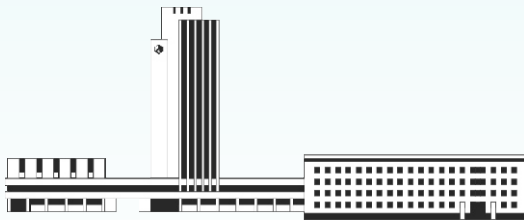


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 21, ВИПУСК 4, 2023



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

<i>В. А. Татаренко</i>	<i>головний редактор,</i> чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>Б. М. Мордюк</i>	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>В. В. Лізунов</i>	<i>відповідальний секретар редколегії,</i> д.ф.-м.н., 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. Карбієвський</i>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>О. А. Кордюк</i>	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський академічний ун-т
<i>С. О. Котречко</i>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>М. П. Куліш</i>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
<i>Б. І. Лев</i>	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
<i>Є. Г. Лен</i>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>Ю. А. Малетин</i>	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
<i>В. Є. Панарін</i>	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>Р. Р. Панчук</i>	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України
<i>В. І. Пехньо</i>	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
<i>О. Д. Позребняк</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 біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
<i>О. А. Пуд</i>	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
<i>Т. М. Радченко</i>	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>П. Є. Стрижак</i>	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
<i>В. Й. Сузаков</i>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
<i>Л. Ф. Суходуб</i>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України
<i>В. М. Уваров</i>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<i>О. М. Файнлейб</i>	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
<i>Д. О. Харченко</i>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України
<i>О. В. Хоменко</i>	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України

EDITORIAL BOARD

<i>V. A. Tatarenko</i>	<i>Editor-in-Chief,</i> Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>B. M. Mordyuk</i>	<i>Associate Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. V. Lizunov</i>	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), , 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. Gorbytk</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O. O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>V. O. Zazhigalov</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
<i>Beddiaf Zaidi</i>	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
<i>V. L. Karbivskyiy</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 Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
<i>T. M. Radchenko</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<i>P. E. Strizhak</i>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L. V. 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. Khomenko</i>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 21, ВИПУСК 4



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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 21, вип. 4; 2023 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Heat Capacity of Thin Films at High Temperatures <i>E. P. SHAPENKO and Yu. V. SYROVATKO</i>	675
	Фазове перетворення Al в $L1_0$ у нанорозмірних плівках FePd/Ag під час відпалу у вакуумі та H_2 <i>Л. С. ЛЕВЧУК, Р. А. ШКАРБАНЬ, Д. С. ЛЕОНОВ, Т. І. ВЕРБИЦЬКА, М. Ю. БАРАБАШ, Ю. М. МАКОГОН</i>	687
	Балістичне перенесення заряду в нанорозмірних плівках міді <i>Р. І. БІГУН, В. Г. АПОПІЙ, Б. П. КОМАН</i>	701
	Surface Morphology of $ZnGa_2O_4:Cr$ Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. I. MEDVID, M. V. PROTSAK, I. Yu. KUKHARSKYY, V. G. BИHDAY, I. M. KOFLIUK, I. Yu. KHOMYSHYN, and D. S. LEONOV</i>	709
	Умови плазмової синтези поверхневих мікроструктур у газопаровій суміші «повітря–сульфід Аргентуму (Ag_2S)» <i>О. К. ШУАІБОВ, О. Й. МІНЯ, Р. В. ГРИЦАК, Р. М. ГОЛОМБ, З. Т. ГОМОКІ</i>	721
	Колоїдно-хімічні механізми формування ультра- та нанорозмірних ферумоксидних/гідроксидних фаз, одержаних в системі $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$, та їхні електрокінетичні властивості. І. Одержання та механізми формування ультрадисперсних фаз $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ, магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та гетиту в системі $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ <i>В. А. ПРОКОПЕНКО, С. В. НЕТРЕБА, О. А. ЦИГАНОВИЧ, А. В. ПАНЬКО, І. О. АГЕСНКО</i>	739
	Поліол-синтеза наночастинок для магнетних нанорідин <i>В. З. ВОЙНАШ, А. О. ПЕРЕКОС, Т. Г. КАБАНЦЕВ,</i>	

<i>Н. В. ДАНЬКО, І. Л. ВІННИЧЕНКО, О. Д. РУДЬ</i>	757
Investigation of Hematite Nanoparticles According to Mechanical Characteristics of Aluminium Matrix Composite	
<i>Nabaa S. RADHI, Ahlam Hamid JASIM, Zainab S. AL-KHAFAJI, and Mayadah FALAH</i>	769
Influence of Cobalt Oxide/Zirconium Dioxide Nanoparticles on the Structural and Electrical Behaviour of PVA for Electronic Applications	
<i>Araa Hassan HADI and Majeed Ali HABEEB</i>	779
Morphological and Optical Properties of Polyvinyl Alcohol–Tungsten Carbide Nanostructures for Optoelectronic Nanodevices	
<i>Majeed Ali HABEEB and Zana Ibrahim ZIKE</i>	791
Fabrication of Novel PEO–PVA/SrTiO ₃ –CoO Nanostructures for Low-Cost Pressure Sensor and Gamma-Ray Shielding	
<i>Shaimaa Mazhar MAHDI and Majeed Ali HABEEB</i>	803
Chitosan-Modified Alumina–Zirconia–Carbonate Apatite Nanoparticles-Filled Dental Restorative Composite Materials: Characterization and Mechanical Properties	
<i>Andrie HARMADI, Novita Dwi SAPUTRI, and Bambang SUNENDAR</i>	817
Applications of 2D Materials (MXenes) in Sensors: A Minireview	
<i>N. V. KRISHNA PRASAD and N. MADHAVI</i>	829
Capacitive Humidity Sensors Based on Nanocellulose Obtained from Various Non-Wood Raw Materials	
<i>Vladyslav LAPSHUDA, Viktoriia KOVAL, Valerii BARBASH, Mykhailo DUSHEIKO, and Olga YASHCHENKO</i>	843
Biosynthesis of Nanocellulose and Study of Its Properties	
<i>Shaimaa H. RABAH</i>	859
Preparation of New PMMA/PEG/Si ₃ N ₄ Nanocomposites for Biological Applications	
<i>Ghaith AHMED and Ahmed HASHIM</i>	867
Synthesis of New Films From SiO ₂ –SrTiO ₃ -Nanoparticles-Doped Polystyrene for Environmental and Biomedical Applications	
<i>Arshad Fadhil KADHIM and Ahmed HASHIM</i>	877
Зв'язок між наночастинками глинистих мінералів і забрудненням ґрунту: перспективи для екологічної стійкості	
<i>О. М. СЕМЕРНЯ, О. І. ЛЮБИНСЬКИЙ, І. В. ФЕДОРЧУК, Н. М. ГОРДІЙ, О. С. ТЮТЮННИК, В. Г. СЛОБОДЯНИК</i>	887
Біомеханічні параметри розвитку втомлювальних процесів у <i>muscle gastrocnemius</i> щурів за хронічної алкоголізації та застосування водорозчинних C ₆₀ -фуллеренів	
<i>О. П. МОТУЗЮК, Д. М. НОЗДРЕНКО, К. І. БОГУЦЬКА, Н. Є. НУРИЩЕНКО,</i>	

<i>В. Л. ОСЕЦЬКИЙ, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ</i>	899
Оцінка рівня ліпопротеїдів низької густини у крові щурів за рабдоміолізної ниркової недостатності різного ступеня тяжкості та дії водорозчинних C ₆₀ -фуллеренів	
<i>О. Я. ОМЕЛЬЧУК, Д. М. НОЗДРЕНКО, І. М. ВАРЕНЮК, О. П. МОТУЗЮК, К. І. БОГУЦЬКА, В. М. СОРОКА, І. В. МІЩЕНКО, С. В. ПРИЛУЦЬКА, О. В. ЖОЛОС</i>	909
Використання вуглецевих наноматеріалів для регуляції стресостійкості у сільськогосподарських рослин	
<i>С. В. ПРИЛУЦЬКА, Т. А. ТКАЧЕНКО, В. В. ТКАЧЕНКО</i>	923

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

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

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

Технічний редактор — *Д. С. Леонов*

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

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

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

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

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

Підп. до друку 14.12.2023 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; 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 4 (2023)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Heat Capacity of Thin Films at High Temperatures <i>E. P. SHTAPENKO and Yu. V. SYROVATKO</i>	675
	A1-to-L1 ₀ phase Transformation in Nanoscale FePd–Ag Films During Annealing in Vacuum and H ₂ <i>L. S. LEVCHUK, R. A. SHKARBAN, D. S. LEONOV, T. I. VERBYTSKA, M. Yu. BARABASH, and Iu. M. MAKOGON</i>	687
	The Ballistic Regime of Charge Transfer in Nanoscale Cuprum Films <i>R. I. BIHUN, V. H. APOPII, and B. P. KOMAN</i>	701
	Surface Morphology of ZnGa ₂ O ₄ :Cr Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. I. MEDVID, M. V. PROTSAK, I. Yo. KUKHARSKYY, V. G. BIHDAY, I. M. KOFLIUK, I. Yu. KHOMYSHYN, and D. S. LEONOV</i>	709
	Conditions of Plasma Synthesis of Surface Microstructures in the ‘Air–Silver Sulfide (Ag ₂ S)’ Steam- and-Gas Mixture <i>O. K. SHUAIBOV, O. Y. MINIA, R. V. HRYTSAK, R. M. HOLOMB, and Z. T. HOMOKI</i>	721
	Colloid-Chemical Mechanisms of the Formation of Ultra- and Nanosize Iron Oxide/Hydroxide Phases Obtained in the Fe ⁰ (St3)–H ₂ O–O ₂ System and Their Electrokinetic Properties. I. Preparation and Formation Mechanisms of Ultradisperse Phases of [Fe(II)–Fe(III)] LDH, Magnetite, Cobalt-Ferrous Ferrite, Lepidocrocite, and Goethite in the Fe ⁰ (St3)–H ₂ O–O ₂ System <i>V. A. PROKOPENKO, S. V. NETREBA, O. A. TSYGANOVICH, A. V. PANKO, and</i>	

