^{-1}$]; N_A is the Avogadro constant, ($6.022\cdot 10^{23}$ mole $^{-1}$); ω_m is the area of the adsorbate molecule [\AA^2].

The specific surface area of the original magnetite was of $110\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, the volume of micropores was of 1.16 mm^3 , the surface area of micropores was of $3.30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Determination of the possible presence of organic residues on the surface of the NCs as a result of insufficiently deep destruction of the organic phase of the modifier in the process of pyrolysis of composites was studied by temperature-programmable desorption mass spectrometry (MX-7304A, Sumy, Ukraine) with electron impact ionization [41, 42]. A sample weighing $10\text{--}20\text{ mg}$ was placed on the bottom of a quartz–molybdenum ampoule at a pressure of $\cong 5\cdot 10^{-5}\text{ Pa}$. Programmable linear heating of the sample was performed at a rate of $0.17^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ to a temperature of $\cong 750^\circ\text{C}$. The registration of mass spectra was carried out in the range of $1\text{--}210$ amu. About 240 mass spectra were recorded during the experiment.

The method of differential thermal analysis (DTA) in combination with differential thermogravimetric analysis (DTGA) was used to study thermal transformations in NCs. The thermograms were recorded using a Q-1500D derivatograph (MOM, Hungary) in the temperature range of $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ at a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Investigations of morphology and size distribution of NPs were performed in water solutions. The size and shape of the NPs were determined by electron-microscopy methods using transmission electron microscope JEOL 1200 EX (Tokyo, Japan) with a tungsten filament operating at a 120 kV acceleration voltage. The TEM samples were diluted in deionizer water, dropping it onto a carbon coated copper grid (EM Resolutions Ltd) and were dried at room temperature for 12 h.

The magnetization of the samples was measured using a vibrating magnetometer at a frequency of 228 Hz at room temperature as described in Ref. [24]. Samples for research were dry demagnetized polydisperse materials. For comparing, Ni sample and Fe_3O_4 (98%)

nanoparticles ('Nanostructured&Amorphous Materials Inc', USA) were used. The measurement error did not exceed 2.5%.

The adsorption capacity was estimated using methylene blue (MB). Optical density measurements and concentration in solutions were performed by spectrophotometric analysis using spectrometer Lambda 35 UV/Vis (Perkin Elmer Instruments). To study the processes of MB adsorption on the surface of MNPs, the series of samples ($g = 30$ mg) with different concentrations in the range of 0.002–0.150 mg·mL⁻¹ were made ($V = 5$ mL, pH = 7.0).

MB adsorption was performed for 3 h in static mode at room temperature. The amount of adsorbed MB on the surface of nanocomposites was determined by measuring the concentration of the solutions before and after adsorption. The concentration was determined by spectrophotometric measurements at $\lambda = 590$ nm using the calibration graph method.

The adsorption capacity A [mg·g⁻¹] is calculated using Eq. (3):

$$A = (C_0 - C_{eq})V/m, \quad (3)$$

where A [mg·g⁻¹] is the amount adsorbed; C_0 and C_{eq} [mg·L⁻¹] are the initial and equilibrium concentration of the solution; V [mL] is the volume of the solution; g [g] is the mass of adsorbent used.

The removal efficiency of MB, R , was obtained with Eq. (4):

$$R = \{(C_0 - C_{eq})/C_0\} \cdot 100\%. \quad (4)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The influence of sucrose content, pressure (p), temperature (t) and pyrolysis time (τ) on the structure of magnetite and the composition of the carbon shell during thermal transformations of magnetite and carbohydrates on the surface was studied.

According to XRD analysis, the crystal structure of the original Fe₃O₄ was characterized by clear reflexes, the most intense of which are at $2\theta = 35.5^\circ$, 41.5° , 50.1° . The data found (Fig. 1, *a*) are in good agreement with the crystallographic data of the magnetite phases (JCPDS No. 88-315).

Results of XRD studies for samples with carbon shell obtained by pyrolysis of magnetite/sucrose NCs (magnetite:carbohydrate mass ratio is 1.00/0.45, $t = 200^\circ\text{C}$, $p = 506.6$ kPa, $\tau = 6$ h, environment argon) is shown in Fig. 1, *b*.

XRD study of samples of NCs obtained under these pyrolysis conditions indicates the preservation of the magnetite phase and the formation of the γ -Fe₂O₃ phase ((JCPDS No. 39-1346) (Fig. 1, *b*).

Organic residues in the composition of the carbon shell formed on

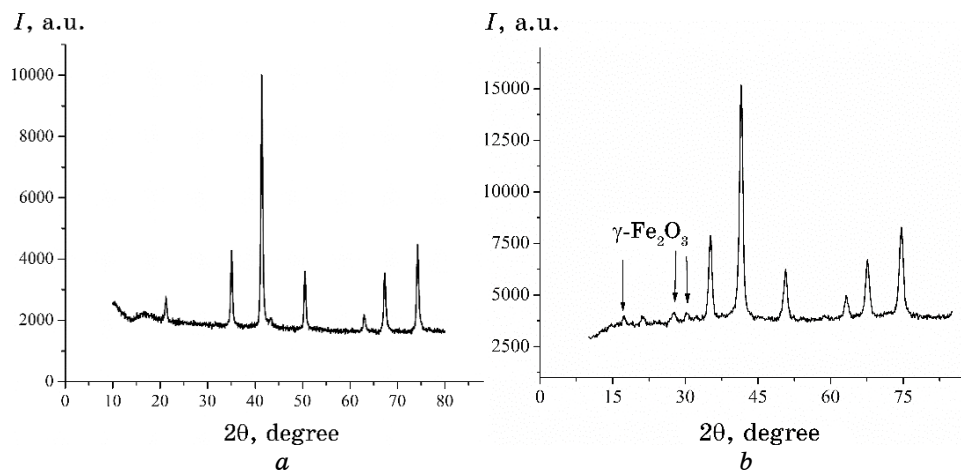


Fig. 1. XRD patterns of MNPs: of the original magnetite (*a*) and magnetite with a carbon surface (*b*).

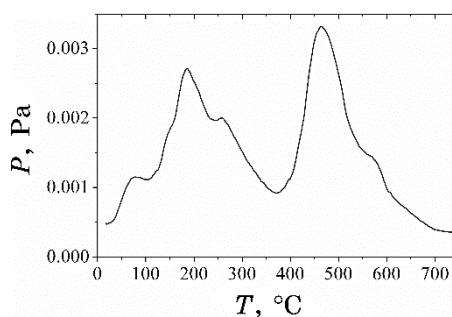


Fig. 2. The p - T curve for pyrolysis of a sample of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ obtained by carbonization of a sample of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{sucrose}$ (magnetite:carbohydrate mass ratio is 1.00/0.45, $t = 200^\circ\text{C}$, $p = 506.6 \text{ kPa}$, $\tau = 6 \text{ h}$, environment argon).

the surface of NCs because of carbonization were investigated by the TPD MS method. Analysis of mass spectrometric data showed that, under these conditions ($t = 200^\circ\text{C}$, $p = 506.6 \text{ kPa}$, $\tau = 6 \text{ h}$), complete destruction of the organic modifier does not occur, because the p - T curve has wide diffuse maxima at $t_{\text{max}} \cong 180^\circ\text{C}$ and $t_{\text{max}} \cong 470^\circ\text{C}$ (Fig. 2). These maxima indicate desorption of volatile products formed from dehydration products (mainly anhydrosugars) and other products of thermal conversion of sucrose.

Analysis of mass spectra (Fig. 3, *a-c*) and TPD curves (Fig. 3, *d*) obtained in the process of pyrolysis of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ sample showed that, in the temperature range of 150 – 320°C , heterocyclic compounds of the furan series (furan, methyl furan, furfural, methyl

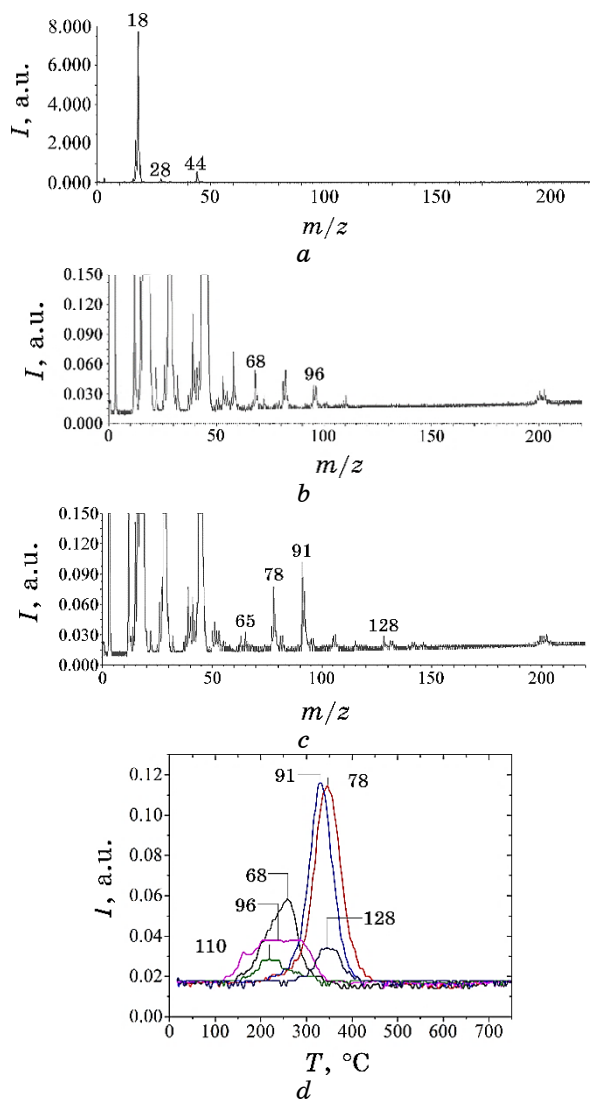


Fig. 3. Pyrolysis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ NCs (carbon source—sucrose). Mass spectra for temperatures: 82°C (a), 240°C (b), 320°C (c); TPD curves (d) for molecular ions of furan series compounds: $m/z = 68$ (furan), $m/z = 82$ (methyl furan), $m/z = 96$ (furfural), $m/z = 110$ (methyl furfural), and aromatic compounds: $m/z = 78$ (benzene), $m/z = 91$ (toluene), $m/z = 128$ (naphthalene).

furfural, *etc.* (Fig. 3)) are the main products formed as a result of thermal transformations of the organic coating.

In the temperature range of $\cong 150\text{--}320^{\circ}\text{C}$, in the mass spectra,

molecular ions of compounds with $m/z = 68$ (furan), $m/z = 82$ (methyl furan), $m/z = 96$ (furfural), $m/z = 110$ (methyl furfural) (Fig. 3, b), are observed as the main products of pyrolysis of poly-, oligo- and monosaccharides [43, 44].

The peaks on the TPD curves have a complex shape (Fig. 3, d), probably, as a result of the superposition of several peaks, the presence of which may be due to several ways of formation of molecular ions of compounds (Fig. 4). The sucrose molecule consists of monomeric units of glucose and fructose. Accordingly, the activation energies of the formation of furan derivatives from the six-membered glucopyranose cycles will be significantly different from the activation energies of the formation of such derivatives from the five-membered fructose cycles. It is also necessary to take into account anhydro-derivatives of fructose and glucose, the pyrolysis of which produces furan compounds with different activation energies (Fig. 4) and, accordingly, with different temperatures of the maximum desorption rate T_{\max} .

Analysis of mass spectra at temperatures in the range of $\cong 270$ – 400°C showed that the second stage of pyrolysis (Fig. 4) was due to the destruction of the modifier with the formation of aromatic compounds. Molecular and fragment ions of the following aromatic compounds were observed in the mass spectra: $m/z = 78$ (benzene), $m/z = 92$ (toluene), $m/z = 91$ (tropylium ion is responsible for the most intense peak in the toluene spectrum), $m/z = 128$ (naphthalene) (Fig. 3, c). The peaks of TPD curves at $T_{\max} \cong 330^\circ\text{C}$ ($m/z = 91$),

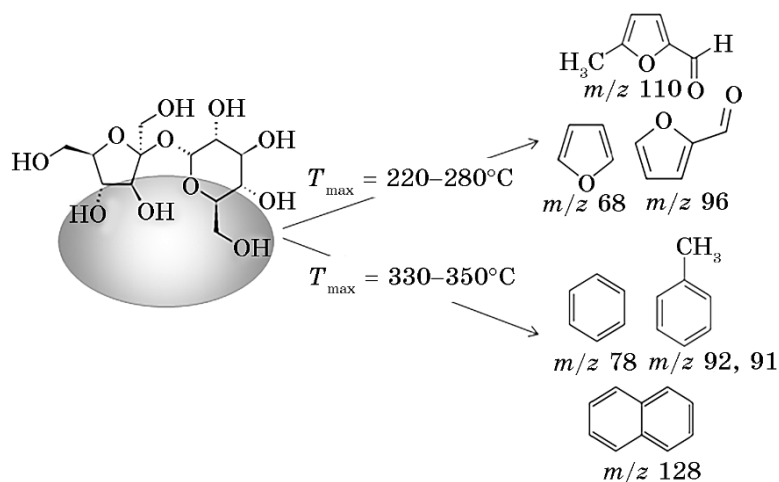


Fig. 4. The main pathways and products of thermal transformations of the modifier of carbohydrate nature (sucrose) on the surface of Fe_3O_4 in the process of the carbon-coating forming.