<i>I. O. AGEYENKO</i>	739
Polyol Synthesis of Nanoparticles for Magnetic Nanofluids	
<i>V. Z. VOYNASH, A. O. PEREKOS, T. G. KABANTSEV, N. V. DANKO, I. L. VINNYCHENKO, and O. D. RUD'</i>	757
Investigation of Hematite Nanoparticles According to Mechanical Characteristics of Aluminium Matrix Composite	
<i>Nabaa S. RADHI, Ahlam Hamid JASIM, Zainab S. AL-KHAFAJI, and Mayadah FALAH</i>	769
Influence of Cobalt Oxide/Zirconium Dioxide Nanoparticles on the Structural and Electrical Behaviour of PVA for Electronic Applications	
<i>Araa Hassan HADI and Majeed Ali HABEEB</i>	779
Morphological and Optical Properties of Polyvinyl Alcohol–Tungsten Carbide Nanostructures for Optoelectronic Nanodevices	
<i>Majeed Ali HABEEB and Zana Ibrahim ZIKE</i>	791
Fabrication of Novel PEO–PVA/SrTiO ₃ –CoO Nanostructures for Low-Cost Pressure Sensor and Gamma-Ray Shielding	
<i>Shaimaa Mazhar MAHDI and Majeed Ali HABEEB</i>	803
Chitosan-Modified Alumina–Zirconia–Carbonate Apatite Nanoparticles-Filled Dental Restorative Composite Materials: Characterization and Mechanical Properties	
<i>Andrie HARMAJI, Novita Dwi SAPUTRI, and Bambang SUNENDAR</i>	817
Applications of 2D Materials (MXenes) in Sensors: A Minireview	
<i>N. V. KRISHNA PRASAD and N. MADHAVI</i>	829
Capacitive Humidity Sensors Based on Nanocellulose Obtained from Various Non-Wood Raw Materials	
<i>Vladyslav LAPSHUDA, Viktoriia KOVAL, Valerii BARBASH, Mykhailo DUSHEIKO, and Olga YASHCHENKO</i>	843
Biosynthesis of Nanocellulose and Study of Its Properties	
<i>Shaimaa H. RABAH</i>	859
Preparation of New PMMA/PEG/Si ₃ N ₄ Nanocomposites for Biological Applications	
<i>Ghaith AHMED and Ahmed HASHIM</i>	867
Synthesis of New Films From SiO ₂ –SrTiO ₃ -Nanoparticles-Doped Polystyrene for Environmental and Biomedical Applications	
<i>Arshad Fadhil KADHIM and Ahmed HASHIM</i>	877
The Relationship Between the Clay Mineral Nanoparticles and the Soil Pollution: Prospects for Environmental Sustainability	
<i>O. M. SEMERNIA, O. I. LIUBYNSKYI, I. V. FEDORCHUK, N. M. HORDII, O. S. TIUTIUNNYK, and V. H. SLOBODIANYK</i>	887
Biomechanical Parameters of the Development of Fatigue Processes in the <i>Muscle gastrocnemius</i> of Rats After	

Chronic Alcoholization and the Usage of Water-Soluble C ₆₀ Fullerenes <i>O. P. MOTUZIUK, D. M. NOZDRENKO, K. I. BOGUTSKA, N. E. NURISHCHENKO, V. L. OSETSKIY, and Yu. I. PRYLUTSKYY</i>	899
Evaluation of the Level of Low-Density Lipoproteins in the Blood of Rats with Rhabdomyolytic Renal Failure of Various Severity Degrees and Water-Soluble C ₆₀ Fullerenes Action <i>O. Ya. OMELCHUK, D. M. NOZDRENKO, I. M. VARENIUK, O. P. MOTUZIUK, K. I. BOGUTSKA, V. M. SOROKA, I. V. MISHCHENKO, and S. V. PRYLUTSKA</i>	909
Application of Carbon Nanomaterials for the Regulation of Stress Resistance in Agricultural Plants <i>S. V. PRYLUTSKA, T. A. TKACHENKO, and V. V. TKACHENKO</i>	923

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: передплата 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: передплата 100%

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

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

е-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 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^б)
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

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

«ПЛАТНИК»:

Підстава: передплата 100%

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

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11^b Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

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

Address of the Editorial Board Office:

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

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

Fax: +380 44 4242561.

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
 2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
 3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung [X-Ray Spectra and Chemical Bond]* (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
 4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
 5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
 6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun, Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
 7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
 8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
 9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
 10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
 11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).
- Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:
<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>.
- Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (**References**) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.slovnuk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=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 Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

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

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine.

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

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

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

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

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

Обов'язки редакції

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

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

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

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимості.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізу досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви 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 зробив 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: 05.70.Ce, 63.20.D-, 63.22.Dc, 63.70.+h, 65.40.Ba, 65.80.-g, 68.60.-p

Heat Capacity of Thin Films at High Temperatures

E. P. Shtapenko¹ and Yu. V. Syrovatko^{1,2}

¹*Ukrainian State University of Science and Technologies,
2, Lazaryan Str.,
49010 Dnipro, Ukraine*

²*Dnipropetrovsk Branch of the State Institution
‘Soil Protection Institute of Ukraine’,
65A, Naukova Str.,
52071 Doslidne Settlement, Dnipro Raion, Dnipropetrovsk Oblast, Ukraine*

The purpose of this paper is to develop a model, which allows determining the heat capacity of thin films at the temperatures comparable to and exceeding the Debye temperature. The model presented in the paper takes into consideration the anisotropy of vibrations of the corresponding bending waves and wave vibrations in the plane occurring with the decrease in the film thickness. Furthermore, the model is based on the quadratic dispersion law for bending wave vibrations in the normal direction of a thin film and the linear dispersion law for the wave vibrations in the film plane. In order to expand the existing model representations for the heat capacity of thin films at low temperatures, we used the Debye’s method in the integral expression for the free energy. We considered this approach earlier in the model representations of the heat capacity of anisotropic quasi-crystals. Our findings show that the thin-film heat-capacity dependence on the temperature has a maximum and exceeds the heat capacity of a bulk sample. This circumstance confirms the experimental data obtained earlier by other authors. Besides, according to the experimental data collected from the literature, heat capacity of the thin films rises, compared to values of the bulk sample, when the film thickness decreases. This factor is also reflected in the model under consideration, and the calculated dependence of the increase in thin films on the number of atomic layers correlates well with the experimental data. Therefore, the proposed model allows determining the heat capacity of thin films at the temperatures exceeding the Debye temperature with sufficient accuracy without experimental investigation.

Метою даної роботи є розробка моделю, що уможливорює визначити тепломісткість тонких плівок за температур, які дорівнюють і переви-

щують Дебайові температури. Представлений в роботі модель враховує анізотропію коливань відповідних хвиль вигину та коливань хвиль у площині, що виникає із зменшенням товщини плівки. Також в основу моделю покладено квадратичний дисперсійний закон для коливань хвиль вигину в нормальному напрямку тонкої плівки та лінійний дисперсійний закон для коливань хвиль у площині плівки. Для того, щоб розширити вже наявні модельні уявлення для теплоємності тонких плівок за низьких температур, використовували метод Дебая в інтегральному виразі вільної енергії. Цей підхід було розглянуто нами раніше у модельних уявленнях щодо теплоємності анізотропних квазикристалів. Одержані дані показують, що залежність теплоємності тонких плівок від температури має максимум і перевищує значення теплоємності масивного зразка. Дана обставина підтверджується експериментальними даними, одержаними раніше іншими авторами. З використанням наведених модельних уявлень в роботі побудовано залежності теплоємності тонких плівок алюмінію та міді від температури. Показано, що крива залежності теплоємності має максимум і перевищує теплоємність об'ємних зразків алюмінію та міді на 15%. Розраховано, що залежності, побудовані за допомогою наведеного моделю, справедливі для певної товщини тонких плівок, а саме, для 500 і 450 атомних шарів для алюмінію та міді відповідно. Також, згідно з літературними експериментальними даними, теплоємність тонких плівок збільшується в порівнянні зі значеннями для масивного зразка зі зменшенням товщини плівки. Даний чинник також відображається в моделю, а розрахункова залежність збільшення тонких плівок від кількості атомарних шарів добре корелює з експериментальними даними. Таким чином, запропонований модель дає змогу визначити теплоємність тонких плівок за температур, що перевищують Дебайову температуру, з достатньою точністю, не проводячи експериментальних досліджень.

Key words: thin films, film thickness, heat capacity, Debye temperature, dispersion law.

Ключові слова: тонкі плівки, товщина плівки, теплоємність, Дебайова температура, дисперсійний закон.

(Received 1 March, 2023; in revised form, 24 April 2023)

1. INTRODUCTION

The development of microelectronic devices is currently associated with the creation of new materials of small size [1], of the order of nanometres. Microelectronic devices based on thin films are widely used in various industries [2]. Performance capabilities of microelectronic systems depend on the thermal characteristics of thin film structures [1]. Physical properties of materials of such dimensions may vary several times relative to their bulk properties [3]. Accurate measurement of the thermophysical properties of individual

thin films is important for the modelling and prediction of microsystem thermal characteristics [1]. Along with the literature data for the experimental determination of the heat capacity of thin films [4–10], there are also the theories determining the heat capacity of thin films at low temperatures [11–13].

Experimental studies show higher values of the dependence of the thin film heat capacity compared to that of bulk samples [4, 5]. In order to determine the dependence of the heat capacity of thin films on temperatures equal to and exceeding the Debye temperature, it is expedient to use the Debye's method [14]. The integration boundaries in the integral expression of free energy were replaced by finite frequency values in the study of heat capacity of anisotropic quasi-crystals in [15, 16]. Therefore, the integration took into consideration the temperatures exceeding the Debye temperatures.

Experimental data also show that, in addition to the temperature dependence, the heat capacity of thin films rises with the decrease in the film thickness [6, 7], and its values exceed the heat capacity of bulk samples.

As the thickness of thin films decreases, the key role in the formation of their heat capacity value is played by vibrations of the corresponding bending waves [11], which are described by the quadratic dispersion law. Consequently, the heat capacity of thin films will have excess values compared to the heat capacity of a bulk sample. Taking into account this circumstance and our previous studies of the heat capacity of anisotropic quasi-crystals [15, 16], this paper develops a theoretical model for the dependence of the heat capacity of thin films on the temperatures exceeding the Debye temperature.

2. MODEL REPRESENTATIONS OF THIN FILM HEAT CAPACITY

Let us consider a thin film of the crystal as a set of interconnected plates. Here, the interaction between atoms lying in the plane of the plate and atoms located in the neighbouring planes is considered. According to [11], each value of the wave vector lying in the plane of plates corresponds to three waves: two of them are polarized in the plate plane, and the third one is polarized in the direction normal to the plate plane. The linear dispersion laws are valid for the first two waves:

$$\omega_1 = c_1\chi, \quad \omega_2 = c_2\chi, \quad (1)$$

where c_1, c_2 are group velocities in the plane; χ is wave vector ($\chi^2 = k_x^2 + k_y^2$).

For the third branch of vibrations (so-called bending waves), the

dispersion law takes the form

$$\omega_3 = \gamma\chi^2, \quad (2)$$

where γ is group velocity in the normal direction.

Taking into consideration the contribution of sound vibrations, free energy of the body F at the temperatures $T \ll \Theta$ (Θ is Debye temperature) is determined by the formula [14]

$$F = T \sum_{\alpha=1}^3 \int \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_\alpha}{T} \right) \right) \frac{V dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}, \quad (3)$$

where $\hbar$ is Planck's constant; ω_α is frequency of vibrations of waves of the α -th branch; V is volume of the body; k_x, k_y, k_z are wave vectors.