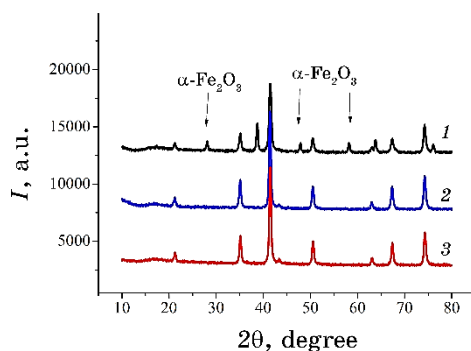


Fig. 5. XRD patterns of Fe₃O₄/Al₂O₃ MNPs' sample: one-time modification (1), twice- (2) and three-time (3) modifications ($t = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h, environment argon).

345°C ($m/z = 78$) and 350°C ($m/z = 128$), indicate desorption in the molecular form of aromatic carbohydrates and condensed aromatic carbohydrates.

Thus, XRD and TPD MS studies indicate that pyrolysis at 200°C for 6 h in argon at a pressure of 506.6 kPa is not sufficient for complete carbonization of the organic modifier (sucrose) on the surface of magnetite. Therefore, to protect the magnetite from oxidation under the influence of the elevated temperature required to obtain a high-quality carbon shell, an additional modification of the surface of the magnetite with aluminium isopropylate was performed.

The amount of alumina sufficient to protect the magnetite when heated to 500°C for 2 h in an argon atmosphere was optimized by XRD control of phase content studies of the samples (Fig. 5).

Thus, it was shown that one-time modification does not prevent partial oxidation and formation of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase during heat treatment of the samples (ICDD No. 73-603) (Fig. 5, a). The use of twice- and three-modifications allows to obtain coatings that protect the magnetite from oxidation due to heat treatment, as evidenced by the presence on the diffraction patterns of reflexes related only to the Fe₃O₄ phase (JCPDS No. 88-315) (Fig. 5, b, c).

Furthermore, the diffractogram of the Fe₃O₄/Al₂O₃/C NC sample, obtained with 2 layers of aluminium oxide and pyrolysis with sucrose, differs from the diffractogram of Fe₃O₄/Al₂O₃ MPCs, obtained with only double Al₂O₃ modification, by the lower intensity of the diffraction Fe₃O₄ peaks. This indicates the formation of an amorphous carbon-containing coating on the surface of Fe₃O₄/Al₂O₃/C NC sample (Fig. 6).

That is, the two-layer coating of alumina is sufficient to protect

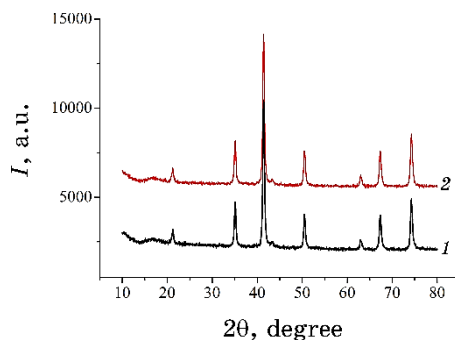


Fig. 6. XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ MNPs' sample (1), obtained by twice time modification, and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs (2) ($t = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h, environment argon).

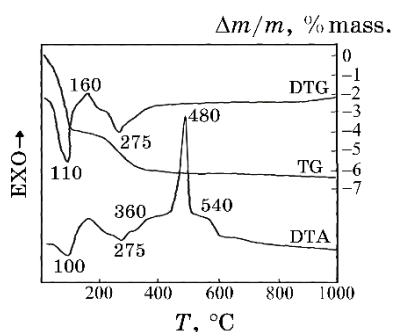


Fig. 7. TGA measurement for Fe_3O_4 MNPs' samples.

the magnetite from oxidation during the pyrolysis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sucrose}$ composites. All further studies were performed on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples obtained by double modification.

The increase in the transition temperature of magnetite to hematite was also confirmed by the DTA method.

This is derivatogram of the original nanodispersed magnetite presented in Fig. 7 and registered in air. When on DTA curve, there are having place next temperature effects—one was characterized by an endothermic effect at a temperature of 1000°C being accomplished by weight-loss effect (on TG one), and those are owns corresponding minimum on DTG one too. This thermal effect refers to the loss of physically bonded water.

Next, clear endothermic minimum appears at temperature of 275°C , in the range of $200\text{--}380^\circ\text{C}$ (DTA curve), and there is one corresponding minimum on the DTG one, which linked with the removal of water, and, as a result, to the condensation of hydroxyl groups on the particle surface. There are available also exothermic

maxima: first, weak at 360°C , and second, intense at 480°C , may be attributed to thermal phase transitions of magnetite.

There are available such of exothermic maxima—first, weak at a temperature of 340°C , may be referred to magnetite-to-maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) phase oxidation process, which being particularly created during heating in derivatograph oven and derivatogram registration, and second, intense at a temperature of 480°C , may be corresponding to magnetite-to-hematite transition ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) one, which may be attributed to thermal phase transformations of magnetite. Derivatograms of thermal transformations of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ NCs are shown in Fig. 8.

There are curves of the complete thermal analysis, which is reflecting the transformation of both composite components: for both, magnetite (core) as well as shell, where aluminium isopropylate polycondensation process is, when, at involving of functional groups, one goes on during heating. There are minima on DTA and DTG curves (Fig. 8, *a*) at a temperature of 110°C , which are corresponding to the volatile products removal such as water and isopropyl alcohol. Narrow low-intensity minimum at 210°C on the ascending branch of main one and at 110°C on the DTG curve can probably be attributed to the residual aluminium isopropylate removal. There is a minimum on the DTG curve at a temperature of 300°C ; this can be associated with the condensation of hydroxyl groups on the magnetite surface, and water removal. Next, extensive minimum on DTG may be responsible to the condensation of $-\text{Al}-\text{OH}$ groups, when with following formation process of $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ groupings. There are two exothermic peaks at 210 and 310°C ; they can be associated with redox processes of both components: magnetite-to-maghemite oxidation and thermal destruction of isopropyl radicals.

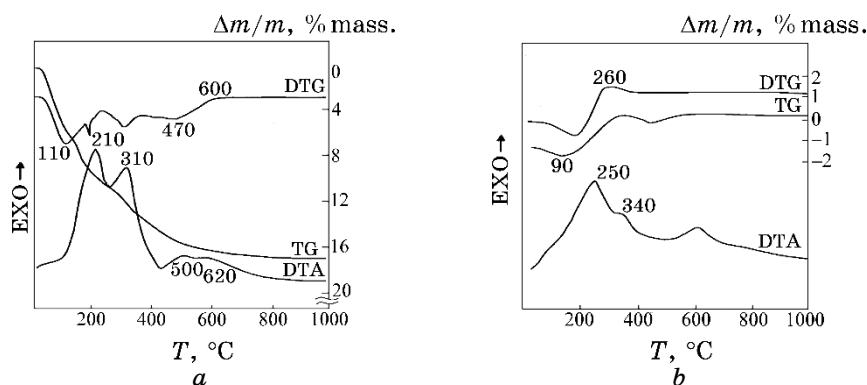


Fig. 8. TGA measurement of NCs' samples: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*a*), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*b*), annealed at 500°C for 2 h.

There are exothermic peaks in the temperature range 500–620°C, and those are regarding to the magnetite-to-hematite transition process. An exothermic peak at 660°C is observed also for the sample, which firstly dried and, then, annealed at 500°C in a stream of argon (Fig. 8, *b*).

Temperature of the exothermic peak increases, when characterizing magnetite-to-hematite oxidation process; there was also observed such a phenomenon in Ref. [45], where magnetite was modified with layers of silicon and titanium oxides. Such a shift may be indicating on the formation of a protective oxide shell on magnetite NPs.

When regarding for the sample annealed at 500°C in a stream of argon (Fig. 8, *b*), in the temperature range of 100–300°C, there is a slight mass increasing, which can be caused by oxygen connection, *i.e.*, oxidation process. There is pyrolysis of the organic part of the modifier exists, namely, for isopropyl radicals, which can create a reducing atmosphere for iron oxides. When at heating in air during thermogram registration, the oxidation process reflects on the DTA curve in form of exothermic maximum, and as mass increase on the TG one, as well as the corresponding maximum on the DTG one. It is likely that a small part on the surface layer of magnetite particles being subjected to redox effects.

The completeness of the carbonization of the surface layer of the carbohydrate was evaluated using the method of TPD MS. Significant reduction of peak intensity on p - T curves on TPD curves (Fig. 9) and analysis of mass spectra (detected CO₂, CO and H₂O, no characteristic of thermal destruction of carbohydrates furan derivatives and other products) (Fig. 10) for samples subjected to pyrolysis at 500°C in an argon stream, compared with samples whose pyrolysis

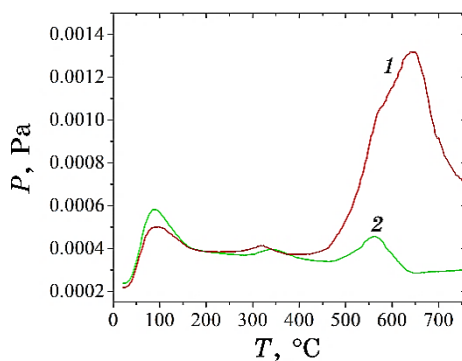


Fig. 9. The p - T curves for pyrolysis of a sample of Fe₃O₄/Al₂O₃/C (*1*) obtained by carbonization of a sample of Fe₃O₄/Al₂O₃/sucrose (magnetite:carbohydrate mass ratio is 1.00/0.45) and Fe₃O₄/Al₂O₃ (*2*) ($t = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h, environment argon).

was carried out by lower temperature (Fig. 2), indicates the effective carbonization of the carbohydrate modifier.

According to the results of image processing of ensembles of Fe_3O_4 NPs, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs, obtained by the TEM method, the similarity of shape and their average size were established: for Fe_3O_4 , 10.5 nm; for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ NCs, 14.5 nm; for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs, 15.5 nm (Fig. 11).

Using the principles of magnetic granulometry and the superparamagnetic properties of Fe_3O_4 as a probe [24–26, 29, 32], the magnetic and dimensional parameters of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ nanostructures were studied. Using these approaches and data of magnetic measurements on the value of $\sigma_s^{\text{NC}}/\sigma_s^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, the diameters and thickness of the shells of the synthesized nanostructures were calculated.

Magnetic hysteresis loops measured at room temperature ($\approx 26^\circ\text{C}$) for the NPs and composites are presented in Fig. 12.

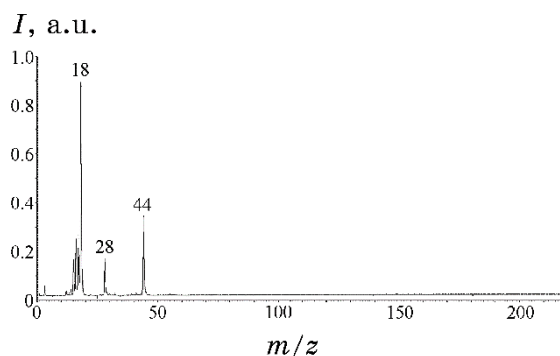


Fig. 10. Mass spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs for temperature of 235°C (magnetite:carbohydrate mass ratio is 1.00/0.45, pyrolysis $t = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h, environment argon).

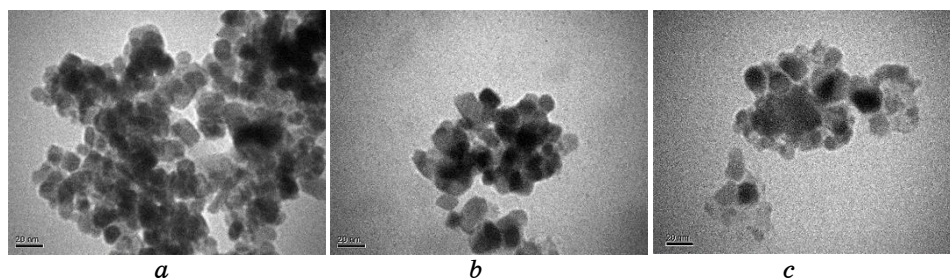


Fig. 11. TEM images: Fe_3O_4 (a); $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b); $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ (c). Scale bar of 20 nm.

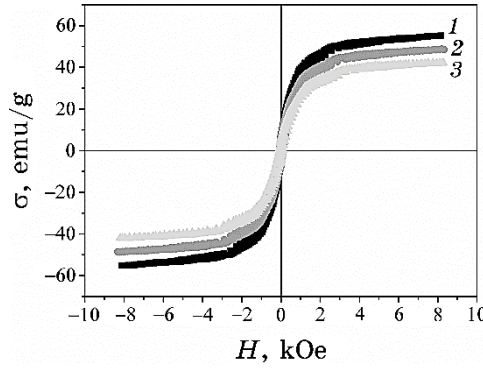


Fig. 12. Magnetic hysteresis loops for the samples: Fe_3O_4 (1); $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs (3).

TABLE 1. Magnetic characteristics of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs.