According to [11], when calculating the internal energy and free energy for a film, we can limit ourselves to waves where $k_z = 0$. Vibration with the wave vector lying in the film plane will be only excited in the film. Indeed, in accordance with the Bose–Einstein distribution, we can write the expression for the free energy of an individual atomic layer of the thin film m for high temperatures in the form

$$F_m = -T \ln \sum_{n=1}^{\infty} \left(\exp(-\varepsilon_{nm} / T) \right)^n, \quad (4)$$

where n is principal quantum number of the oscillators' system in one layer. When we represent $\varepsilon_{nm} = n\hbar\omega_m$, $\exp(-n\hbar\omega_m/T) = x^n$, $\sum_{n=1}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$, then, Eq. (4) can be rewritten as

$$F_m = T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_m}{T} \right) \right), \quad (5)$$

where $\hbar\omega_m$ is energy of transition between quantum states n . For the case $T \gg \hbar\omega_m$, after expansion of the exponent to the first term,

$$F_m = T \ln \frac{\hbar\omega_m}{T}. \quad (6)$$

For the multilayer system from (6), we can write

$$F = T \sum_{i=1}^m \ln \frac{\hbar\omega_i}{T} = Tm \ln \frac{\hbar\varpi}{T} = T \ln \left(\frac{\hbar\varpi}{T} \right)^m, \quad (7)$$

where the expression for the geometric mean frequency was used:

$$\ln \frac{\hbar \omega}{T} = \left(\sum_{i=1}^m \ln \frac{\hbar \omega_i}{T} \right) / m.$$

Thus, the free energy and, hence, the thermodynamic potential of thin films in the normal direction to the film plane have insignificant values, compared to the bulk structures, since the number of layers m in the film is several orders of magnitude less than M (the number of layers in the bulk structures), and thus,

$$\left(\frac{\hbar \omega}{T} \right)^m \ll \left(\frac{\hbar \omega}{T} \right)^M.$$

Consequently, wave vibrations in the orthogonal direction can be ignored for this model.

Therefore, integration in formula (3) will be carried out only by $dk_x dk_y$ in the film plane. Accordingly, (3) is rewritten as

$$F = T \sum_{\alpha=1}^2 \int \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{T} \right) \right) \frac{S dk_x dk_y}{(2\pi)^2}, \quad (8)$$

where S is film surface area. Summation in (8) is performed in two directions, *i.e.*, vibrations in the plate plane (1) and vibrations in the direction of the normal to the plane of the bending waves' plate (2).

Integration with respect to $dk_x dk_y$ can be extended from $-\infty$ to ∞ and replaced by the integration over $2\pi\chi d\chi$ [14]. Therefore,

$$F = \frac{2TS}{2\pi} \left(\int_0^{\infty} \ln(1 - \exp(-\hbar c\chi/T)) \chi d\chi + \int_0^{\infty} \ln(1 - \exp(-\hbar \gamma \chi^2/T)) \chi d\chi \right). \quad (9)$$

Using the Debye formalism [14], we replace the upper limit of integration ∞ by

$$y = \frac{\hbar \omega_D}{T},$$

where ω_D is the Debye frequency. Thus, formula (9) will be applicable for calculations at the temperatures comparable to and exceeding the Debye temperature.

Let us consider the first integral (9):

$$F_1 = 2T \frac{S}{2\pi} \left(\int_0^y \ln(1 - \exp(-\hbar c\chi/T)) \chi d\chi \right). \quad (10)$$

Now, we make a substitution of the variable $x = \hbar c\chi/T$ and take χ out of the integral sign as a value, which varies only slightly, that is quite acceptable [17]:

$$F_1 = \frac{2T^2S}{\hbar c 2\pi} \chi \int_0^y \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (11)$$

Performing the integration by parts, we obtain two terms:

$$F_1 = \frac{2T^2S}{\hbar c 2\pi} \chi y \ln(1 - e^{-y}) - \frac{2T^3S}{(\hbar c)^2 2\pi} \int_0^y \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \quad (12)$$

When expanding the exponent into a series in the first term in (12) to the first term and using the thermodynamic equations $S_e = -\partial F/\partial T$, $E = F + TS_e$, where S_e is entropy, E is internal energy, we obtain for the heat capacity of the first term (12):

$$C_{11} = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2S}{2\pi} \chi^2. \quad (13)$$

For the second term of (12), by expansion of the exponent into a series to the second term, we get

$$-\frac{2T^3S}{(\hbar c)^2 2\pi} \int_0^y \frac{x dx}{1 + x/2}. \quad (14)$$

After integration by parts and expansion of $\ln(1 + x/2)$ into a series to the sixth term, we obtain for (14)

$$-\frac{2T^3S}{(\hbar c)^2 2\pi} \left(\frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{6} + \frac{y^4}{16} - \frac{y^5}{40} + \frac{y^6}{96} - \frac{y^7}{224} \right). \quad (15)$$

From here, it follows as

$$-\frac{2TS\chi^2}{2\pi} \left(\frac{1}{2} - \frac{L}{6T} + \frac{L^2}{16T^2} - \frac{L^3}{40T^3} + \frac{L^4}{96T^4} - \frac{L^5}{224T^5} \right), \quad (16)$$

where $L = \hbar c \chi$. When entropy and energy for the heat capacity corresponding to the second term of a free energy (12) is found, we get

$$C_{12} = -\frac{S}{2\pi} \chi^2 \left(1 - \frac{3L^2}{8T^2} + \frac{2L^3}{5T^3} - \frac{5L^4}{16T^4} + \frac{6L^5}{28T^5} \right). \quad (17)$$

By summing two terms of the heat capacity (13) and (17), we obtain an expression for the found value of heat capacity corresponding to the first term of free energy of the expression (9):

$$C_1 = 3R \left(1 + \frac{3\Theta^2}{8T^2} - \frac{2\Theta^3}{5T^3} + \frac{5\Theta^4}{16T^4} - \frac{6\Theta^5}{28T^5} \right). \quad (18)$$

We took into account in the expression (18) that $\frac{S}{2\pi}\chi^2 = \frac{Sk^2 dz}{2\pi^2 dz}$. After integration of the area over dz and k^2 over dk_z (since $k_z \sim 1/z$), we get $\frac{S}{2\pi}\chi^2 = \frac{Vk^3}{2\pi^2 3} = 3R$, which is the Debye sphere $3R$ [14]. Coefficients of the terms of expansion into a series are similar in their physical expression to the Debye temperatures, since they are the products of the Planck's constant and complex frequencies at the boundary of the Brillouin zone, *i.e.*, Debye frequencies (determined by the limits of integration).

Now, we shall calculate the heat capacity corresponding to the second term in the expression (9) of the free energy:

$$F_2 = 2T \frac{S}{2\pi} \left(\int_0^y \ln(1 - \exp(-\hbar\gamma\chi^2 / T)) \chi d\chi \right). \quad (19)$$

After substitution of the variable $z = \hbar\gamma\chi^2 / T$ and integration by parts, we get

$$F_2 = \frac{T^2 S}{\hbar\gamma 2\pi} \int_0^y \ln(1 - e^{-z}) dz = \frac{T^2 S}{\hbar\gamma 2\pi} \left(y \ln(1 - e^{-y}) - \int_0^y \frac{z dz}{e^z - 1} \right). \quad (20)$$

Similarly to (13), we obtain the expression for the heat capacity for the first term of (20):

$$C_{21} = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{S}{2\pi} \chi^2. \quad (21)$$

Then, we expand the exponent into a series in the second term of the expression (20):

$$-\frac{T^2 S}{\hbar\gamma 2\pi} \int_0^y \frac{dz}{(1 + z/2)} = -\frac{T^2 S}{\hbar\gamma 2\pi} 2 \ln(1 + z/2). \quad (22)$$

Further, by expansion of the logarithm function into a series to the sixth term, we obtain

$$-\frac{T^2 S}{\hbar\gamma 2\pi} \left(y - \frac{y^2}{4} + \frac{y^3}{12} - \frac{y^4}{32} + \frac{y^5}{80} - \frac{y^6}{192} \right). \quad (23)$$

From here,

$$-\frac{TS\chi^2}{2\pi} \left(1 - \frac{L}{4T} + \frac{L^2}{12T^2} - \frac{L^3}{32T^3} + \frac{L^4}{80T^4} - \frac{L^5}{192T^5} \right), \quad (24)$$

where $L = \hbar\gamma\chi^2$. After finding the entropy and energy, we obtain the expression for the heat capacity corresponding to the second term in (20):

$$C_{22} = -\frac{S\chi^2}{2\pi} \left(1 - \frac{L^2}{4T^2} + \frac{L^3}{4T^3} - \frac{3L^4}{16T^4} + \frac{L^5}{8T^5} \right). \quad (25)$$

By summing (21) and (25), we get the expression for the heat capacity corresponding to the second integral of (9) in the free energy:

$$C_2 = 3R \left(\frac{\Theta^2}{4T^2} - \frac{\Theta^3}{4T^3} + \frac{3\Theta^4}{16T^4} - \frac{\Theta^5}{8T^5} \right). \quad (26)$$

The heat capacity (26) is a contribution to the heat capacity from vibrations of the bending waves, which is determined by anisotropy of the dispersion laws in this model.

Therefore, full expression for the heat capacity of a thin film at high temperatures will be as follows:

$$C = C_1 + C_2 = 3R \left(1 + \frac{5\Theta^5}{8T^2} - \frac{13\Theta^3}{20T^3} + \frac{\Theta^4}{2T^4} - \frac{19\Theta^5}{56T^5} \right). \quad (27)$$

Figures 1, 2 shows the constructed temperature dependences of the heat capacity for thin copper and aluminium films.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Figs. 1, 2, temperature dependence of the heat capacity has a maximum of about 29 J/(mol·K). The heat capacity increase above the value of $3R$ can be explained by the contribution of vibrations of bending waves, obeying the quadratic dispersion law, to the heat capacity. Consequently, the heat capacity of thin crystal films will have increased values at high temperatures and differ from the heat capacity of crystalline bodies, which obeys the Dulong–Petit law. The papers [4, 6] deal with the experimental study of the heat capacity of thin aluminium and copper films in the temperature interval of 300–420 K. It is shown that, in this temperature range, the heat capacity of thin aluminium films of 430 nm thick [6] is higher than the heat capacity of bulk samples by $\cong 20\%$. Thin copper films' heat capacity [4] with the decrease in the film thickness below 340 nm will also rise compared to the heat capacity of bulk samples in this temperature range. The results of dependences of the heat capacity of aluminium and copper on the temperature constructed with the use of the model proposed in this paper are given in Figs. 1, 2. The figures show that, with the increase in

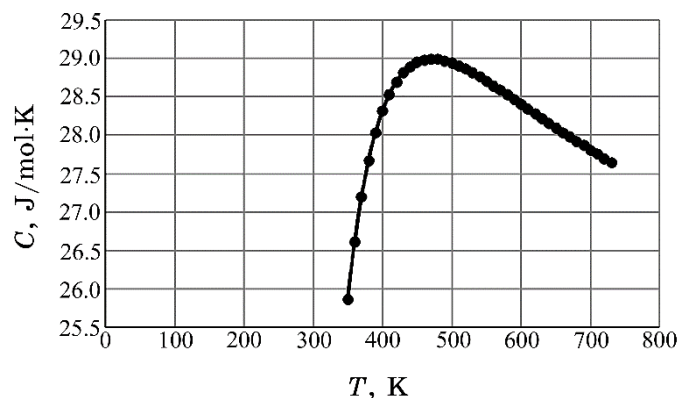


Fig. 1. Temperature dependence of the heat capacity of thin aluminium film of 500 atomic layers thick.

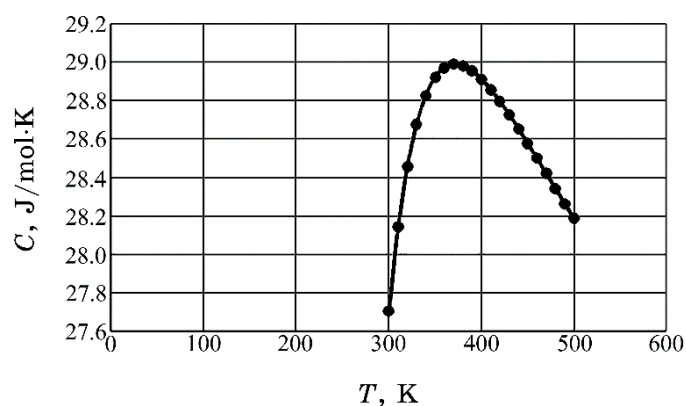


Fig. 2. Temperature dependence of the heat capacity of thin copper film of 450 atomic layers thick.

the temperature, the heat capacity of thin films rises by 15%, on average, compared to the heat capacity of bulk samples.