Samples	$\sigma_{(H=8 \text{ kOe})}$, $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	σ_r , $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	σ_s , $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	σ_r/σ_s	$\sigma_s^{\text{NC}}/\sigma_s^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	H_c , Oe
Fe_3O_4	55.6*	7.37 ^{*)}	57.9	0.12	1	81
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	48.7*	6.31 ^{*)}	51.0	0.12	0.88	82
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$	42.4*	5.36 ^{*)}	44.3	0.12	0.76	94

Note: ^{*)} error $\pm 2.5\%$; H_c [Oe] is coercive force; σ_s [$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$] is specific saturation magnetization (its value is obtained by extrapolation of the experimental curve $\sigma(H^{-1})$ to the y -axis); $\sigma_{(H=8 \text{ kOe})}$ [$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$] is specific magnetization in the field of 8 kOe; σ_r [$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$] is residual specific magnetization; σ_r/σ_s is relative residual magnetization; $\sigma_s^{\text{NC}}/\sigma_s^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ is mass fraction of magnetite in NC.

In Table 1, the magnetic characteristics of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs are presented.

The value $\sigma_s = 57.9 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ (Table 1) for Fe_3O_4 samples is characteristic of nanodispersed magnetite [26, 27], and a decrease in this value for the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($51.0 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ ($42.4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) structures are consistent with the corresponding changes in the mass fraction of $\sigma_s^{\text{NC}}/\sigma_s^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ magnetite in the NCs and indicates the presence of a nonmagnetic shell around the magnetic core.

It is seen that the dimensions of the studied nanostructures, determined by the methods of statistical processing of TEM images (Fig. 11), are consistent with the corresponding values obtained by magnetic measurements (Table 2).

Studies have shown that the magnetic characteristics of single-domain magnetite are virtually unchanged, and the properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs correspond to the sequential formation of Al_2O_3 and C shells because of modifications.

TABLE 2. The average diameters (d_{TEM}^- , d_M^-) and the thickness of the shells of nanostructures h_M^- determined by electron microscopic (TEM) and magnetic (M) measurements.

Samples	d_{TEM}^- , nm	d_M^- , nm	h_M^- , nm
Fe ₃ O ₄	10.5	10.5	0
Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	14.5	10.5	2(Al ₂ O ₃)
Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ /C	15.5	10.5	2.5(2Al ₂ O ₃ + 0.5C)

TABLE 3. The value of the specific surface area and pore size of the magnetite-based nanostructures.

Samples	Langmuir surface area, m ² ·g ⁻¹	Total pore volume, mm ³ ·g ⁻¹	Micropore volume, mm ³ ·g ⁻¹	Micropore area, m ² ·g ⁻¹	Non-microporous surface area, m ² ·g ⁻¹
Fe ₃ O ₄	110	313.24	1.16	3.298	82.93
Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ (annealed)	104	277.10	0.91	2.58	76.70
Fe ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ /C	160	248.52	19.27	54.70	60.07

Using the obtained average values of the size of the original magnetite, Fe₃O₄/Al₂O₃ and Fe₃O₄/Al₂O₃/C NCs and their shells, using the results of TEM studies and magnetic measurements, it was calculated the density of the Al₂O₃ shell, *i.e.*, 3.23 g/cm³, which is in good agreement for the γ -Al₂O₃ phase [46, 47].

The values of the specific surface area and pore size of the studied nanostructures, which were determined by the method of thermal desorption of nitrogen, are shown in Table 3. For the Fe₃O₄/Al₂O₃ and Fe₃O₄/Al₂O₃/C samples, annealing of the coating and pyrolysis of the carbohydrate were carried out under the same conditions: $T = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h, environment argon.

Table 3 shows that annealing Fe₃O₄/Al₂O₃ NCs reduces, compared to unmodified magnetite, the specific surface area to 104 m²·g⁻¹ with a micropore volume of 0.91 mm³·g⁻¹ and a micropore area of 2.58 m²·g⁻¹. This can be explained by the formation around the magnetite core of a polymer structure of alumina, the thermal annealing of which leads to better ordering of the Al₂O₃ layer, its compaction and release of isopropylate residues, which, in turn,

given the coating thickness (2 nm, Table 2) and leads to a decrease in the surface of the NCs.

The process of carbonization of the layer carbohydrate increases the specific surface of NCs to $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ with a micropore volume of $19.27 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and a micropore surface area of $54.70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Given the value of the average thickness of the carbon layer (0.5 nm, Table 2) on the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ NCs and the significant contribution of carbon micropores ($54.70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) in the specific surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs ($160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), we can conclude about the heterogeneous structure of the carbon coating.

Testing of the adsorption activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs was performed using methylene blue (MB). Experimental results of kinetic studies were used to determine the limiting stage and the possible mechanism of adsorption. Correspondence to the kinetic model was established by the method of linearization in the coordinates of integral equations and statistical methods with the determination of the correlation coefficient [48–50]. To model the adsorption kinetics, the Weber–Morris and Boyd’s diffusion models, Lagergren pseudo-first-order models, Ho and McKay’s pseudo-second-order models, and Yelovich’s model were used.

Analysis of the experimental kinetic dependence (Fig. 13, *a*) indicates a mixed-diffusion mechanism of kinetics. The model of the pseudo-second order with a high correlation coefficient $r^2 = 0.993$ (Fig. 13, *b*) and similar to the experimental value of A_{calc} (Table 4) agrees with the parameters of adsorption of molecules and ionic forms of MB.

Experimental results of the study of the adsorption activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs relative to MB in the concentration range $C_0 = 0.028\text{--}0.148 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ were used to construct the isotherm (Fig. 14) and analysed for compliance with the adsorption model.

The value of the correlation coefficient (r^2), the close values of the experimental and calculated values of A indicate the correctness of the use of the Freundlich model to describe the adsorption processes (Table 5).

The calculated isotherm parameters and kinetic characteristics of adsorption indicate the process on non-equivalent energy centres of the surface by the mixed-diffusion mechanism.

The results of the work may be relevant for use in the development of new magnetically controlled adsorption materials for technical, technological, environmental and medical–biological purposes, medical test-systems, theranostic systems of targeted delivery, *etc.*

4. CONCLUSIONS

The processes of pyrolytic carbonization of sucrose-containing coat-

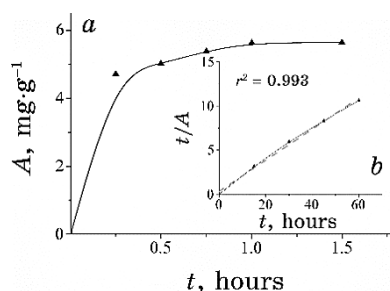


Fig. 13. Experimental kinetic curve of MB adsorption on the surface of Fe₃O₄/Al₂O₃/C NCs (a) and linearized form in the co-ordinates of the pseudo-second order model (b).

TABLE 4. Kinetic parameters of MB adsorption on the surface of Fe₃O₄/Al₂O₃/C NCs.

Kinetic model of the pseudo-second order equation $t/A = 1/kA_{eq}^2 + t/A_{eq}$							
Linear form $t/A-t$							
C_0 , $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	C_{eq} , $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	A_{exp} , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	A_{calc} , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R , %	k , $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	V_0 , $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	r^2
0.034	$3.1\cdot 10^{-6}$	5.67	5.75	99.9	0.077	2.476	0.99

Note: A_{exp} is experimental adsorption capacity [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]; A_{calc} is calculated adsorption capacity [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]; k is pseudo-second order adsorption equilibrium rate constant [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]; V_0 is initial adsorption rate [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$].

ings on the surface of single-domain magnetite and Fe₃O₄/Al₂O₃ NCs have been studied. In the mass spectra of volatile pyrolysis products of coatings heat-treated at 500°C for 2 h in an argon stream, the main pyrolysis products are CO₂, CO and water that indicates the efficiency of the carbonization process of the carbohydrate coating. It is revealed that the used heat-treatment mode does not lead to deterioration of the magnetic characteristics of magnetite under the condition of preliminary creation on its surface of a protective layer of alumina. As shown, the carbonization of sucrose-containing coatings on the surface of Fe₃O₄/Al₂O₃ NCs under these conditions is complete, and the final product of the process is Fe₃O₄/Al₂O₃/C NCs.

The TEM method showed that, in all studied samples of Fe₃O₄,

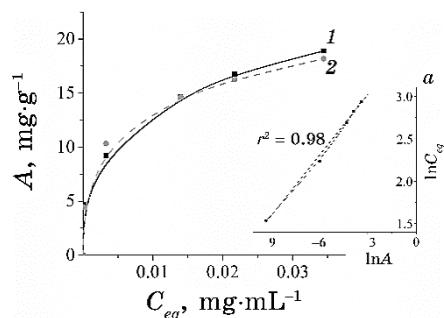


Fig. 14. Isotherms of MB adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs: obtained from adsorption experiment (1); calculated from the parameters of the Freundlich equation (2); linearized form of Freundlich isotherm (a).

TABLE 5. Parameters of MB adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs calculated using Freundlich models.

Equation	$A_p = K_F C_p^{1/n}$				
Linearized form	$\ln A_p = \ln K_F + (1/n) \ln C_p$				
Calculated parameters	$A_{exp}, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$A_{calc}, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_F	$1/n$	r^2
$C_0 = 0.028\text{--}0.148 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	18.9	18.17	40.89	0.24	0.98

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$, the shape of the NPs is similar; their average sizes are consistent with the data of magnetic measurements. The values of the specific saturation magnetization σ_s of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($48.7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ ($42.4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) NCs are consistent with the corresponding changes in the mass fraction $\sigma_s^{\text{NC}}/\sigma_s^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ of magnetite in these structures. Data from TEM studies and magnetic measurements indicate the formation of the structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs by the core-shell type. Testing of the adsorption activity of the carbon surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ NCs was performed using MB. The results of the work may be relevant for use in the development of new magnetically controlled adsorption materials for technical, technological, environmental and medical-biological purposes, medical test-systems, theranostic systems of targeted delivery, etc.

REFERENCES

1. S. V. Mishchenko and A. G. Tkachev, *Uglerodnyye Nanomaterialy. Proizvodstvo, Svoystva, Primenenie* [Carbon Nanomaterials. Production, Properties, Application] (Moskva: Mashinostroyeniye: 2008), p. 320 (in Russian).
2. Yu. I. Sementsov, *Formuvannya Struktury ta Vlastyvostry sp²-Vuhletsevykh*

- Nanomaterialiv ta Funktsional'nykh Kompozytiv za Yikh Uchastyu* [Formation of Structure and Properties of sp²-Carbon Nanomaterials and Functional Composites with Their Participation] (Kyiv: Interservice: 2019), p. 364 (in Ukrainian).
3. O. M. Sedov, V. V. Holod, S. M. Makhno, O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. P. Turanska et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**: 1153 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1153>
 4. P. Mierczynski, S. V. Dubkov, S. V. Bulyarskii, A. A. Pavlov, S. N. Skorik, A. Y. Trifonov et al., *J. Mater. Sci. Technol.*, **34**, No. 3: 472 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.01.030>
 5. S. Dubkov, I. Gavrilin, A. Dronov, A. Trifonov, A. Dudin, A. Sirotina et al., *Materials Today-Proc.*, **5**: 15943 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.061>
 6. O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**: 625 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0625>
 7. P. V. Ratnikov and A. P. Silin, *Physics-Uspeski*, **61**, No. 12: 1139 (2018); <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.11.0382318>
 8. P. M. Sokolov, M. A. Zvaigzne, V. A. Krivenkov, A. P. Litvin, A. V. Baranov, A. V. Fedorov et al., *Russ. Chem. Rev.*, **88**: 370 (2019); <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4859>
 9. M. A. Perederiy, Yu. A. Noskova, M. S. Karaseva, and P. N. Konovalov, *Solid Fuel Chem.*, **6**: 36 (2009); <https://doi.org/10.3103/S0361521909060056>
 10. V. G. Nikolayev, S. V. Mikhalovsky, and N. M. Gurina, *Efferent Therapy*, **11**: 3 (2005) (in Russian).
 11. K. Yang, L. Zhu, and B. Xing, *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 1855 (2006); <https://doi.org/10.1021/es052208w>
 12. *Application of Enterosorption in Complex Therapy of Liver Diseases* (accessed 8 November 2020); <https://www.apteka.ua/article/14310>
 13. V. N. Mishchenko, M. T. Kartel, V. A. Lutsenko, A. D. Nikolaichuk, N. V. Kusyak, O. M. Korduban et al., *Surface*, **2**: 276 (2010) (in Ukrainian); <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/39341>
 14. A.-H. Lu, W.-C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bönemann, and F. Schüth, *Chem. Commun.*, **1**: 98 (2005); <https://doi.org/10.1039/B414146F>
 15. E. Kim, K. Lee, Y.-M. Huh, and S. Haam, *J. Mater. Chem. B*, **1**: 729 (2013); <https://doi.org/10.1039/C2TB00294A>
 16. P. P. Gorbyk, N. V. Kusyak, A. L. Petranovskaya, E. I. Oranskaya, N. V. Abramov, and N. M. Opanashchuk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **9**: 176 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.02.176>
 17. Y. Xu, W. E. Heberlein, M. Mahmood, A. I. Orza, A. Karmakar, Th. Mustafa et al., *J. Mater. Chem.*, **22**: 20128 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2JM32792A>
 18. M. Zhu, C. Wang, D. Menga, and G. Diao, *J. Mater. Chem. A*, **1**: 2018 (2013); <https://doi.org/10.1039/C2TA00669C>
 19. L. Wan, D. Yan, X. Xu, J. Li, T. Lu, Y. Gao et al., *J. Mater. Chem. A*, **6**: 24940 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8TA06482B>
 20. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 2: 323 (2013).

21. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, A. L. Petranovska, M. V. Abramov, D. G. Usov, and L. P. Storozhuk, *Chemical Construction of Polyfunctional Nanocomposites and Nanorobots for Medico-Biological Applications, Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Netherlands: Springer: 2009), pp. 63–78; https://doi.org/10.1007/978-90-481-2309-4_6
22. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Magneto-sensitive Nanocomposites with Functions of Medicobiological Nanorobots: Synthesis and Properties, Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications*. (Eds. D. P. Adorno and S. Pokutnyi) (New York: Nova Science Publishers: 2014), pp. 161–198.
23. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, Ie. V. Pylypchuk, *Magneto-sensitive Nanocomposites with Hierarchical Nanoarchitecture as Biomedical Nanorobots: Synthesis, Properties, and Application, Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Amsterdam: Elsevier: 2016), pp. 289–334.
24. M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak et al., *Horiz. in World Phys.*, **293**: 1 (2017).
25. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**: 423 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>
26. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**: 1283 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>
27. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**: 275 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9>
28. M. V. Abramov, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, A. P. Kusyak, N. M. Opanashchuk, S. P. Turanska et al., *Funct. Mater.*, **27**, No. 2: 283 (2020); <https://doi.org/10.15407/fm27.02.283>
29. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016); <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0196-z>
30. P. P. Gorbyk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **11**, No. 1: 128 (2020); <https://doi.org/10.15407/hftp11.01.128>
31. R. Zhang and H. Olin, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**: 1247 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.03.016>
32. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 3: 505 (2020) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.505>
33. T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, and N. Hayashi, *Bioresource Technol.*, **58**: 197 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00099-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00099-5)
34. G.-Y. Mao, W.-J. Yang, F.-X. Bu, D.-M. Jiang, Z.-J. Zhao, Q.-H. Zhang et al., *J. Mater. Chem. B*, **2**: 4481 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4TB00394B>
35. L. Qu, T. Han, Z. Luo, C. Liu, Y. Mei, and T. Zhu, *J. Phys. Chem. Solids*, **78**: 20 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.10.019>
36. T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, and N. Hayashi, *Bioresource*

- Technol.*, **58**, No. 2: 197 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00099-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00099-5)
37. S. Liang, K. Chen, J. Han, and B. Wu, *Mater. Sci. Eng.*, **562**: 12022 (2019); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/562/1/012022>
 38. P. Wang, M. Gao, H. Pan, J. Zhang, C. Liang, J. Wang et al., *J. Power Sources.*, **239**: 466 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.073>
 39. P. Selwood, *Magnetochemistry Access mode: by Subscription* (accessed 08 November 2020); <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=213957>
 40. A. L. Petranovska, D. G. Usov, M. V. Abramov, Yu. O. Demchenko, and O. M. Corduban, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **13**: 310 (2007); <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/146644>
 41. T. Kulik, B. Palianytsia, and M. Larsson, *Catalysts*, **10**, No. 2: 1 (2020); <https://doi.org/10.3390/catal10020179>
 42. K. Kulyk, B. Palianytsia, J. D. Alexander, L. Azizova, M. Borysenko, M. Kartel et al., *Chem. Phys. Chem.*, **18**, No. 14: 1943 (2017); <https://doi.org/10.1002/cphc.201601370>
 43. S. Nanda, P. Mohanty, J. A. Kozinski, and A. K. Dalai, *Energy Environ. Res.*, **4**, No. 3: 21 (2014); <https://doi.org/10.5539/eer.v4n3p21>
 44. T. Kulyk, *Polym. J.*, **40**: 166 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/polymerj.40.03.166>
 45. L. S. Semko, P. P. Gorbyk, L. P. Storozhuk, A. M. Korduban, and L. S. Dzyubenko, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **13**: 370 (2007).
 46. A. M. Abyzov, *New Refractories*, **1**: 16 (2019); <http://dx.doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23>
 47. *Alumina and Its Modifications* (accessed 11 November 2020); <https://liv-unikon.com.ua/ru/glynozemyego-modyfikatsyy.html>
 48. J. P. Simonin and J. Boute, *Rev. Mex. Ing. Quim.*, **15**, No. 1: 161 (2016).
 49. Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, and G. McKay, *Separ. Purif. Method*, **29**, No. 2: 189 (2000); <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
 50. S. Douven, C. A. Paez, and C. J. Gommers, *J. Colloid. Interface Sci.*, **448**: 437 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Vj, 81.16.Dn, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.64.M-, 87.85.Rs

Synthesis and Structural Properties of (PS–PC/Co₂O₃–SiC) Nanocomposites for Antibacterial Applications

Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee

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

The present work aims to fabricate the polystyrene (PS)–polycarbonate (PC)/cobalt (II) oxide nanoparticles (Co₂O₃ NPs)–silicon carbide nanoparticles (SiC NPs) nanocomposites' films to use in different antibacterial applications. The structural properties and antibacterial activity of (PS–PC/Co₂O₃–SiC) nanocomposites are studied. The structural properties include data of field emission scanning electron microscopy (FE–SEM) and optical microscopy (OM). The field emission scanning electron microscopy (FE–SEM) and optical microscopy (OM) confirm that the (Co₂O₃/SiC) NPs are distributed uniformly throughout the PS/PC blend. The results of antibacterial testing show that the diameter of inhibition zone increases with an increase in the (Co₂O₃/SiC) NPs' content. The diameters of inhibition zones for the gram-negative bacteria (*Salmonella*) are bigger than the diameters of the inhibition zones for the gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*). The final results indicate that the (PS–PC/Co₂O₃–SiC) nanocomposites' films have good antibacterial activity.

Цю роботу спрямовано на виготовлення нанокompозитних плівок з полістиролу (ПС)–полікарбонату (ПК)/наночастинок оксиду Кобальту (II) (Co₂O₃ НЧ)–наночастинок карбїду Силіцію (SiC НЧ) для використання в різних антибактеріальних застосуваннях. Вивчено структурні властивості й антибактеріальну активність нанокompозитів (ПС–ПК/Co₂O₃–SiC). До структурних властивостей відносяться дані польової емісійної сканувальної електронної мікроскопії (ПЕ–СЕМ) і оптичної мікроскопії (ОМ). Польова емісійна сканувальна електронна мікроскопія (ПЕ–СЕМ) і оптична мікроскопія (ОМ) підтверджують, що НЧ (Co₂O₃/SiC) розподілені рівномірно по всій суміші ПС/ПК. Результати антибактеріального тестування показують, що діаметр зони інгібування збільшується зі збільшенням вмісту НЧ (Co₂O₃/SiC). Діаметри зон інгібування грамнегативних бактерій (*сальмонели*) більші, ніж діаметри зон інгібування грампозитивних бактерій (золотистого стафілокока). Остаточні результати

тати показують, що плівки нанокompозитів (ПС–ПК/Co₂O₃–SiC) мають хорошу антибактеріальну активність.

Key words: silicon carbide, cobalt oxide, polystyrene–polycarbonate nanocomposites, antibacterial agent.

Ключові слова: карбід Силіцію, оксид Кобальту, нанокompозити полістирол–полікарбонат, антибактеріальний засіб.

(Received 25 June, 2022)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology is an important part of modern research, especially, when it comes to both making nanoparticles with different shapes, sizes, and chemical makeups and finding ways to use them to help people. The technology can be used in many different areas, especially in the medical, chemical, and physical industries. The catalytic activity and other properties of the nanocomposites, such as their ability to kill bacteria, are related to the nanocomposites. Nanocomposites are interesting because of their unique magnetic, electrical, optical, catalytic, and antimicrobial properties, as well as the way they are made and used. Nanocomposites can be made in many ways, including chemical, physical, biological, *etc.* Nanomaterials' unique and customizable features have fascinated researchers throughout the globe, and their potential is being studied in disciplines such as medical treatments and diagnostics, drug transport, antibacterial nanomedicine, photocatalysis, catalysis and energy generation [1–3].

Therefore, fabrication of nanocomposites containing two or more different nanoscale materials for many potential applications such as electronics, photonics, catalysis and biomedicine has gained tremendous interest as advanced nanomaterials due to their unique multifunctional nanoassembled systems, which exhibit simultaneously novel and enhanced properties. Researchers are now focusing on multifunctional nanocomposite particles containing, at least, one magnetic component, which may be used to create fascinating semi-conducting, plasmon, and magneto-optical features, when they are combined with magnetic nanoparticles (NPs) and metal nanomaterials [4].

Polystyrene (PS) is a transparent glass-like substance, which does not dissolve in acids, bases, or alcohol, but dissolve in aromatic hydrocarbons, benzene, and esters. Its melting point is of 239°C, density is of 1.05 g/cm³, the glass transition temperature is of 100°C, and it is randomly crystallized [5]. Polystyrene (PS) is a clear, colourless, and bright thermoplastic polymer that is both useful and inexpensive. It is also had a low dielectric loss, a strong heat resistance, and it has light-

weight. Because of its unique qualities, it is frequently employed as a transparent food packaging material, an electric cover, an insulator, a lamp cover, a filter, and a breathable thermal comfort textile. Because of its brittleness and weak mechanical characteristics, polystyrene has a restricted range of uses. Because of this, a variety of enhancements have been made to PS materials, including the incorporation of additional polymers and the development of a new manufacturing technique for PS materials that generates ones with superior mechanical and chemical capabilities [6].

Polycarbonate (PC) is a major engineering plastic because of its exceptional chemical and physical qualities, including outstanding heat stability and ductility, superb transparency, and high mechanical strength. It has been widely used in electrical and electronic products and automobiles as a result of this fact. Therefore, there is an oversupply of polycarbonate wastes, which is need to be disposed due to their widespread use. More research into ecologically acceptable and cost-effective methods for properly discarding polycarbonate trash is, therefore, still required [7]. Cobalt oxide (Co₂O₃) is one of the transition metal oxides in the form of a black powder having antibacterial and magnetic characteristics. The magnetic nanoparticles are independent particles with a maximum diameter of 100 nm, which exhibit magnetic characteristics. Because of its three semi-stable phases, cobalt is one of the most significant magnetic metals. For example, sensors, magnetic materials, electrochemical systems, smart absorbers, catalysts, and medical devices are all examples of applications for cobalt (II) oxide nanoparticles based on their unique features. Considering the variety of applications for Co₂O₃ NPs, optimizing their manufacture is essential. Controlling the effective parameters in the synthesis process may enhance nanoparticle structure, size, morphology, and surface characteristics [8].

Silicon carbide (SiC) is very resistant to wear and has good mechanical properties as well. SiC particles in the reinforced particulate can act like a cutting edge during machining and as abrasion at the tool-workpiece interface. It also affects the mechanical properties of the composites, such as their tensile strength and hardness [9]. Silicon carbide may present a biosafe path to protect restorative surfaces from bacterial adhesion and degradation without compromising the bulk properties of traditional dental-materials technology [10]. In this point, antimicrobial susceptibility testing using agar disk-diffusion, which was first devised in 1940 [11], is standard procedure in many clinical microbiology labs. Disk-diffusion assay, on the other hand, has many benefits over other techniques, including simplicity, cheap cost, and the capacity to test a large variety of bacteria and antimicrobial drugs, and the ease, with which the data may be interpreted. Patients with bacterial infections bene-

fit greatly from antibiotics depending on the causative agent antibiogram, as established in multiple studies [12]. They all kill bacteria through different mechanisms: (i) metal ion selectivity (replacing original metals, which causes cellular dysfunction); (ii) metal reduction potential (generating or catalysing the formation of reactive oxygen species (ROS), which damage cellular proteins, lipids, and DNA); and (iii) direct nanoparticle (NP) interaction with bacterial surfaces, which can block membrane transport channels and disrupt electrochemical gradients [13]. The aim of current work is fabrication of PS-PC/Co₂O₃-SiC nanocomposites and studying their structural and antibacterial properties to use as coating materials for antibacterial applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The materials used in the present work are polystyrene and polycarbonate as matrix, while cobalt (II) oxide nanoparticles and silicon carbide nanoparticles are used as additives. The nanocomposites' films are prepared by mixing of 1 gm of 50% polystyrene (PS) and 50% polycarbonate (PC) in 50 ml of chloroform and, then, doped with various content of cobalt (II) oxide nanoparticles (Co₂O₃ NPs) (purity of 99.7% with diameter of 50 nm) and silicon carbide nanoparticles (SiC NPs) (purity of 99% with diameter of 80 nm) with concentrations of 1.3%, 2.6%, 3.9% and 5.2%. The casting method is used to fabricate the (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites. The structural characteristics of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites' films were tested by the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and optical microscopy (OM). The (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites were employed as antibacterial agents. The antibacterial agent was determined using a disc-diffusion method. The following equation was used to determine the overlapping respiratory inhibition ratios of bacteria, when the diameters of bacterial inhibition for the sample that killed the most bacteria were compared to the sample that did not kill the bacteria [14]:

$$R_D [\%] = \frac{D_{inhibition} - D_{non-inhibition}}{D_{inhibition}} \cdot 100 [\%], \quad (1)$$

where R_D [%] represents the percentage increase in the diameter of the inhibition zone of the bacterial respiratory overexpression inhibition zone after the addition of the nanocomposite; $D_{inhibition}$ represents the diameter of the inhibition zone of the sample, where bacteria were killed (the maximum inhibitory concentration), and the diameter of the inhibition zones of the sample, where no bacteria were killed (minimum inhibitory concentration), is represented by

*D*_{non-inhibition}

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents the geometric structures of the (PS/PC) blends (100 atoms), while the optimized structures of the (PS-C/Co₂O₃-SiC) nanocomposites (58 atoms) are shown in Fig. 2.