Further, it is expedient to form the estimated characteristics of the film thickness, for which this model is valid, and to evaluate the nature of changes in the heat capacity of thin films when the film thickness is decreased. We neglect vibrations in the direction normal to the film plane for this model. In accordance with (5), the exponential term in the expression for the free energy of one layer can be represented as

$$\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \simeq \exp\left(-\frac{\Theta}{mT}\right), \quad (28)$$

where Θ is the Debye temperature of the multilayer system, m is number of atomic layers. In this case, the expression under the logarithm sign, which determines the free energy value in accordance with thermodynamic concepts, $-NT + T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{mT} \right) \right)$, is to be positive, *i.e.*, $\simeq \exp \left(-\frac{\Theta}{m_k T} \right) \approx 0.998$ (less than unity),

$$N = \frac{1}{\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1}. \quad (29)$$

Consequently, the number of atomic layers m_k for aluminium films at the considered temperatures (400 K) will be of about 500 layers. In this case, as shown above, the excess heat capacity of aluminium films will be 15% of the heat capacity of a bulk sample. The excess heat capacity of a thin film $\Delta C = C - 3R$, according to thermodynamic concepts [14], will depend on the number of atomic layers at a certain temperature as follows:

$$\Delta C_m = 3R \left[\exp \left(-\frac{\Theta}{mT} \right) \left(1 + \frac{\Theta}{mT} \right) + \frac{\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) \left(\frac{2T}{\Theta} - 1 \right)}{m} - 1 \right]. \quad (30)$$

The excess heat capacity of thin film will rise with regard to the excess heat capacity of a film with the number of atomic layers m_k , respectively, by $\Delta C_m / \Delta C_{m_k}$ times. When calculating, we expand the exponential function (30) in a series up to the fourth term.

Thus, thin aluminium film of 20 nm thick will have 30 atomic layers, and its excess heat capacity will be higher than the excess heat capacity of aluminium film with 500 layers and by 2.4 times ($0.15 \Delta C_m / \Delta C_{m_k}$) higher compared to the heat capacity of a bulk sample.

The number of atomic layers m_k for the copper film at the temperatures of $\cong 350$ K, based on (29), will be about 450. The heat capacity in this case is 1.15 times higher than the heat capacity of a bulk copper sample. Thin copper film of 20 nm thick will have 33 atomic layers and its heat capacity exceeds the heat capacity of a bulk sample by a factor of 3.2.

The paper [7] considers the temperature dependence of thin platinum films of 40 nm thick. It is shown that, at the temperature of 300 K, the heat capacity has maximum values and exceeds the val-

ues of a bulk sample by 1.8–2.3 times. Further, as the temperature rises, the heat capacity decreases. According to our calculations based on (29), $m_k = 380$ layers. At the thickness of 40 nm, thin platinum film will have about 60 layers. Accordingly, at the temperature of 300 K, the heat capacity of thin platinum film of 40 nm thick will exceed the heat capacity of a bulk sample by 2.0, which is comparable with [7].

Therefore, the excess heat capacity of thin films described by this model, compared to the heat capacity of a bulk sample, agrees with the results of experimental studies on the heat capacity of thin films [4–7]. It should be noted that the proposed model could be used to calculate the heat capacity of thin films based on the input parameters: the Debye temperature, film thickness, and temperature. We should also indicate that the model considers the heat capacity for thin films of pure metals only. The development of a model to calculate the heat capacity for the films comprising several layers of different materials will be the subject of our further research.

4. CONCLUSIONS

The paper presents the model of calculation of the heat capacity for temperatures comparable to and exceeding the Debye temperature. The model describes thin films of the maximum thickness, at which the contribution of wave vibrations in the normal direction to the film plane to the integral expression of the free energy can be neglected. It is found that the temperature dependence of the heat capacity of thin films will have a maximum and increased values compared to bulk samples. It is shown that, at film thickness of 500 and 450 atomic layers, respectively, for aluminium and copper at the temperatures of about 400 K and 350 K, the heat capacity of thin films exceeds the heat capacity of bulk samples by 1.15 times that is confirmed by experimental studies of the other authors.

The proposed model takes into consideration the experimental data regarding the dependence of the heat capacity of thin films on the film thickness collected from the literature. It is found that, with the decrease in the film thickness, the heat capacity will rise and, at 40 nm for platinum, it will exceed the heat capacity of bulk samples by $\cong 2.0$ times that agrees with the experimental data.

This work was performed within the research ‘Adhesion Strength of Galvanic Coatings’ (state registration No. 0121U13278).

REFERENCES

1. J. M. Lugo, A. I. Oliva, H. G. Riveros and O. Ceh, *7th International Confer-*

- ence on Electrical Engineering Computing Science and Automatic Control*, (Mexico: Tuxtla Gutierrez: 2010), p. 504;
<https://doi.org/10.1109/ICEEE.2010.5608603>
2. A. Jain and K. E. Goodson, *J. Heat Transfer.*, **130**, No. 10: 102402 (2008);
<https://doi.org/10.1115/1.2945904>
 3. D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 2: 793 (2003).
 4. J. Yu, Z. Tang, F. Zhang, H. Ding, and Z. Huang, *J. Heat Transfer.*, **132**, No. 1: 012403 (2010); <https://doi.org/10.1115/1.3211864>
 5. J. M. Lugo, V. Rejyn, and A. I. Oliva, *J. Heat Transfer.*, **137**, No. 5: 051601 (2015); <https://doi.org/10.1115/1.4029595>
 6. J. Yu, Z. Tang, F. Zhang, C. C. H. Philip, and L. Wang, *Zhongguo Jixie Gongcheng/China Mechanical Engineering*, **16**: 168 (2005).
 7. Q. Li, M. Narasaki, K. Takahashi, T. Ikuta, T. Nishiyama, and X. Zhang, *Chin. Phys. B*, **25**, No. 11: 114401 (2016); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/11/114401>
 8. Y. Jun, T. Zhen-An, Z. Feng-Tian, W. Guang-Fen, and W. Li-Ding, *Chinese Phys. Lett.*, **22**, No. 9: 2429 (2005); <https://doi.org/10.1088/0256-307X/22/9/080>
 9. M. Zhang, M. Yu. Efremov, E. A. Olson, Z. S. Zhang and L. H. Allen, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, No. 20: 3801 (2002).
 10. D. R. Queen and H. Frances, *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, No. 6: 063901 (2009);
<https://doi.org/10.1063/1.3142463>
 11. I. M. Lifschitz, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **22**, No. 4: 471 (1952) (in Russian).
 12. I. A. Gospodarev and Ye. S. Syrkin, *Low Temp. Phys.*, **9**, No. 9: 989 (1983) (in Russian).
 13. M. Huang, T. Chang, C. Liu, and C. Yu, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **51**, Nos. 17–18: 4470 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.02.007>
 14. L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moskva: Nauka: 1976) (in Russian).
 15. Yu. V. Syrovatko and O. O. Levkovich, *Phys. Chem. Solid St.*, **21**, No. 2: 260 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.260-265>
 16. E. V. Sukhovaya and Yu. V. Syrovatko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1171 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1171>
 17. L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Mekhanika* [Mechanics] (Moskva: Nauka: 1973) (in Russian).

PACS numbers: 64.60.Cn, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.J-, 75.50.Vv, 75.70.Ak, 81.30.Hd

Фазове перетворення $A1$ в $L1_0$ у нанорозмірних плівках FePd/Ag під час відпалу у вакуумі та H_2

Л. С. Левчук¹, Р. А. Шкарбань¹, Д. С. Леонов², Т. І. Вербицька¹,
М. Ю. Барабаш^{1,2}, Ю. М. Макогон¹

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

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

У роботі досліджено вплив середовища термічного оброблення (вакуум, водень) на процеси упорядкування у нанорозмірних плівках FePd з додатковим шаром Ag. Плівки FePd/Ag одержано методом послідовного магнетронного осадження шарів стопу FePd еквіатомового складу й Ag на підкладку $SiO_2/Si(001)$ за кімнатної температури. Загальна товщина плівок складала 5 нм, а товщина шару Ag змінювалася від 0,3 до 0,9 нм. Після осадження плівки було відпалено у вакуумі або у водневій атмосфері за температур у 600–700°C. Тривалість відпалу у вакуумі складала 0,5–20 годин, а у водні — 0,5–1 годину. Встановлено, що термічне оброблення у водні, порівняно з відпалом у вакуумі, пришвидшує процес упорядкування та формування фази $L1_0$, що змінює магнетні стани в плівках FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) і сприяє формуванню плівок з анізотропними магнетними властивостями та гладкою поверхнею. Збільшення товщини додаткового шару Ag супроводжується зменшенням коерцитивної сили у плівках.

In this work, the influence of the heat-treatment environment (vacuum, hydrogen) on the processes of ordering in the nanoscale FePd films with an additional layer of Ag is investigated. FePd/Ag films are obtained by combined magnetron deposition of FePd-alloy layers of equiatomic composition and Ag on the $SiO_2/Si(001)$ substrate at room temperature. The total thickness of the films is of 5 nm, and the thickness of the Ag layer varies from 0.3 nm to 0.9 nm. After deposition, the film is annealed in a vacuum or in a hydrogen atmosphere at a temperature of 600–700°C. The duration of annealing in a vacuum is of 0.5–20 hours, and in H_2 , it is of 0.5–1 hours. As established, heat treatment in a hydrogen, compared to

annealing in a vacuum, accelerates the ordering process and $L1_0$ -phase formation that changes magnetic states in the FePd(4.7 nm)/Ag(0.3 nm) films and promotes the formation of films with both anisotropic magnetic properties and a smooth surface. An increase in the thickness of the additional Ag layer in the films is accompanied by a decrease in the coercivity.

Ключові слова: тонкі плівки, FePd/Ag, водень, відпал, упорядкована фаза $L1_0$, коерцитивна сила.

Key words: thin films, FePd/Ag, hydrogen, annealing, $L1_0$ -ordered phase, coercive force.

(Отримано 21 вересня 2023 р.; після доопрацювання — 23 жовтня 2023 р.)

1. ВСТУП

Нині велику увагу приділяють дослідженню плівок на основі FePt і FePd, у яких упорядкована фаза $L1_0$ має високі значення енергії магнетокристалічної анізотропії K_u та намагнетованости насити M_s . Такі магнетні характеристики можуть бути використані для створення матеріалів для магнетного зберігання даних з підвищеною щільністю та стабільністю, елементів наноелектроніки та спінтроніки [1–5]. Збільшується кількість робіт, присвячених вивченню формування фазового складу та структури плівок на основі FePd [4–13].

У роботі [4] за дослідження еволюції кристалічної структури та магнетних властивостей було виявлено, що полікристалічні плівки $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 37\text{--}64$ ат. %), відпалені за 550°C протягом 3 годин, з високим вмістом Pd (концентрація Fe менше 37 ат. %) мають невпорядковану структуру та магнетом'які властивості. У той же час, упорядковані плівки $\text{Fe}_{51}\text{Pd}_{49}$ з більш високим вмістом Fe за тих же умов відпалу мають оптимальні магнетні властивості.

Автори роботи [6] показали істотний вплив товщини плівок стопу FePd на процес упорядкування. Збільшення товщини плівки сприяє переходу з невпорядкованої фази A1 із ГЦК-структурою у впорядковану фазу $L1_0$ з ГЦТ-структурою. Спочатку, зі збільшенням товщини плівки від 22,5 до 67,5 нм коерцитивна сила збільшується, а далі її значення зменшується з подальшим збільшенням товщини плівки. Однак у роботі [7] кількість невпорядкованої фази у плівках FePd/MgO(001), відпалених за 500°C протягом 2 годин, зменшувалася зі зменшенням товщини плівки. Одержані плівки товщиною у 3 та 5 нм переважно складалися з фази $L1_0$ з вираженою текстурою (001). Плівки були суцільними, а шерсткість поверхні становила близько 0,5 нм. Плівки FePd на скляній підкладинці після наступного відпалу мали переважну орієнтацію зерен (111) [8].

Додавання Ag та Au в якості легувальних елементів зазвичай сприяє пониженню температури упорядкування фази $L1_0$ та поліпшує магнетні властивості плівок [9–13]. Наявність нижнього шару Ag в тонких плівках FePd приводить до пониження температури упорядкування на 100°C [9]. Введення додаткового нижнього шару Ag збільшує коерцитивну силу та пригнічує обмінну взаємодію між зернами FePd. Аналіза мікроструктури показала, що атоми Ag дифундують до поверхні плівки, що сприяє перегрупованню атомів Fe і Pd та формуванню фази $L1_0$ -FePd.

Зміни періодів ґратниць і температури Кюрі з додаванням Ag значно відрізнялися у плівках FePt-Ag(5 нм) та FePd-Ag(5 нм), яких було вирощено на підкладинці MgO(001) [10]. Для плівки FePd-Ag параметри ґратниць a , c і температура Кюрі поступово змінювалися зі збільшенням вмісту Ag, тоді як для FePt-Ag вони не змінювалися. Ці результати свідчать про можливість утворення стопу FePdAg у плівці FePd-Ag, порівняно з сегрегацією Ag у плівках FePt-Ag.

В роботах [11–13] показано вплив початкового напруженого стану у плівці FePt на формування впорядкованої фази $L1_0$ під час термооброблення.

Середовище відпалу також істотно впливає на фазові перетворення в тонких плівках та їхні магнетні властивості [13–16]. Втілення атомів Гідрогену у плівку FePd змінює її кристалічну й електронну структури [14, 17–20]. У роботі [15] досліджено вплив середовища термічного оброблення на процеси фазоутворення у нанорозмірних плівках FePd загальною товщиною у 5 нм з додатковим шаром Au товщиною у 0,3, 0,6 і 0,9 нм. Встановлено, що термічне оброблення у водні пришвидшує перебіг процесів фазоутворення в плівках FePd(4,7 нм)/Au(0,3 нм) у порівнянні з відпалом у вакуумі. Збільшення товщини додаткового шару Au не сприяє формуванню магнетотвердої фази $L1_0$ -FePd.

Метою цієї роботи було дослідити вплив додаткового нижнього шару Ag(x нм), де $x = 0,3, 0,6$ та $0,9$ нм, на формування фазового складу, структури та магнетні властивості плівок FePd((5– x) нм)/Ag(x нм) на підкладинках SiO₂(100 нм)/Si(001).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Нанорозмірні плівки FePd((5– x) нм)/Ag(x нм), де $x = 0,3, 0,6$ і $0,9$ нм, одержано методом магнетронного розпорошення мішеней Fe, Pd і Ag на підкладинку монокристалічного кремнію Si(001) з шаром оксиду SiO₂(100 нм) на поверхні. Осадження відбувалося у атмосфері Ar за тиску у $3,5 \cdot 10^{-1}$ Па; попередній базовий вакуум перед напуском Ar складав $3 \cdot 10^{-5}$ Па. Стоп FePd еквіатомового складу одержано одночасним розпорошенням мішеней Fe та Pd

технічної чистоти. Швидкість осадження Pd складала $0,45 \text{ \AA}/\text{с}$, а Fe і Ag — $0,3 \text{ \AA}/\text{с}$. Контроль товщини осаджених шарів здійснювався за допомогою кварцового резонатора. Товщина та хемічний склад плівок після осадження контролювали методом Резерфордського зворотнього розсіювання. Загальна товщина плівок була у 5 нм. Товщина додаткового шару Ag складала 0,3, 0,6 та 0,9 нм.

Після осадження плівки було відпалено у вакуумі та в середовищі водню (99,99%). Відпал у вакуумі (10^{-3} Па) проводився за температур у $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Тривалість накопичувального відпалу за температури у 650°C змінювалася від 0,5 до 20 годин. Відпал у водні (тиск $\cong 1 \text{ атм}$) проводився в температурному інтервалі $600\text{--}700^\circ\text{C}$ впродовж 0,5 і 1 годин. Швидкості нагріву у вакуумі та водні складали $5^\circ\text{C}/\text{с}$ та $1^\circ\text{C}/\text{с}$ відповідно.

Фазовий склад і структуру плівок після осадження та відпалів було досліджено методом рентгеноструктурної фазової аналізи з використанням CuK_α -випромінення. Магнетні властивості оцінено методом SQUID-магнетометрії на вібраційному магнетометрі SQUID-VSM за кімнатної температури. Морфологію поверхні плівок було досліджено методом атомно-силової мікроскопії (АСМ).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Фазові перетворення у плівках FePd/Ag за відпалу у вакуумі

На рисунку 1 представлено дифрактограми плівок FePd(4,7

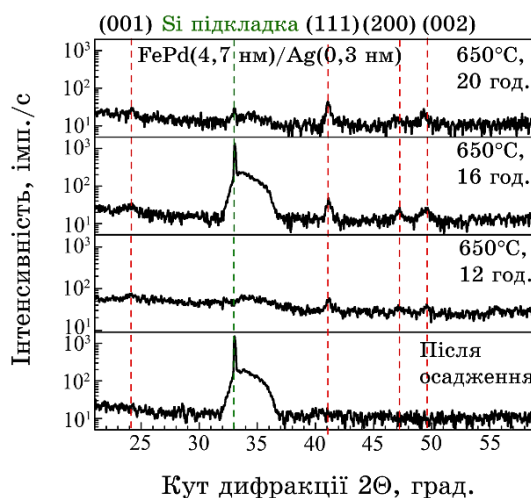


Рис. 1. Дифрактограми плівок FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) після осадження та відпалу у вакуумі за температури у 650°C протягом 12–20 год.¹

нм)/Ag(0,3 нм) після осадження та відпалів у вакуумі. Після осадження на дифрактограмі присутній рефлекс від монокристалічної підкладинки, проте відсутні рефлекси як від FePd, так і від Ag, що може бути зумовлено нерівноважним станом плівки та малою товщиною її шарів (рис. 1). За результатами магнетних досліджень плівка FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) — магнетом'яка (рис. 2, а).

Після відпалу у вакуумі за температури у 600°C тривалістю у 1 годину на дифрактограмі також відсутні рефлекси від плівки (не показано). Збільшення температури відпалу до 650°C та часу відпалу до 12 годин приводить до появи на дифрактограмі надструктурного рефлексу (001) і базового (111) FePd, що свідчить про початок формування впорядкованої фази $L1_0$ -FePd (рис. 1). Всі рефлекси на дифрактограмі мають дуже малу інтенсивність. Подальше збільшення тривалості відпалу до 16 годин і 20 годин супроводжується збільшенням інтенсивності рефлексів (001), (111) і розщепленням базового рефлексу (200) на (200) і (002). Це пов'язано зі збільшенням кількості магнетотвердої впорядкованої фази $L1_0$ -FePd, що формується. Магнетні властивості після відпалу у вакуумі за 650°C протягом 20 годин підтверджують утворення магнетотвердої фази $L1_0$ -FePd з невеликою анізотропією магнетних властивостей (рис. 2, б). Коерцитивна сила плівки має значення 2,1 кЕ і 2,9 кЕ перпендикулярно та паралельно площині плівки прикладеного магнетного поля відповідно. Після відпалу за 700°C протягом 2 годин також формується магнетотверда впорядкована фаза $L1_0$ -FePd з більшою коерцитивною силою (у 3 кЕ і 3,9 кЕ відповідно), проте плівка стає магнетоізотропною (рис. 2, в).

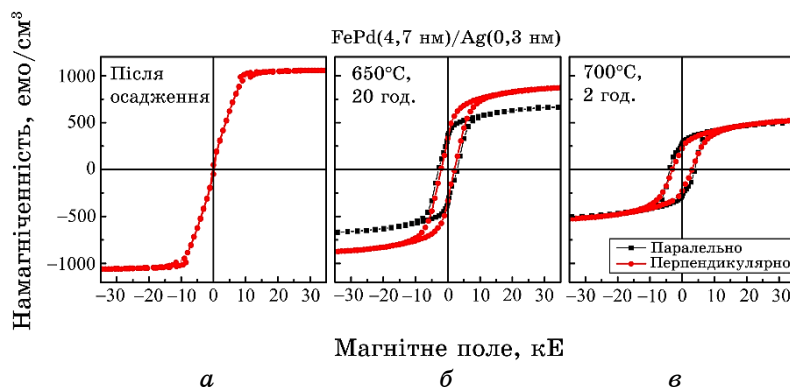


Рис. 2. Криві магнетування $M(H)$ плівок FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) після осадження та відпалу у вакуумі.²

3.2. Фазові перетворення у плівках FePd/Ag за термічного оброблення у середовищі H_2

Після термічного оброблення плівок FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) у середовищі водню за температури у 600°C упродовж 1 години рефлекси фази FePd на дифрактограмі відсутні (рис. 3). Це може бути пов'язане зі структурою плівки або нанорозмірним чинником, оскільки товщина плівки становить лише 5 нм. За цих умов термооброблення магнетотверда фаза $L1_0$ ще не почала формуватися. Водночас намагнетованість наситу зменшується до 193

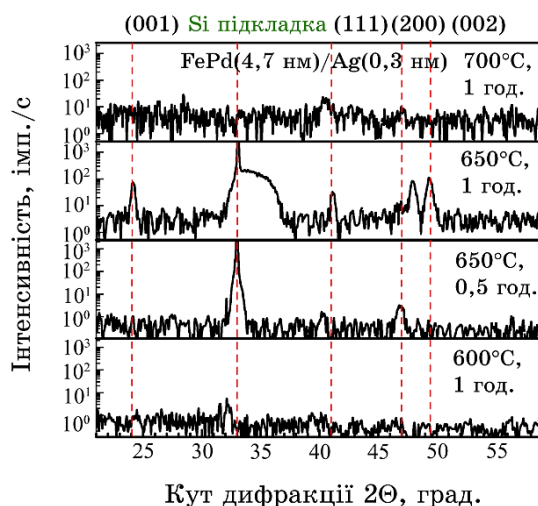


Рис. 3. Дифрактограми плівок FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) після відпалу у водні за температур у 600 – 700°C .³

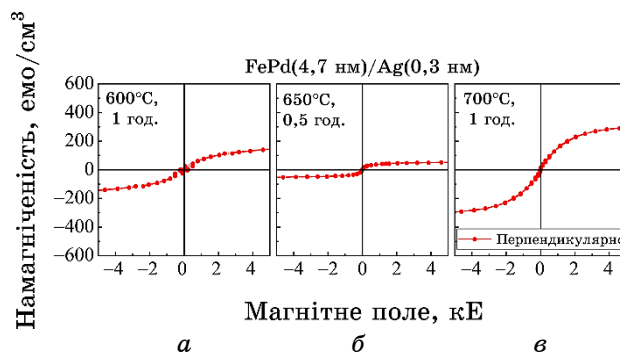


Рис. 4. Криві магнетування $M(H)$ плівок FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) після відпалу у водні за 600°C протягом 1 години (а), за 650°C протягом 0,5 години (б), за 700°C протягом 1 години (в).⁴

е.м.о./см³ порівняно зі станом плівки після осадження (рис. 2, а, рис. 4, а).