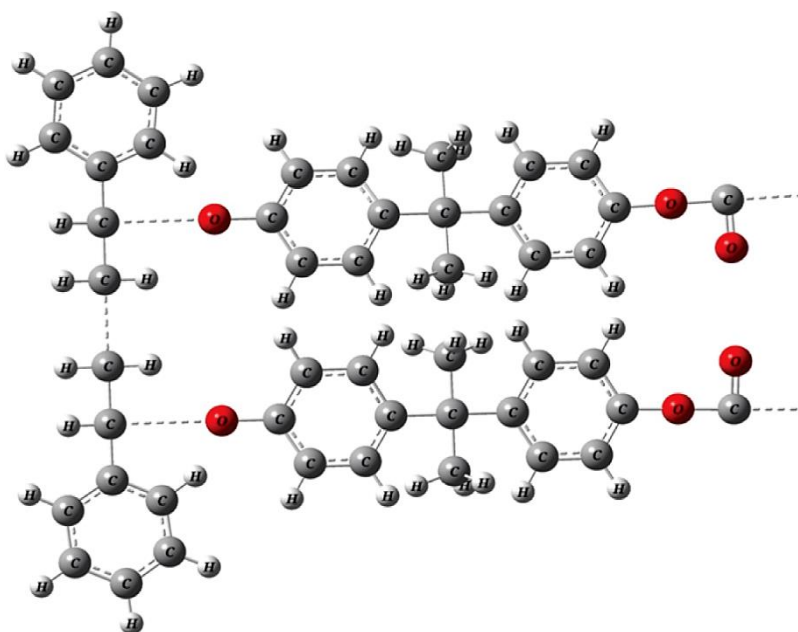


Fig. 1. Optimization of the geometries of (PS-PC) blends (100 atoms).

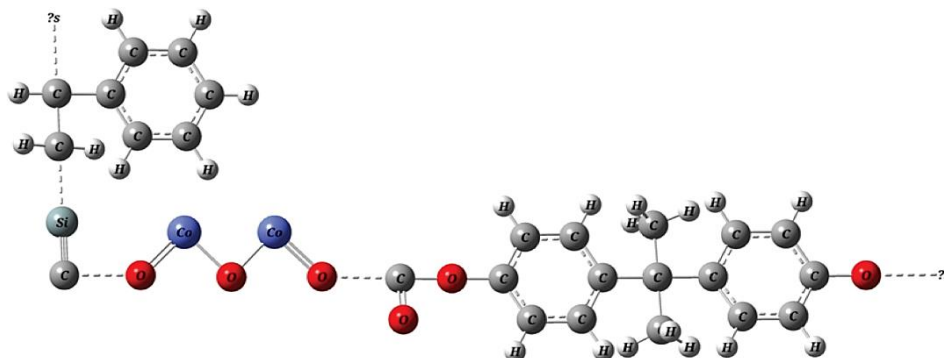


Fig. 2. The optimized structures of the (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites (58 atoms).

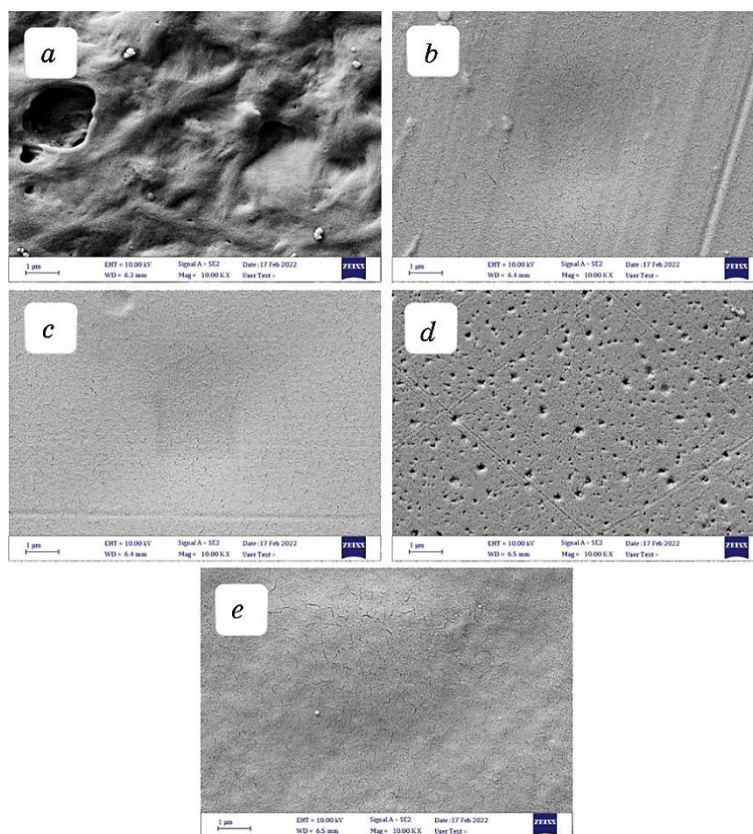


Fig. 3. FE-SEM micrographs of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites: (a) for pure one; (b) with 1.3 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs; (c) with 2.6 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs; (d) with 3.9 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs; (e) with 5.2 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs.

Figures 3 and 4 show the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and photomicrograph images (OM) of (PS/PC) blend with varying concentrations of (Co₂O₃/SiC) nanoparticles. From these figures, clusters of nanoparticles are formed at lower concentrations. With an increase in the nanoparticles' content in the matrix, a network is formed [15–20]. The surface morphology of the (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites has changed significantly as a result of the nanoparticles' addition. The images show that the grains grow as the nanoparticles' fraction rises. There are several randomly distributed aggregates or particles on the upper surface of films made of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites. Grain distribution on the films' surfaces is uniformly dense. In (PS/PC) composite films, nanoparticles tend to form well-distributed aggregates.

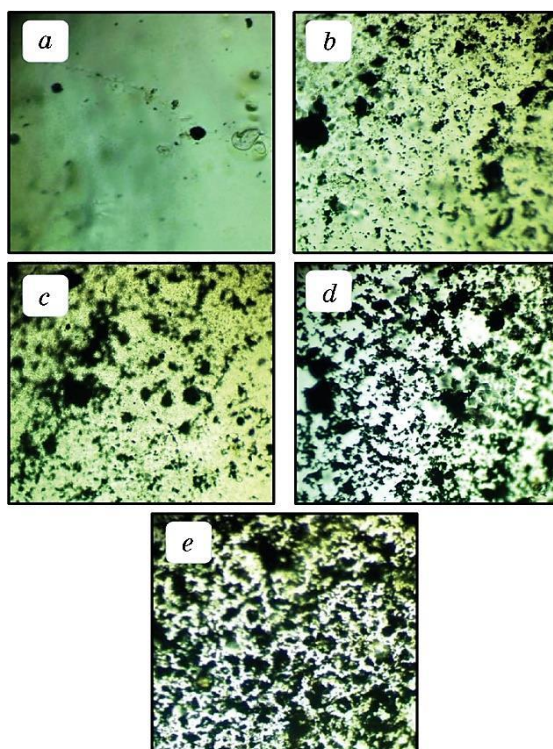


Fig. 4. Photomicrographs ($\times 10$) for (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites: (a) for pure one; (b) with 1.3 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs; (c) with 2.6 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs; (d) with 3.9 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs; (e) with 5.2 wt.% (Co₂O₃/SiC) NPs.

An antibacterial activity test is a very common and important microbiological test standard, by which we can determine the effectiveness of any antimicrobial substance.

This work represents the data of testing of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites for antibacterial activity with varying concentrations of nanoparticles (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 using the agar diffusion method, and they are calculated by using relation (1) as of about 51.7% and 59.3%, respectively, when the Co₂O₃/SiC NPs content is of 5.2 wt.%.

Figure 5 shows that the gram-negative (*Salmonella*) inhibited NPs' films more effectively than the gram-positive (*Staphylococcus aureus*). Inhibition zone diameter increases with increasing Co₂O₃/SiC NPs' content. Nanocomposites' ability to inhibit microorganisms is seen in Table.

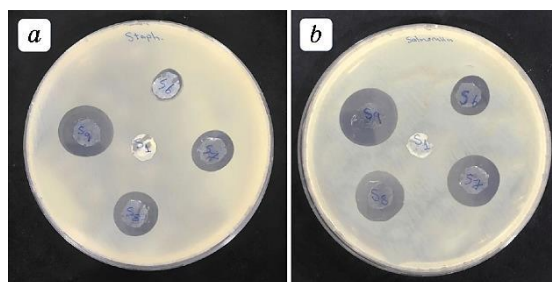


Fig. 5. Antibacterial activity of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites: (a) images for inhibition zone of gram-positive bacteria; (b) images for inhibition zone of gram-negative bacteria against *Staphylococcus aureus* and *Salmonella*.

TABLE. The values of inhibition zone diameters of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites.

Content of (Co ₂ O ₃ , SiC) NPs, wt. %	Inhibitions zone diameter	
	Gram-positive (<i>Staphylococcus aureus</i>)	Gram-negative (<i>Salmonella</i>)
0	0	0
1.3	15	21
2.6	22	28
3.9	25	29
5.2	30	33

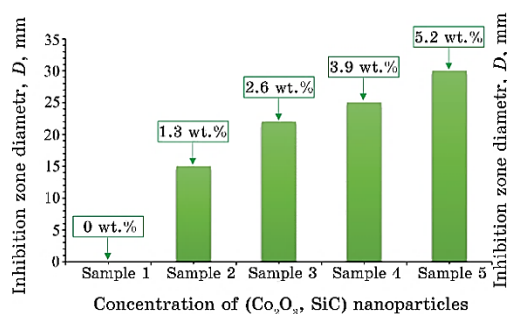


Fig. 6. Inhibition zone diameter of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites for gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) with concentrations of 1.3 wt.%, 2.6 wt.%, 3.9 wt.%, 5.2 wt.%.

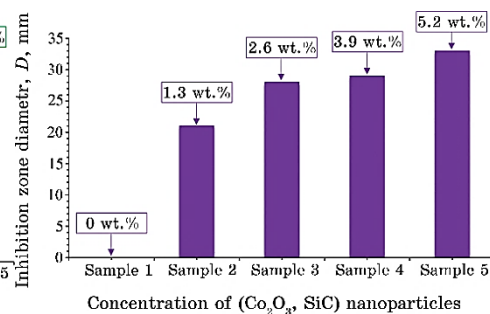


Fig. 7. Inhibition zone diameter of (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites for gram-negative bacteria (*Salmonella*) with concentrations of 1.3 wt.%, 2.6 wt.%, 3.9 wt.%, 5.2 wt.%.

As demonstrated in Figures 6 and 7, increasing the concentration of nanoparticles resulted in an increase in inhibition. Antibacterial effect has been connected with the suppression of reactive oxygen species (ROS) because of their capacity to destroy bacterial cell membranes, as well as their impact on ROS levels and which cells and proteins may be harmed by activating death receptors [21–25].

4. CONCLUSIONS

This study includes enhancing the structural properties and antibacterial activity of the (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites' films. The (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites were analysed using field emission scanning electron microscopy and optical microscopy. The antibacterial activity of the nanocomposites' films was tested by the disc-diffusion method. It was found that the (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites exhibit excellent antibacterial activity against both *Staphylococcus aureus* and *Salmonella*. The results of antibacterial activity showed that the diameter of inhibition for gram-negative bacteria (*Salmonella*) was larger than the diameter of inhibition for gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*). Finally, the (PS-PC/Co₂O₃-SiC) nanocomposites may be useful in biotechnology and medical engineering fields.