За відпалу у водні процес упорядкування значно пришвидшується. Після відпалу за температури у 650°C протягом 0,5 години на дифрактограмі з'являються рефлекси (111) і (200) від неупорядкованої фази A1. Рефлекс (111) зміщено у бік малих кутів внаслідок втілення Гідрогену у кристалічну ґратницю FePd. Плівка стає парамагнетною (рис. 4, б), про що свідчить подальше зменшення намагнетованості наситу до 60 е.м.о./см³. Зміна магнетного стану, ймовірно, пов'язана з втіленням атомів Гідрогену у ґратницю неупорядкованої фази A1, що приводить до подрібнення зерен FePd.

Збільшення часу відпалу за температури у 650°C до 1 години супроводжується появою надструктурного рефлексу (001) FePd і розщепленням базового рефлексу (200) на (200) і (002), що вказує на утворення впорядкованої фази $L1_0$ -FePd у плівці (рис. 3). Рефлекс (200) зміщується в бік великих кутів, що вказує на зменшення періоду ґратниці a порівняно з попереднім відпалом (рис. 3). Магнетні властивості підтверджують утворення магнетотвердої фази $L1_0$ (рис. 5, а). Коерцитивна сила плівки FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) після відпалу у водні за температури у 650°C протягом 1 години в перпендикулярно до площини прикладеному магнетному полі становить 2,9 кЕ (рис. 5, а). У магнетному полі, прикладеному паралельно площині плівки, коерцитивна сила плівки має менше значення (0,8 кЕ) (рис. 4, а).

Плівка FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) після відпалу за 650°C 1 годину має виражену анізотропію магнетних властивостей (рис. 5, а). За виглядом петлі гістерези можна відмітити, що після відпалу у водні за 650°C 1 годину у плівці присутня як магнетотверда впо-

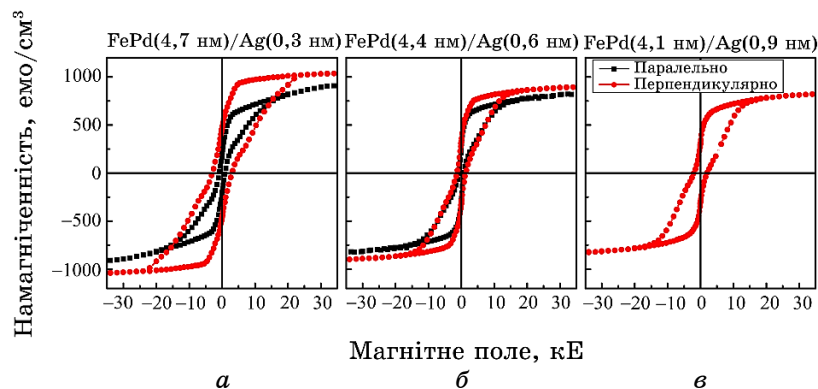


Рис. 5. Криві магнетування $M(H)$ плівок FePd/Ag після відпалу у водні за 650°C 1 годину.⁵

рядкована фаза $L1_0$ -FePd, так і залишок магнетом'якої фази A1.

З підвищенням температури відпалу 1 годину у водні до 700°C на дифрактограмі зникає надструктурний рефлекс (001) $L1_0$, а базовий (111) малої інтенсивності знову зміщується у бік малих кутів (рис. 3), що приводить до зміни магнетних властивостей плівки. Плівка стає магнетом'якою з намагнетованістю наситу у 340 е.м.о./см^3 (рис. 4, в).

На рисунку 6 представлено дифрактограми плівок FePd(4,4 нм)/Ag(0,6 нм) і FePd(4,1 нм)/Ag(0,9 нм) після відпалу у водні за

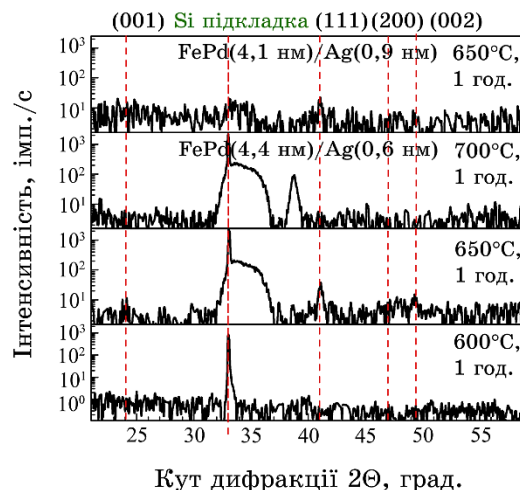


Рис. 6. Дифрактограми плівок FePd(4,4 нм)/Ag(0,6 нм) і FePd(4,1 нм)/Ag(0,9 нм) після відпалу у водні за температур у $600\text{--}700^\circ\text{C}$.⁶

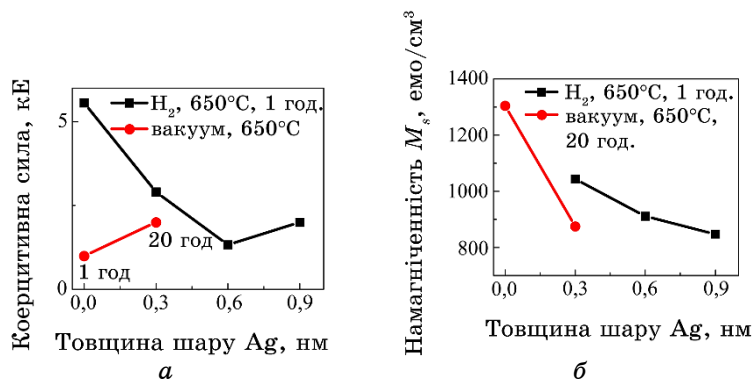


Рис. 7. Зміна коерцитивної сили та намагнетованості наситу M_s плівок FePd/Ag в перпендикулярно прикладеному магнетному полі з товщиною додаткового шару Ag.⁷

температур у 600–700°C. На дифрактограмі після відпалу плівки FePd(4,4 нм)/Ag(0,6 нм) за 600°C присутній рефлекс тільки від підкладинки. Після відпалу за температури у 650°C 0,5 години на дифрактограмі можна виявити рефлекс (111) FePd, який може належати як неупорядкованій структурі A1, так і впорядкованій структурі $L1_0$. Підвищення температури відпалу до 700°C супроводжується зникненням рефлексу (111) FePd та появою рефлексу на куті $2\theta = 38,8^\circ$ більшої інтенсивності, який може належати потрібному стопу FePd(Ag) і частково Ag(111) з кубічною ґратницею, що може свідчити про дифузцію Аргентуму до поверхні плівки з утворенням аксіальної текстури (рис. 6).

Зі збільшенням товщини нижнього шару Ag до 0,9 нм інтенсивність рефлексу (111) FePd після відпалу за 650°C значно зменшується (рис. 6).

Дослідження магнетних властивостей показало, що, незалежно від кількості срібла у плівках FePd/Ag, після відпалу у водні за температури у 650°C протягом 1 години утворюється впорядкована фаза $L1_0$ -FePd (рис. 5). За формою петель гістерези можна зробити висновок, що окрім магнетотвердої фази $L1_0$ -FePd у плівках FePd(4,4 нм)/Ag(0,6 нм) і FePd(4,1 нм)/Ag(0,9 нм) після відпалу у водні за температури у 650°C все ще є магнетом'яка неупорядкована фаза A1-FePd (рис. 5). Коерцитивна сила плівок FePd/Ag зменшується зі збільшенням товщини додаткового шару Ag (рис. 7, а). Водночас плівки стають магнетоізотропними. Із збільшенням кількості леґувального елементу Ag у плівці також зменшується намагнетованість наситу. Це пов'язане з тим, що срібло є діамagnetиком (рис. 7, б).

На рисунках 8 і 9 представлено зображення морфології поверхні плівок FePd/Ag. Після відпалу у вакуумі плівки FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) протягом 20 годин поверхня плівки є шерсткою (рис. 8, а). На зображеннях морфології поверхонь плівок FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) і FePd(4,1 нм)/Ag(0,9 нм) після відпалу в середовищі H_2 за температур у 600°C та 650°C впродовж 1 години відповідно присутні нанорозмірні тріщини, що є характерними дефектами плівок після насичення їх Гідрогеном (рис. 8, б, рис. 9, в).

Після відпалу у водні за температури у 650°C шерсткість поверхні плівок більша, ніж за 600°C та 700°C (рис. 10, а). Це може бути пов'язане з процесом упорядкування FePd. Різне співвідношення товщини шарів FePd та Ag майже не впливає на шерсткість плівки після відпалу за 650°C. Для всіх плівок FePd/Ag за цієї температури термічного оброблення у середовищі водню шерсткість поверхні становить ≈ 9 нм (рис. 10, б). Це значно менше порівняно з відпалом у вакуумі за температури 650°C протягом 20 годин (рис. 10, б).