REFERENCES

1. N. P. Anh, D. H. Linh, H. T. Cuong, N. T. Van, N. M. Trung, P. N. Vi, H. X. Thuong, N. V. Minh, and N. Tri, *Int. J. Pharm. Phytopharmacological Res.*, **10**, No. 2: 88 (2020); <https://doi.org/10.36103/ijas.v53i2.1555>
2. R. Mahendran, D. Sridharan, K. Santhakumar, T. A. Selvakumar, P. Rajasekar, and J. H. Jang, *Indian J. Mater. Sci.*, **2016**, No. 6: 1 (2016); <https://doi.org/10.1155/2016/4169409>
3. R. M. Tripathi, R. N. Pudake, B. R. Shrivastav, and A. Shrivastav, *Adv. Nat. Sci.-Nanosci.*, **9**, No. 2: 025020 (2018); <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aac4ec>
4. A. Amarjargal, L. D. Tijing, I. T. Im, and C. S. Kim, *Chem. Eng. J.*, **226**: 243 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.054>
5. A. Hashim and B. Abbas, *Res. J. Agric. Biol. Sci.*, **14**, No. 3: 6 (2019); <https://doi.org/10.22587/rjabs.2019.14.3.2>
6. M. Mostafa, N. G. Kandile, M. K. Mahmoud, and H. M. Ibrahim, *Heliyon*, **8**, No. 1: e08772 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08772>
7. J. Wang, J. Jiang, X. Wang, R. Wang, K. Wang, S. Pang, Z. Zhong, Y. Sun, R. Ruan, and A. J. Ragauskas, *J. Hazard. Mater.*, **386**: 121970 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121970>
8. H. Moradpoor, M. Safaei, F. Rezaei, A. Golshah, L. Jamshidy, R. Hatam, and R. S. Abdullah, *Open Access Maced. J. Med. Sci.*, **7**, No. 17: 2757 (2019); <https://doi.org/10.3889/oamjms.2019.747>

9. H. S. Suhail and B. H. Rabee, *AIP Conf. Proc.*, **2213**, Iss. 1: 020136 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0000093>
10. S. E. Afonso Camargo, A. S. Mohiuddeen, C. Fares, J. L. Partain, P. H. Carey IV, F. Ren, S. Hsu, A. E. Clark, and J. F. Esquivel-Upshaw, *J. Funct. Biomater.*, **11**, No. 2: 33 (2020); <https://doi.org/10.3390/jfb11020033>
11. N. G. Heatley, *Biochem. J.*, **38**, No. 1: 61 (1944); <https://doi.org/10.1042/bj0380061>
12. M. Balouiri, M. Sadiki, and S. K. Ibsouda, *J. Pharm. Anal.*, **6**, No. 2: 71 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>
13. V. N. Popok, C. M. Jeppesen, P. Fojan, A. Kuzminova, J. Hanuš, and O. Kylián, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**, No. 1: 861 (2018); <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.80>
14. G. Tong, M. Yulong, G. Peng, and X. Zirong, *Vet. Microbiol.*, **105**: 113 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.vetmic.2004.11.003>
15. 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)
16. 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)
17. B. Hussien, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Social Sciences*, **32**, No. 2: 225 (2012).
18. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
19. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
20. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
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>
24. 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)
25. 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)

PACS numbers: 81.07.Nb, 81.16.Fg, 87.19.xb, 87.64.Cc, 87.64.kj, 87.64.km, 87.85.Rs

Synthesis and Characterization of Two Ligand Polydentals and Their Complexes with Cobalt(II) and Copper(II) Derived from Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide and Studying the Biological Activity of Complexes

Enas Yousef¹, Wardeh Khalil^{1,2}, Abd Alhadi Dallh¹, and Joumaa Merza¹

¹*Faculty of Sciences,
Department of Chemistry,
AlBaath University,
Homs, Syria*

²*Faculty of Medicine,
The Private Al-Andalus University,
AL Kadmous, Tartus, Syria*

Two tridentate-type Schiff-bases' ligands: 2,6-bis[(salicylidene) hydrazinocarbonyl] pyridine (*L*) and 2,6-bis[(3-methoxysalicylidene) hydrazinocarbonyl] pyridine (*L'*) are synthesized from the reaction of pyridine-2,6-dicarbohydrazide with salicylaldehyde and 3-methoxy salicylaldehyde. The co-ordination behaviour of the (*L*) and (*L'*) towards Cu(II) and Co(II) ions is investigated. The reaction of the Schiff-base ligands (*L*) and (*L'*) with cobalt(II) and copper(II) ions in 1:3 molar ratio affords polynuclear metal complexes. The shifts of the some IR-bands' spectra of synthesized complex in the selected vibrational bands in FT-IR indicate that Schiff bases behave as trilydentate ligands and co-ordinate to metal ions from phenolic oxygen atoms, amide and azomethine nitrogen atoms. The structure of the metal complexes exhibits octahedral arrangements. The antibacterial activity of the ligand (*L*) and its metal complexes against two bacterial species is studied. The Co(II) complex indicates a good inhibition activity. The structures of the ligands are elucidated by FT-IR, ¹H-NMR, and UV-Vis electronic spectra. The characterization and structure elucidation of the complexes are achieved by FT-IR, UV-Vis electronic spectra.

Два Шиффових ліганди тризубного типу: 2,6-біс[(саліциліден) гідразінокарбоніл] піридин (*L*) і 2,6-біс[(3-метоксисаліциліден) гідразінокарбоніл] піридин (*L'*) синтезуються в результаті реакції піридин-2,6-дикарбогідразиду з саліциловим альдегідом і 3-метоксисаліциловим альдегідом. Досліджено координаційну поведінку йонів (*L*) і (*L'*) щодо йонів Cu(II) та Co(II). Реакція Шиффових лігандів (*L*) і (*L'*) з йонами

Кобальту(II) та Купруму(II) в молярному співвідношенні 1:3 створює комплекси поліядрових металів. Зсуви спектрів синтезованого комплексу деяких ІЧ-діапазонів у вибраних коливних смугах у Фур'є-перетворі інфрачервоної спектроскопії вказують на те, що Шиффові основи поводяться як трилідентатні ліганди та координуються на йони металів з атомів фенольного Оксигену, атомів амідного й азометинного Нітрогену. У структурі металевих комплексів проявляються октаедричні розташування. Вивчено антибактеріальну активність ліганду (*L*) та його металевих комплексів щодо двох видів бактерій. Комплекс Со(II) вказує на хорошу гальмівну активність. Структури лігандів з'ясовуються за електронними спектрами Фур'є-перетвору інфрачервоної спектроскопії, ¹Н-ЯМР й у видимій і ультрафіолетовій областях світла. Характеризація та з'ясування структури комплексів досягаються електронними спектрами Фур'є-перетвору інфрачервоної спектроскопії й у видимій і ультрафіолетовій областях світла.

Key words: pyridine-2,6-dicarbohydrazide, Schiff bases, polynuclear complexes, polydentate ligands.

Ключові слова: піридин-2,6-дивуглеводазид, Шиффові основи, поліядрові комплекси, полідентатні ліганди.

(Received 29 August, 2022)

1. INTRODUCTION

Schiff bases are a very important class of organic compounds, because of their ability to form complexes with transition metal ions [1–3] and of their pharmacological properties. It is due to the presence the group imine (or azomethine) (–CH=N–) in its structure, they play an important role in the field of pharmaceuticals field [4–5]. Their complex have a vital role as antibacterial and antifungal [6, 7] and antitumor [8]. The pharmacological use of azo compounds originates from the discovery of the antibacterial action of prontosil on streptococcal infection [9]. Furthermore, azo compounds were reported to show a variety of biological activities including antibacterial [10], antifungal [11], pesticidal [12], antiviral [13] and anti-inflammatory [14] activities. On other side, azo compounds are highly important, well known, and widely used in the textile, paper, and colouring agents for foods, cosmetics, dyes and plastics industries. They play an important role in emerging technologies application like liquid crystals, organic photoconductors and non-linear optics [15]. The goal of this research is to synthesize new Schiff bases and mineral complexes to obtain new compounds of industrial importance. In the recent years, multifunctional dihydrazones containing amide, azomethine and phenolic functions in duplicate have attracted a lot of attention, mainly due to their potentiality to yield

homo- and heteropolynuclear complexes. The polynuclear complexes are of interest in the areas such as multimetallic, enzymes, and homogeneous and heterogeneous catalysis [16].

The ligating diversity of such ligands has prompted us to design and synthesize (*L*, *L'*) and to study its chelating behaviour towards different transition metal ions such as cobalt(II) and copper(II).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Apparatus and Chemicals

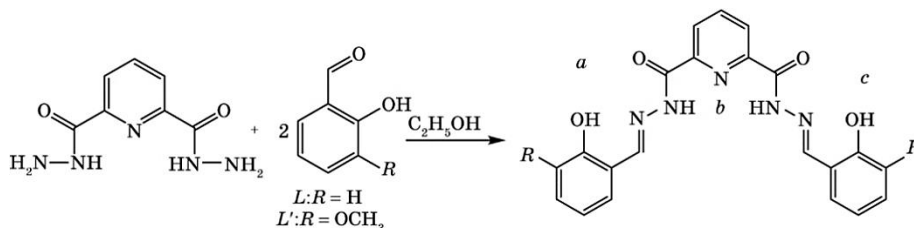
(pyridine-2,6-dicarbohydrazide by Sigma-Aldrich), (3-methoxy salicylaldehyde by Sigma-Aldrich), (salicylaldehyde by MERCK), cobalt(II)-chloride 6-hydrate 97% (by SCP), copper(II)-chloride 97% (by BDH), absolute ethanol (by CHEMLAB), absolute methanol (by CHEMLAB).

UV/Vis spectroscopy (model: HITACHI U-1900), spectrum NMR proton device 400 MHz model Bruker by Switzerland company, optical absorption spectrum infrared device model FT-IR-4100 from the Japanese company Jasco, rotary evaporator 4.91 model from the German company Normschiff, thin layer chromatographic of aluminium coated by Silica Gel 60F254 measuring 20×20 from the German company Merck.

2.2. Experimental Procedure

2.2.1. Synthesis of the Ligand (*L*) and (*L'*)

The *L* and *L'* ligands were synthesized by adding pyridine-2,6-dicarbohydrazide (0.6 g, 3 mmol) in absolute ethanol (20 ml), a solution of salicylaldehyde (0.6 ml, 6 mmol) or 3-methoxy salicylaldehyde (0.9 g, 6 mmol) in the same solvent (20 ml) was added, and refluxed for 7 h. The precipitated (*L*) and (*L'*) were filtered, washed with hot water followed by hot ethanol, air dried and recrystallized from 2-ethoxyethanol. Ligands as cream and yellow crystals was obtained with a yield of (70%) and (72%), respectively.



Scheme 1. Synthetic route for *L* and *L'*.

2.2.2. Synthesis of Metal Complexes

Ligands *L* (0.040 g, 1 mmol) or *L'* (0.046 g, 1 mmol) were boiled under reflux with sodium hydroxide (0.080 g, 2 mmol) in 75% aqueous ethanol (10 ml) for 30 min. The metal (II) chloride (Co and Cu) (3 mmol) dissolved in ethanol (10 ml) was added and the mixture was refluxed further for 7–8 h. The precipitate obtained was filtered, washed with distilled water and dried in air.

2.3.3. Evaluation the Antibacterial Activity of Complexes

Two Petri plates were prepared using (agar medium 11), the first plate cultured with the gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and the second plate cultured with gram-negative bacteria (*Escherichia coli*). Six samples were prepared in each plate.

The first is the complex $[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]:[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]$ with a concentration of (50 µg/ml) using dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent. The second is the complex $[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]:[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]$ at a concentration of (100 µg/ml) in (DMSO) as a solvent. The third sample is the complex $[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]:[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$ at a concentration of (50 µg/ml) in (DMSO). The fourth is the complex $[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]:[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$ at a concentration of (100 µg/ml) in (DMSO). The fifth is the augmentin as a reference using a concentration of (25 µg/ml) in (DMSO). The sixth is the (DMSO). The samples were placed in a pre-prepared Petri plate, and the areas of inhibition were compared with the reference sample.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Ligands and Their Complexes

The Schiff base (*L*) was prepared by the condensation of pyridine-2,6-dicarbohydrazide and salicylaldehyde in their 1:2 molar ratio. The second Schiff base (*L'*) was prepared by the condensation of pyridine-2,6-dicarbohydrazide with 3-methoxy salicylaldehyde in their 1:2 molar ratio. Both ligands were obtained after reflux and then on cooling as cream and yellow precipitates. The properties (colours, yield and the melting points) and their complex are presented in Table 1 and 2.

3.2. Infrared Spectra

The infrared spectra indicate a stretching absorption for $\nu(C=N)$, $\nu(N-H)$ and $\nu(O-H)$. The IR data of the spectra of Schiff base lig-

TABLE 1. Molecular weight and melting point of the ligands.

Compounds	Molecular weight	Colour	Yield, %	M.P., °C
<i>L</i>	403.39	Cream	70	295–297
<i>L'</i>	463.45	Yellow	72	300–302

TABLE 2. Molecular weight and melting point of the different complexes.

Complexes	Molecular weight	Colour	Yield, %	M.P., °C
[<i>LCo</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	773.17	Brown	86	> 300
[<i>LCu</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	787.01	Reddish brown	63	> 300
[<i>L'Co</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	833.22	Brown	72	> 300
[<i>L'Cu</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	847.06	Green	81	> 300

TABLE 3. Characteristic infrared absorption frequencies [cm⁻¹] of the ligand and complexes.

Compounds	$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-H}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=N}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{azine}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{O-H})_{\text{water}}, \text{cm}^{-1}$
<i>L</i>	3371	3274	1696	1613	—	—
[<i>LCo</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	—	—	—	1626	1524	3421
[<i>LCu</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	—	—	—	1617	1533	3423
<i>L'</i>	3454	3240	1672	1609	—	—
[<i>L'Co</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	—	—	—	1624	1530	3418
[<i>L'Cu</i> ₃ (H ₂ O) ₇ Cl ₂]	—	—	—	1615	1542	3434

ands (*L* and *L'*) and their complexes are presented in Table 3.

The IR spectra of the complexes were compared with those of the free ligands in order to determine the coordination sites that may be involved in chelation. In all the complexes, the bands due to $\nu(\text{O-H})$ and $\nu(\text{N-H})$ were absent, indicating the complex formation through phenolic oxygen and amide nitrogen *via* deprotonation [17, 18]. The absence of amide band and presence of a new strong and broad band centred in all the complexes was assigned to the stretching frequency of newly formed C=N–N=C azine moiety indicating the co-ordination of amide oxygen and nitrogen through enolization and deprotonation [19]. The azomethine vibration has shifted to

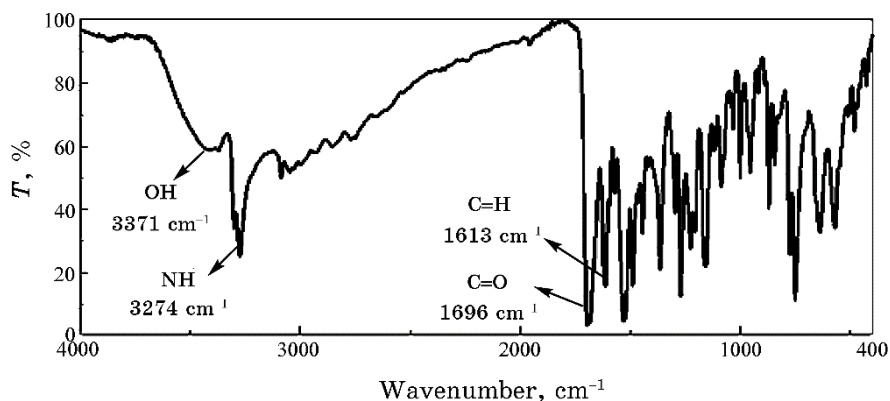


Fig. 1. IR absorption spectra of ligand (*L*).

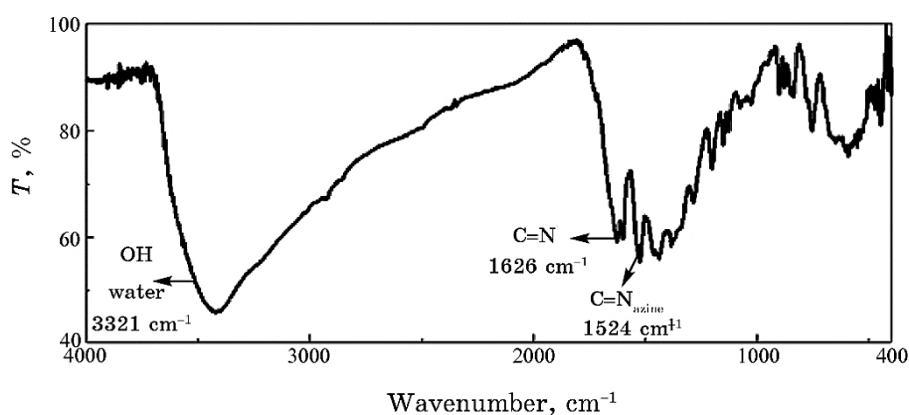


Fig. 2. IR absorption of $[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]$.

higher wave number in all the complexes indicating the co-ordination of azomethine nitrogen to the metal.

3.3. Electronic Spectral (UV) Data

The data of the electronic spectra of the ligand and its complexes are given in Table 4. The spectrum of Schiff base (*L*) presented three bands in the UV interval at 275 nm assigned to ($n \rightarrow \pi^*$), 297 and 335 nm assigned to ($\pi \rightarrow \pi^*$) transitions, respectively.

The electronic spectra of the $[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]$ in DMSO has three bands at 450, 542 and 690 nm. These bands may be assigned to the transitions ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ and ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$, respectively (Fig. 7). The position of these bands suggests an octahedral structure [20].

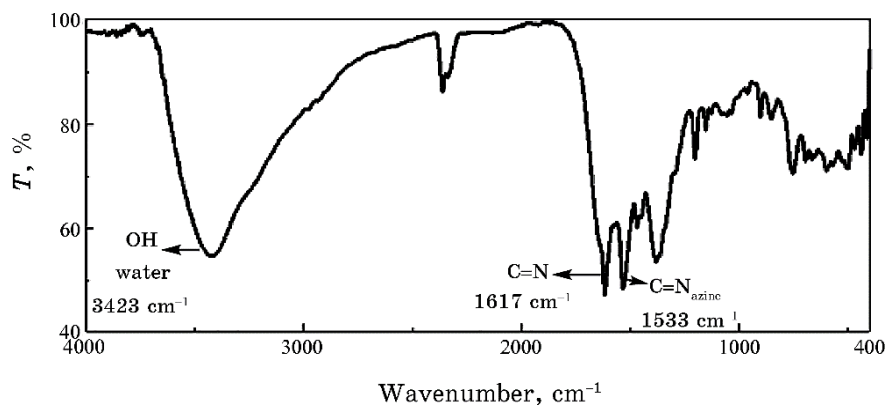


Fig. 3. IR absorption of $[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$.

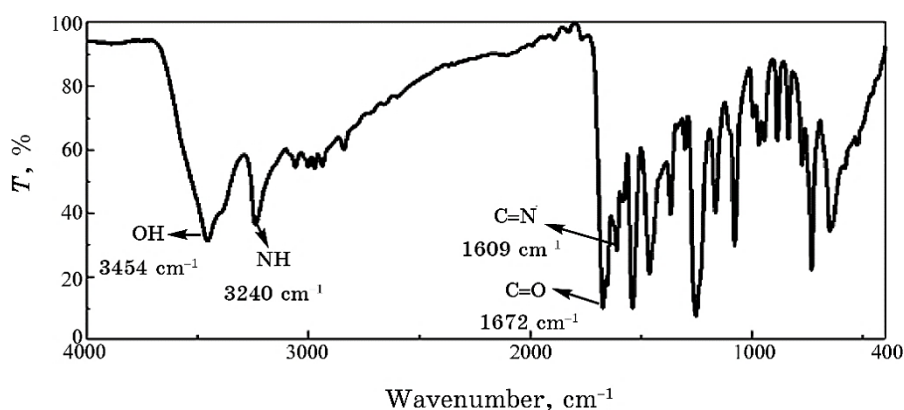
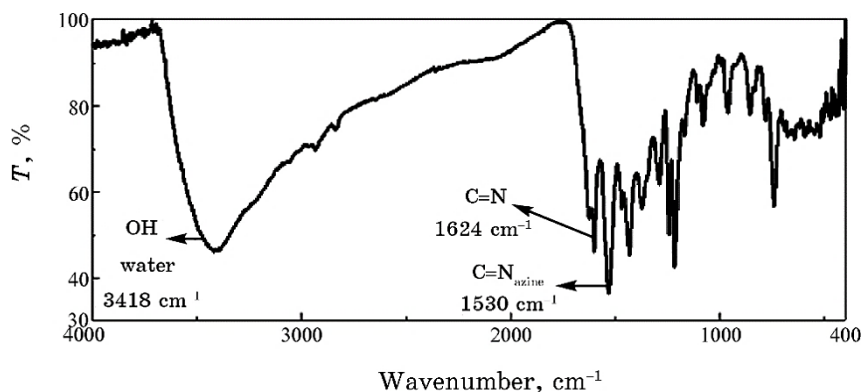
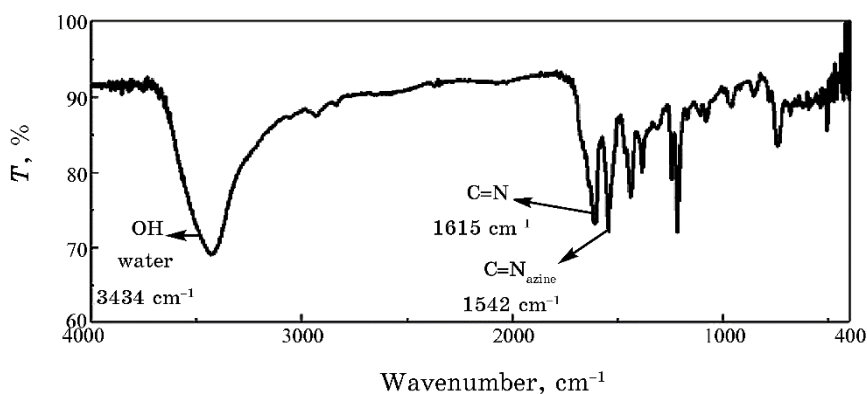


Fig. 4. IR absorption of L' .

The electronic spectra of the $[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$ in DMSO has two band. A band centred at 520 nm, observed as an envelope in copper(II) complex, assigned to the ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ reveals the octahedral geometry and another band at 415 nm was due to charge transfer transition (Fig. 8). The position of this band suggests an octahedral structure [21].

3.4. 1H -NMR Spectroscopic Measurements

1H -NMR spectra of the Schiff base ligand L revealed its formation by the presence of (HC=N) proton signal at ($\delta = 8.96$ ppm) and proton signal for hydroxyl at ($\delta = 11.16$ ppm). The 1H -NMR spectroscopic measurements of L , L' Schiff bases are given in Table 5.

Fig. 5. IR absorption of $[L'Co_3(H_2O)_7Cl_2]$.Fig. 6. IR absorption of $[L'Cu_3(H_2O)_7Cl_2]$.

3.5. Determination of Molar Ratio of ($M:L$) by Furnace

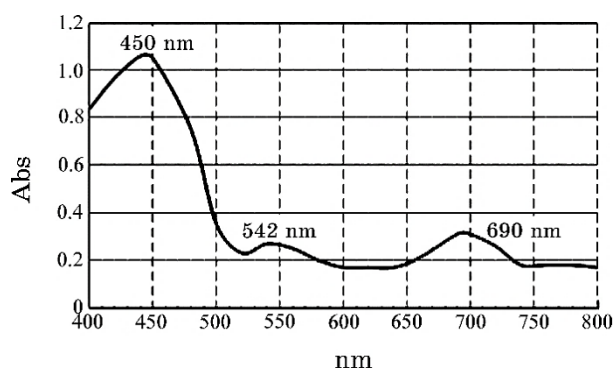
Analyse of metal ions followed dissolution of the solid complex (0.1 gr) in hot concentrated nitric acid, HNO_3 , then, these sample were sintered at $800^\circ C$ for 1.5 h in a furnace (Carbolite Furnace, CWF 1200), and then, cooled at room temperature in desiccators; after that, we notice that the formed compound is CuO (black colour) (0.0289 gr):

$$\left. \begin{array}{l} Cu \leftarrow CuO \\ 63.546 \text{ gr} \quad 79.545 \text{ gr} \\ \text{gr} \quad \quad 0.0289 \text{ gr} \end{array} \right\} X = 0.0231 \text{ gr} .$$

So, the complex contains (0.0231 gr) of copper metal; we suggest structure of this complex and account the amount of copper in it

TABLE 4. Electronic spectral data and geometries of ligand and complexes.

Compounds	Electronic spectra, nm	Assignments	Geometry
<i>L</i>	297, 335 275	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	
$[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]$	450 542 690	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$	Octahedral
$[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$	415 520	$({}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g})$ $({}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g})$	Octahedral
<i>L'</i>	307, 330 295	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	
$[L'Co_3(H_2O)_7Cl_2]$	441 560 680	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$	Octahedral
$[L'Cu_3(H_2O)_7Cl_2]$	435 568	$({}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g})$ $({}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g})$	Octahedral

**Fig. 7.** UV absorption spectra of $[LCo_3(H_2O)_7Cl_2]$.

with the practical value to determine the correct structure.

Copper complex with *L*:

molecular weight 787 gr contain 190.64 gr of copper metal
 weight of disjointed sample 0.1 gr contain *Y* gr of copper metal } \rightarrow
 $\rightarrow Y = 0.0242$ gr.

When we compare between *X*, *Y*, we notice that $X \cong Y$. So, the complex has a polynuclear structure (Fig 11):

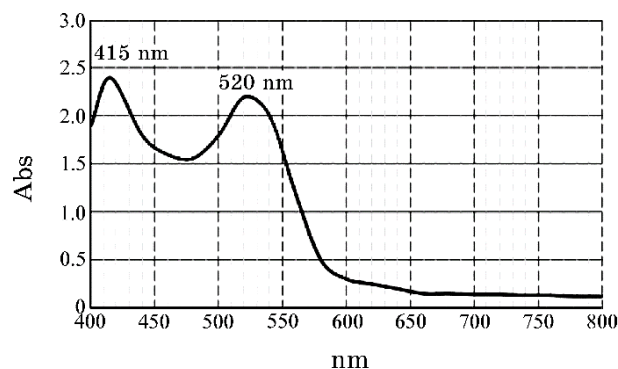


Fig. 8. UV absorption spectra of $[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$.

TABLE 5. The 1H -NMR spectroscopic measurements of L , L' Schiff bases.

Compounds	1H -NMR (δ -ppm)
L	11.16 (<i>s</i> , 2H, OH)
	8.96 (<i>s</i> , 2H, H_4 , H_4')
	12.46 (<i>s</i> , 2H, H_3 , H_3')
	8.23 (<i>t</i> , 1H, $J = 6.7$, H_1)
	8.44 (<i>d</i> , 2H, $J = 7.5$, H_2 , H_2')
	7.64 (<i>d</i> , 2H, $J = 10.0$, H_5 , H_5')
	6.93 (<i>t</i> , 2H, $J = 9.4$, H_2 , H_6 , H_6')
	7.43 (<i>t</i> , 2H, $J = 8.8$, H_7 , H_7')
L'	6.9 (<i>d</i> , 2H, $J = 11.3$, H_8 , H_8')
	12.42 (<i>s</i> , 2H, OH)
	8.87 (<i>s</i> , 2H, H_4 , H_4')
	10.66 (<i>s</i> , 2H, H_3 , H_3')
	8.31 (<i>t</i> , 1H, $J = 9.1$, H_1)
	8.36 (<i>d</i> , 2H, $J = 9.9$, H_2 , H_2')
	7.3 (<i>d</i> , 2H, $J = 5.9$, H_5 , H_5')
	6.8 (<i>t</i> , 2H, $J = 8.2$, H_6 , H_6')
7.14 (<i>t</i> , 2H, $J = 12.1$, H_7 , H_7')	
	3.81 (<i>s</i> , 2H, OCH_3)

$$\text{Yeild} = \frac{X}{Y} = \frac{0.0231}{0.0242} = 95.4\%.$$

Analyse of metal ions followed dissolution of the solid complex (0.1 gr) in hot concentrated nitric acid, HNO_3 , then these sample were sintered at $800^\circ C$ for 1.5 h in a furnace (Carbolite Furnace, CWF 1200) and then cooled at room temperature in desiccators; after that, we notice that the formed compound is CuO (black colour)

(0.0273 gr).