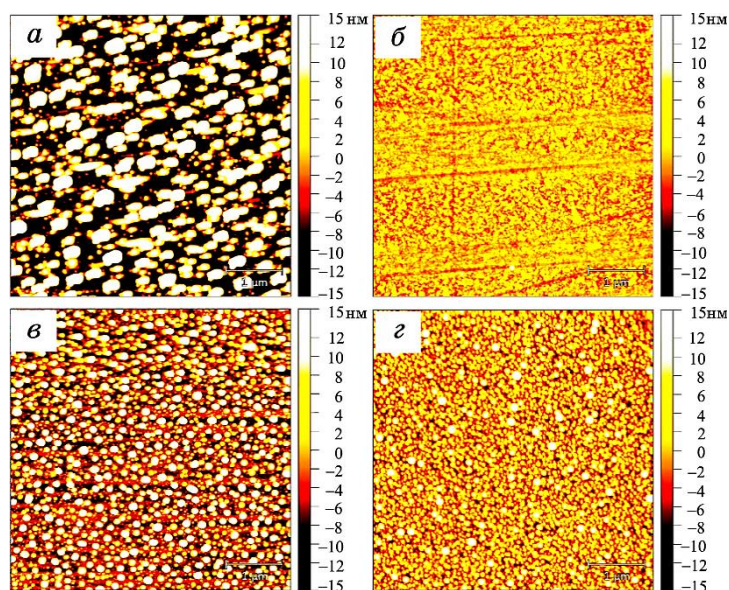


Рис. 8. Зображення морфології поверхні плівок FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм): після відпалу у вакуумі за 650°C протягом 20 годин (а); після відпалу у водні протягом 1 години за температур у 600°C (б), 650°C (в) та 700 °C (г).⁸

Таким чином, плівка FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) після відпалу в середовищі водню за температури у 650°C тривалістю в 1 годину має більшу коерцитивну силу в перпендикулярно прикладеному магнетному полі, ніж після відпалу у вакуумі за аналогічної температури з тривалістю відпалу у 20 годин (рис. 7, а). Pd сприяє дисоціації молекули H_2 на атоми. Атоми Гідрогену проникають у ґратницю FePd та розташовуються в октаедричних і тетраедричних порожнинах. Водночас збільшується об'єм елементарної комірки FePd та послаблюються міжатомові зв'язки $Fe \leftrightarrow Pd$. Це сприяє процесам упорядкування та формуванню впорядкованої фази $L1_0$ -FePd з анізотропією магнетних властивостей. Збільшення концентрації Аргентуму у плівці та формування стопу FePdAg зменшує коерцитивну силу.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що для формування упорядкованої фази $L1_0$ -FePd у плівці FePd(4,7 нм)/Ag(0,3 нм) потрібно проводити довготривалий відпал у вакуумі за температури у 650°C (до 12 годин). Відпал у водні протягом 1 години за такої температури приводить до пришвидшення процесів упорядкування у плівках FePd(4,7

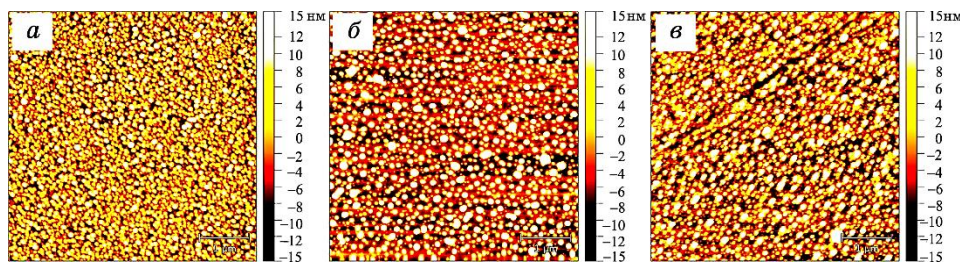


Рис. 9. Зображення морфології поверхні плівок FePd(4,4 нм)/Ag(0,6 нм) після відпалу у середовищі водню за 600°C (а), 650°C (б), а також плівок FePd(4,1 нм)/Ag(0,9 нм) за 650°C (в).⁹

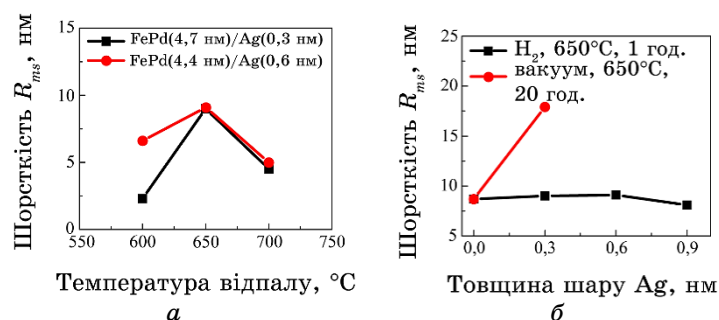


Рис. 10. Зміна шерсткості поверхні плівок FePd/Ag з температурою відпалу у водні (а) та з товщиною додаткового шару Ag (б).¹⁰

нм)/Ag(0,3 нм) та утворення впорядкованої фази $L1_0$ -FePd з більшою коерцитивною силою в перпендикулярно прикладеному магнетному полі, вираженою анізотропією магнетних властивостей та острівцевою структурою. Зміна магнетних станів пов'язана з втіленням атомів Гідрогену у кристалічні ґратниці фаз A1 і $L1_0$ -FePd. Зі збільшенням товщини нижнього шару Ag від 0,3 нм до 0,9 нм коерцитивна сила й анізотропія магнетних властивостей зменшуються. Важливим чинником для практичного застосування плівок на основі FePd є менша шерсткість поверхні після відпалу у водні.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку всім співробітникам кафедри експериментальної фізики-4 Університету м. Авґсбург (ФРН), завідувачу кафедри професору М. Альбрехту, доктору Г. Беддісу та Н. Шмідт за виготовлення зразків, допомогу у проведенні досліджень і обробці результатів.

Роботу виконано за фінансової підтримки німецької служби академічних обмінів (DAAD) (гранти ID No. 57198300 (2015/2016), No. 57291435 (2016/2017) і No. 57630758 (2022/2023)) у рамках стипендіальної програми Леонарда Ойлера.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. Best, M.F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, and M. F. Doerner, *IEEE Trans. Magn.*, **36**: 10 (2000); <https://doi.org/10.1109/20.824418>
2. D. Weller, G. Parker, O. Mosendz, A. Lyberatos, D. Mitin, N. Y. Safonova, and M. Albrecht, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34**: 060801 (2016); <https://doi.org/10.1116/1.4965980>
3. O. V. Shamis, I. A. Vladymyrskyi, Yu. M. Makogon, and S. I. Sidorenko, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 3: 337 (2018); <https://doi.org/10.15407/ufm.19.03.337>
4. T. Liu, L. Ma, S. Q. Zhao, D. D. Ma, L. Li, G. Cheng, and G. H. Rao, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**: 3616 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5963-6>
5. P.-Ch. Chang, T.-H. Chuang, D.-H. Wei, and W.-Ch. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **116**: 102407 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5142625>
6. Z. Yanli, C. Gang, X. Xiaozong, P. Kuang, L. Lin, D. Yusong, Z. Xin, M. Lei, and G. Zhengfei, *Rare Met. Mater. Eng.*, **46**: 1788 (2017); [https://doi.org/10.1016/s1875-5372\(17\)30167-4](https://doi.org/10.1016/s1875-5372(17)30167-4)
7. J. Ko, T. Bae, and J. Hong, *J. Appl. Phys.*, **112**: 113919 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4769737>
8. Y. J. Chiu, C. Y. Shen, H. W. Chang, and S. R. Jian, *Results Phys.*, **9**: 17 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.024>
9. B. Li, W. Liu, X. G. Zhao, S. Ma, W. J. Gong, J. N. Feng, F. Wang, and Z. D. Zhang, *Mater. Lett.*, **100**: 58 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.102>
10. Y. Tokuoka, Y. Seto, T. Kato, and S. Iwata, *J. Appl. Phys.*, **115**: 17B716 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4864251>
11. P. V. Makushko, M. N. Shamis, N. Y. Schmidt, I. E. Kotenko, S. Gulyas, G. L. Katona, T. I. Verbytska, D. L. Beke, M. Albrecht, and Iu. M. Makogon, *Applied Nanoscience*, **10**, No. 12: 4809 (2020); <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-020-01552-2>
12. P. V. Makushko, M. Yu. Verbytska, M. N. Shamis, T. I. Verbytska, G. Beddies, N. Y. Safonova, M. Albrecht, and Iu. M. Makogon, *Applied Nanoscience*, **10**, No. 8: 2775 (2020). <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-019-01066-6>
13. P. V. Makushko, M. Yu. Verbytska, M. N. Shamis, A. P. Burmak, Ya. A. Berezniak, K. A. Graivoronska, T. I. Verbytska, and Yu. N. Makogon, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **58**, Iss. 3–4: 197 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00064-1>
14. M. N. Shamis, N. Y. Schmidt, T. I. Verbytska, P. V. Makushko, G. Beddies, M. Albrecht, and Yu. N. Makogon, *Applied Nanoscience*, **12**, No. 4: 1227 (2022); <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01809-4>
15. M. N. Shamis, P. V. Makushko, I. D. Biesiedin, Ya. O. Berezniak,

- K. O. Hraivoronska, T. I. Verbytska, and Yu. M. Makohon, *Metalofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 4: 505 (2021); <https://mfint.imp.kiev.ua/article/v43/i04/MFiNT.43.0505.pdf>
16. A. Vladymyrskyi, M. V. Karpets, F. Ganss, G. L. Katona, D. L. Beke, S. I. Sidorenko, T. Nagata, T. Nabatame, T. Chikyow, G. Beddies, M. Albrecht, and I. M. Makogon, *J. Appl. Phys.*, **114**, Iss. 16: 164314 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4827202>
 17. E. A. Gonzalez, P. V. Jasen, N. J. Castellani, and A. Juan, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**: 1799 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.05.008>
 18. E. A. Gonzalez, P. V. Jasen, N. J. Castellani, and A. Juan, *Solid State Commun.*, **131**: 81 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.04.046>
 19. P. V. Jasen, E. A. Gonzalez, N. J. Castellani, and A. Juan, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **71**: 1 (2005); <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.235422>
 20. P.-Ch. Chang, Y.-Ch. Chen, C.-Ch. Hsu et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **710**: 37 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.221>

¹National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', 37, Beresteiskyi Prosp., UA-03056 Kyiv, Ukraine

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

¹ Fig. 1. XRD patterns of FePd(4.7 nm)/Ag(0.3 nm) films after deposition and annealing in vacuum at a temperature of 650°C for 12–20 h.

² Fig. 2. $M(H)$ magnetization curves of FePd(4.7 nm)/Ag(0.3 nm) films after deposition and annealing in vacuum.

³ Fig. 3. XRD patterns of the FePd(4.7 nm)/Ag(0.3 nm) films after annealing in hydrogen at 600–700°C.

⁴ Fig. 4. $M(H)$ magnetization curves of FePd(4.7 nm)/Ag(0.3 nm) films after annealing in hydrogen at 600°C for 1 h (a), 650°C for 0.5 h (b), 700°C for 1 h (c).

⁵ Fig. 5. $M(H)$ magnetization curves of FePd/Ag films after annealing in hydrogen at 650°C for 1 h.

⁶ Fig. 6. XRD patterns of the FePd(4.4 nm)/Ag(0.6 nm) and FePd(4.1 nm)/Ag(0.9 nm) films after annealing in hydrogen at 600–700°C.

⁷ Fig. 7. Change in the coercivity and saturation magnetization M_s of FePd/Ag films in out-of-plane applied field with the additional Ag-layer thickness.

⁸ Fig. 8. Image of surface morphology of FePd(4.7 nm)/Ag(0.3 nm) films: after annealing in vacuum at 650°C for 20 h (a); after annealing in hydrogen for 1 h at temperatures of 600°C (b), 650°C (c) and 700°C (d).

⁹ Fig. 9. Image of surface morphology of FePd(4.4 nm)/Ag(0.6 nm) films after annealing in a hydrogen environment at 600°C (a), 650°C (b) and FePd(4.1 nm)/Ag(0.9 nm) films at 650°C (c).

¹⁰ Fig. 10. Change in the surface roughness of FePd/Ag films with the annealing temperature in hydrogen (a) and the thickness of the additional Ag layer (b).

PACS numbers: 73.23.Ad, 73.40.Jn, 73.61.At, 73.63.Bd, 81.07.Bc, 81.40.Rs, 85.35.Gv

Балістичне перенесення заряду в нанорозмірних плівках міді

Р. І. Бігун, В. Г. Апопій, Б. П. Коман

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1,
79000 Львів, Україна*

Експериментально досліджено структуру й електричні параметри нанорозмірних металічних плівок міді, сформованих на чистій скляній підкладинці та підкладинці, попередньо покритій змочувальним підшаром стибію масовою товщиною у 0,4 нм. Проаналізовано межі застосовності моделей класичного (Фукса–Зондгаймера та Намби) та балістичного (Фішмана–Цалецького) перенесення заряду у плівках міді в області позитивного температурного коефіцієнта опору. Показано ефективність змочувальних підшарів стибію для стабілізації структури та пришвидшення металізації плівок міді за балістичного режиму перенесення заряду.