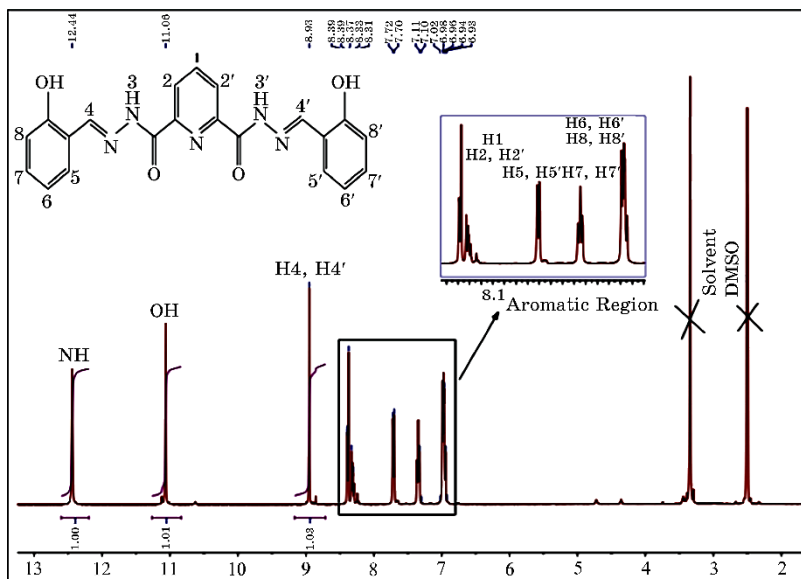


Fig. 9. ¹H-NMR spectrum of *L* (400 MHz, DMSO, $\delta_{TMS} = 0$).

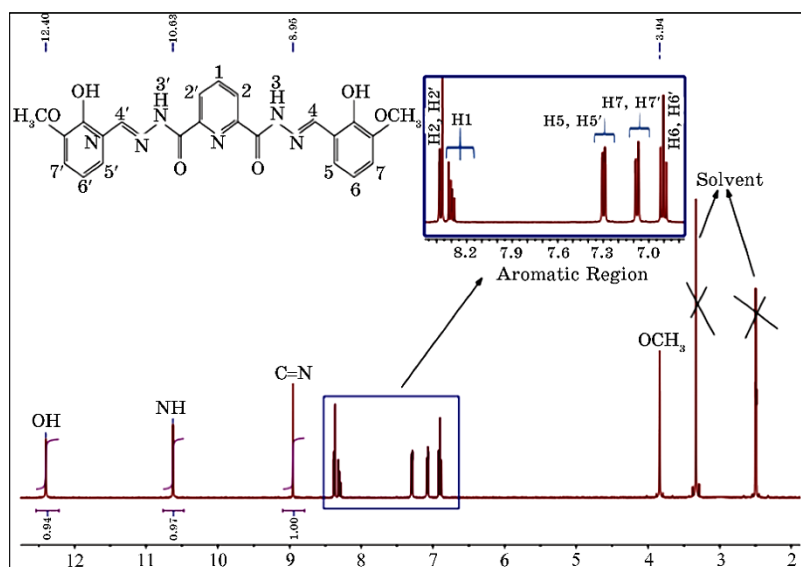


Fig. 10. ¹H-NMR spectrum of *L'* (400 MHz, DMSO, $\delta_{TMS} = 0$).

$$\left. \begin{array}{r} \text{Cu} \leftarrow \text{CuO} \\ 63.546 \text{ gr} \quad 79.545 \text{ gr} \\ \text{gr} \quad \quad 0.0273 \text{ gr} \end{array} \right\} X = 0.0218 \text{ gr} .$$

So, the complex contains (0.0218 gr) of copper metal; we suggest structure of this complex and account the amount of copper in it with the practical value to determine the correct structure.

Copper complex with L' :

$$\left. \begin{array}{l} \text{molecular weight } 847 \text{ gr contain } 190.64 \text{ gr of copper metal} \\ \text{weight of disjointed sample } 0.1 \text{ gr contain } Y \text{ gr of copper metal} \end{array} \right\} \rightarrow$$

$$\rightarrow Y = 0.0225 \text{ gr} .$$

When we compare between X , Y , we notice that $X \cong Y$. So, the complex has a polynuclear structure (Fig. 12):

$$\text{Yeild} = \frac{X}{Y} = \frac{0.0218}{0.0225} = 96.8\% .$$

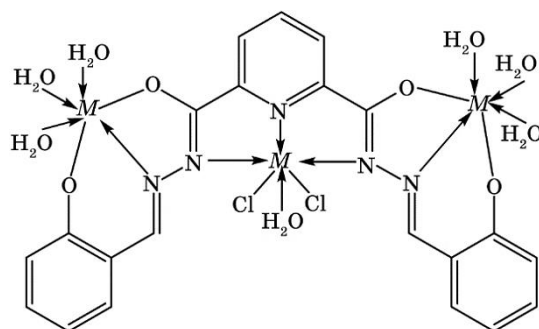


Fig. 11. The proposed structure for the L complexes.

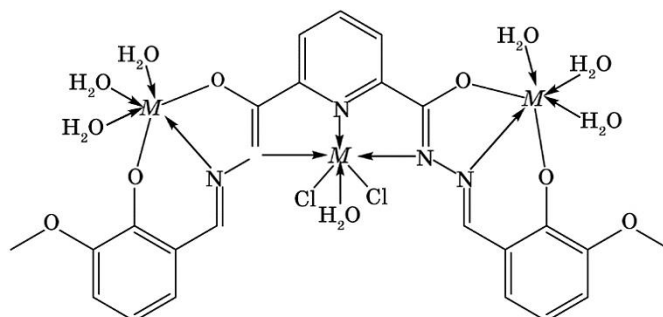


Fig. 12. The proposed structure for the L' complexes.

3.6. Evaluation the Antibacterial Activity of Complexes $[LCO_3(H_2O)_7Cl_2]$ and $[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$

The biological activity of complexes was studied on two strains of bacteria: *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The incubation was for 30 minutes at a temperature of 37°C. Meanwhile, the tablets contain a food medium and sterile. The zone of inhibition is measured with a graduated ruler. The samples (5 and 6) showed a fort activity against the *bacteria* compared to the augmentin.

Figure 13 shows the areas of inhibition. The results are recorded in Table 6.

4. CONCLUSIONS

Two ligands L and L' have been synthesized. The crystal structure of L and L' reveals clearly the presence of donor sites in the trident

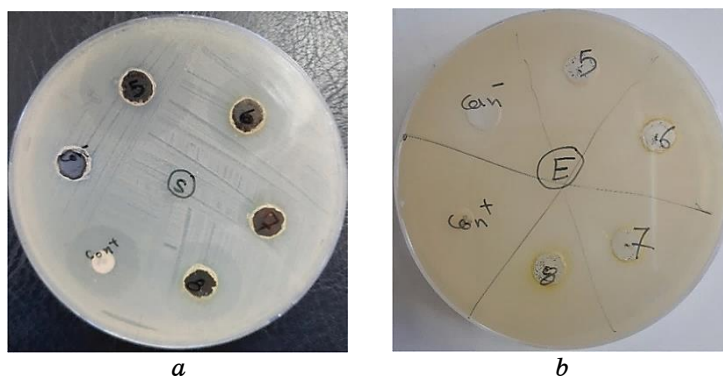


Fig. 13. The zones of inhibition against to the growing of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. in different concentrations.

TABLE 6. The activity of the complexes calculated by measuring diameter of the inhibition zone [mm].

No.	Sample	Concentration	Mean of zone diameter, mm	
			<i>St. aureus</i>	<i>E. coli</i>
5	$[LCO_3(H_2O)_7Cl_2]$	$50 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	26	0
6		$100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	12	0
7	$[LCu_3(H_2O)_7Cl_2]$	$50 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	14	12
8		$100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	23	13
Con ⁺	Augmentin	$25 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	21	21
Con ⁻	DMSO	—	0	0

compartmental mode. Both L and L' act as a nonadentate tri-compartmental ligand by coordinating through hydrazonic carbonyl oxygen, hydrazonic nitrogen and phenolic oxygen [in the two side compartments (a and c)] and through pyridyl nitrogen and two hydrazonic nitrogens [in the central compartment (b)] as shown in the scheme 1.

REFERENCES

1. C. Pichon, P. Dechambenoit, and R. Clérac, *Polyhedron*, **52**: 476 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.08.048>
2. S. M. Abdallah, G. G. Mohamed, M. A. Zayed, and M. S. Abou El-Ela, *Spectrochim. Acta A*, **73**: 833 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.04.005>
3. S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, and A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**: 1693 (2008); <https://doi.org/10.1002/ejic.200701025>
4. M. M. Omar, G. G. Mohamed, and A. M. Hindy, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **86**: 315 (2006); <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7095-3>
5. K. P. Balasubramanian, K. Parameswari, V. Chinnusamy, R. Prabhakaran, and K. Natarajan, *Spectrochimica. Acta. Part A*, **65**: 678 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.12.029>
6. M. S. Karthikeyan, D. J. Prasad, B. Poojary, K. S. Bhat, B. S. Holla, and N. S. Kumari, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**: 7482 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.07.015>
7. K. Singh, M. S. Barwa, and P. Tyagi, *Eur. J. Med. Chem.*, **41**: 147 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>
8. A. Datta, N. K. Karan, S. Mitra, and G. Rosair, *Z. Naturforsch.*, **57b**: 999 (2002).
9. F. A. Carey, *Organic Chemistry* (New York: McGraw-Hill: 2000).
10. P. Pathak, V. S. Jolly, and K. P. Sharma, *Oriental J. Chem.*, **16**: 161 (2000).
11. H. Xu and X. Zeng, *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*, **20**: 4193 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.05.048>
12. S. Samadhiya and A. Halve, *Oriental. J. Chem.*, **17**: 119 (2001).
13. M. Tonelli, I. Vazzana, B. Tasso, V. Boido, F. Sparatore, M. Fermeglia, M. S. Paneni, P. Posocco, S. Pricl, P. Colla, C. Ibba, B. Secci, G. Collu, and R. Loddo, *Bioorg. Med. Chem.*, **17**: 4425 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.05.020>
14. P. Rani, V. K. Srivastava, and A. Kumar, *Eur. J. Med. Chem.*, **39**: 449 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2003.11.002>
15. F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, and C. Len, *Tetrahedron*, **65**: 10105 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.08.063>
16. R. A. Lal, S. Adhikari, A. Kumar, J. Chakraborty, and S. Bhaumik, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32**: 81 (2002); <https://doi.org/10.1081/SIM-120013148>
17. V. B. Rana, S. K. Sahni, and S. K. Sangal, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**: 1498 (1979); [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80223-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80223-7)
18. T. F. Zafiroopoulos, J. C. Plakatouras, and S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **10**: 2405 (1991); [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86202-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86202-6)
19. X. Chen, S. Zhan, C. Hu, Q. Meng, and Y. Liu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,

- Iss. 2: 245 (1997); <https://doi.org/10.1039/a603850f>
20. S. M. Jadhav, V. A. Shelke, S. G. Shankarwar, A. S. Munde, and T. K. Chondhekar, *Journal of Saudi Chemical Society*, **18**: 27 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.05.010>
21. R. Vadavi et al., *Spectrochimia Acta Part A*, **79**: 348 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.011>

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

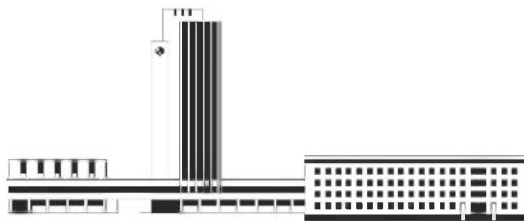
ТОМ 21

випуск 2

(2023)

Підписано до друку **29.06.2023**. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. **21,29**. Обл.-вид. арк. **19,58**.
Наклад **56** прим. Зам. № 2

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Передплатний індекс 94919

ISSN 1816-5230

Інформація про передплату на збірник наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

Редакція щоквартального збірника наукових праць

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;

у «Каталозі видаць України» передплатний індекс: **94919**)

повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).

Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати

у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

код банку 820172

код ЗКПО: 05417331

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

Свідоцтво платника податку № 36283185

ПІН 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

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

ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

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

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна,

04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

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

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

ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

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

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4241221, +380 44 4249042

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

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

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

— 1248 грн.;

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

— 144 US\$;

для іноземних передплатників за кордоном СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40

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

✂

Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві

(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

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

«ПЛАТНИК»:

Підстава: передоплата 100%

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