Structure and electrical parameters of nanosize copper metallic films deposited on clean glass substrate and substrate pre-coated with wetting underlayer of antimony film with mass thickness of 0.4 nm are experimentally investigated. The limits of classical (Fuchs–Sondheimer and Namba) and ballistic (Fishman–Calecki) models' applicability for the charge transport in copper films in size range of positive temperature coefficient of resistance are analysed. The effectiveness of wetting antimony underlayers in stabilizing the structure and accelerating the copper-films' metallization in the ballistic regime for the charge transport is shown.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, електропровідність, перенесення заряду.

Key words: thin metal films, electrical conductivity, charge transport.

(Отримано 19 жовтня 2023 р.)

1. ВСТУП

Розвиток сучасної електроніки неможливий без подальшої мік-

ромініятюризації провідних електронних систем з використанням підходів і методик формування стабільних металевих покриттів з унікальними електрооптичними параметрами товщиною до 10 нм [1]. Відкритим залишається питання механізмів електротранспортних процесів у металевих наносистемах. Механізми електроперенесення в нанорозмірних шарах істотно відрізняються від аналогічних процесів у масивних металевих зразках, у яких геометрична товщина плівки металу d значно перевищує довжину вільного пробігу електрона λ ($\lambda \ll d$). Істотну відмінність властивостей, перш за все, зумовлено розмірним впливом розсіювання електронів на поверхні нанорозмірної плівки металу [2].

В роботі обговорено модельні підходи до опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в області балістичного перенесення заряду, де внесок поверхневого розсіювання є переважаючим. Експериментально досліджено розмірні залежності електропровідності нанорозмірних електрично суцільних плівок міді в області позитивного температурного коефіцієнта опору металу ($\beta > 0$), осаджених на чисту скляну підкладку та підкладку, попередньо покриту підшаром стибію масовою товщиною у 0,4 нм.

Формування електрично суцільних металевих плівок з металічним характером провідності ($\beta > 0$) на поверхні діелектричних підкладок у післяперколяційній області товщин ($d > d_c$) є достатньо складним технологічним процесом через високу активність зародків кристалізації, як наслідок коагуляції зародків у процесі конденсації пари металу на поверхні діелектричної підкладки. Є деяка мінімальна товщина шару металу d_c , за якої у диспергованій плівці металу зароджується підсистема з омічним перенесенням заряду (percolation threshold). Величина d_c задається технологічними особливостями конденсації, росту та зародження плівки металу (швидкість конденсації металу, температура підкладки під час нанесення шару, режими термооброблення плівки після конденсації), а також фізико-хімічними властивостями матеріалів конденсату та стану поверхні підкладки [3]. Одним з ефективних методів впливу на згадані процеси, зокрема зменшення d_c шляхом протидії процесам коалесценції зародків кристалізації, є модифікування поверхні підкладки попереднім нанесенням шарів змочувальних речовин масовою товщиною до 2 нм, які істотно протидіють коагуляції зародків конденсації металу, чим сприяють пошаровому формуванню металевого конденсату. Використання змочувальних підшарів уможливило створення провідних металевих покриттів (позитивний температурний коефіцієнт опору) масовою товщиною в декілька атомарних шарів [4, 5]. В [4, 5] плівки хрому осаджували на підшарах германію товщинами у 1–3 нм, що дало змогу вивчати Голлів і Зеє-

беків ефекти в електрично суцільних металевих плівках хрому. В [6] також вдалось істотно понизити товщину перколяційного переходу d_c в плівках золота, срібла та міді завдяки змочувальним підшарам стибію, германію та силіцію.

Актуальність проблематики зумовлено складністю виготовлення стабільних, електрично суцільних металевих плівок в інтервалі товщин до 10 нм. Повноцінна інформація стосовно механізмів впливу змочувальних підшарів на структуру й електричні властивості металевих плівок, осаджених на їхні поверхні, на даний час відсутня. Спробу частково вияснити питання, пов'язані з природою впливу змочувальних підшарів, зроблено у наших попередніх роботах [6–8].

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Дослідження електропровідних параметрів плівок металів проведено в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів у системі не перевищував $p < 10^{-6}$ Па) у скляних приладах. Плівки міді наносили шляхом конденсації пари термічно випаровуваного металу на охолоджені до 78 К або 90 К обтоплені скляні підкладинки та скляні підкладинки, попередньо покриті підшаром стибію досліджуваної товщини. Підшар стибію наносили на поверхню скла безпосередньо перед конденсацією плівок міді. Вивчали свіжонанесені (as-deposited) плівки міді за температур зрідженого азоту та зрідженого кисню. Додаткову інформацію стосовно методики формування та дослідження нанорозмірних плівок описано в [6].

Електропровідність у плівках металів, нанесених на змочувальний підшар стибію, спостерігається за товщин, значно менших, аніж це має місце у плівках, нанесених в ідентичних умовах на обтоплене скло. Зазначене ілюструє рис., на якому наведено залежності добутку питомого електричного опору ρ на товщину d , — $\rho d = f(d)$, — від товщини d плівки міді, сконденсованої (quench condensed) змішанням з холодним підшаром Sb масовою товщиною у 0,4 нм (рис., крива 1) або чистою поверхнею скла (рис., крива 2). З точки зору модельного підходу опис розмірних залежностей $f(d)$ можна запропонувати лише для електрично суцільних плівок металів ($\beta > 0$). Згідно з підходом типу «температурних зон», низькотемпературний відпал ($T \leq (0,1 - 0,2)T_{\text{топ}}$, де $T_{\text{топ}}$ — температура топлення металу, $T_{\text{топ Cu}} \cong 1086$ К) слабо впливає на структурні зміни плівки металу (коалесценція острівців, міграція атомів металу на поверхні підкладинки, заліковування дефектів, зміна розмірів кристалітів тощо). Оцінку знаку та величини температурного коефіцієнта опору свіжонанесених плівок міді здійснено в температурному інтервалі від 78 К

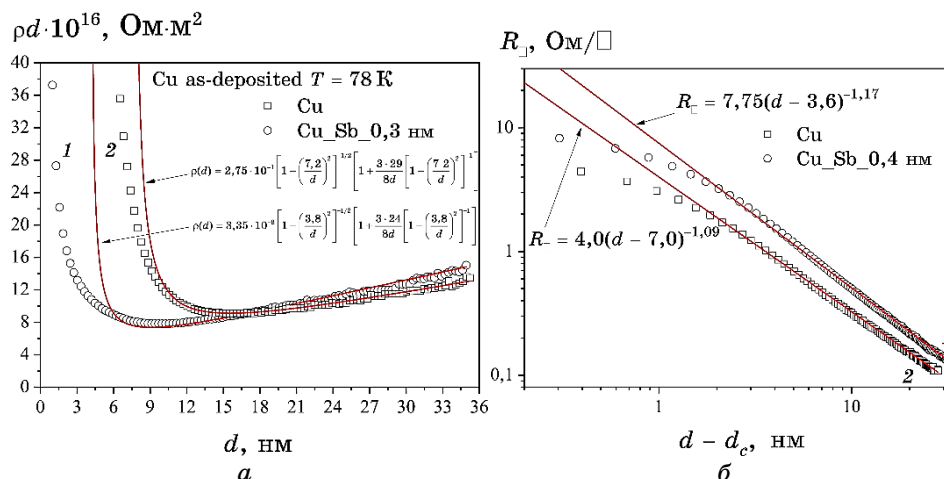


Рис. Розмірні залежності $\rho(d)d = f(d)$ та опору на квадрат $R_{\square} = R_{\square}(d - d_c)$ плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку (криві 2) та підкладку, попередньо покриту підшаром стибію товщиною у 0,4 нм (криві 1) за температури у 78 К (as-deposited or quench condensed metal films).¹

(температура зрідженого азоту) до 90 К (температура зрідженого кисню). Було встановлено, що зміна знаку β з негативного на позитивний для плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку, виникає для $d_{\beta=0} = 7,4$ нм; в той же час у аналогічних зразках, осаджених на підшар стибію у 0,4 нм ця зміна спостерігається для $d_{\beta=0} = 3,8$ нм.

Розмірні залежності питомого опору свіжосконденсованих (as-deposited or quench condensed) плівок добре описуються модельними підходами Фукса-Зондгаймера та Намби [2, 6]. Згідно з рис., а, для плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку (рис., а, крива 2), в діяпазоні товщин $d > 12$ нм згадані залежності описуються в рамках моделю Намби [6]. В той же час для аналогічних плівок, осаджених на підшар стибію у 0,4 нм, розмірна область змістилася в бік менших товщин, що відповідає інтервалу товщин $d > 6$ нм. Для опису розмірного ходу питомого опору цих експериментальних залежностей коректним є поняття питомого опору плівки безмежної товщини ρ_{∞} із структурою, аналогічною кристалічній будові досліджуваної плівки, оскільки розмір зерна у плівках міді майже не змінюється з ростом d . Це також підтверджує лінійний характер ходу розмірної залежності $\rho d = f(d)$ (рис., а). Відповідні значення кінетичних коефіцієнтів та апроксимаційний вираз Намби наведено на рис., а (суцільні криві):

$$\rho(\bar{d}) = \rho_{\infty} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3\lambda}{8\bar{d}} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1} \right\}; \quad (1)$$

тут d — середня товщина плівки металу, λ — довжина вільного пробігу електрона у плівці металу, а h — середня амплітуда поверхневих неоднорідностей товщини плівки металу. Зауважимо, що формування плівки міді на підшарі стибію товщиною у 0,4 нм спричинило збільшення питомого опору в 1,22 рази та зменшення довжини вільного пробігу майже в 1,2 рази. Середня амплітуда поверхневих неоднорідностей зменшилась у майже 2 рази. Додаткова аналіза розмірних залежностей у рамках перколяційного підходу [9] вказує на те, що товщина d_c появи у плівці металу першого кластера з омічним механізмом перенесення заряду змістилась в область менших товщин на майже 3,4 нм. Це істотно пришвидчило металізацію плівки міді, про що також свідчить зміна знаку β в області менших товщин плівок міді.

В аналізі внеску поверхневого розсіяння носіїв струму у загальний питомий опір плівки металу $\rho(d)$ слід відокремити ці величини через введення так званої залишкової провідності σ_{res} , де $\sigma_{res} = 1 / \rho_{res} = 1 / (\rho(d) - \rho_{\infty})$. Модель Фукса–Зондгаймера [6] прогнозує лінійне зростання σ_{res} з ростом товщини плівки металу: $\sigma_{res} \propto d$. У плівках, товщина яких не перевищує 6 нм (рис., а, крива 1) і 12 нм (рис., а, крива 2), проявляється балістичне перенесення заряду, оскільки хід експериментальних залежностей $\rho d = f(d)$ відрізняється від ходу апроксимаційного виразу Намбі. Подальше зменшення товщини плівки металу істотно змінює хід залежності $\rho(d)$, оскільки за цих товщин може проявлятися вплив квантування складової квазіімпульсу електрона, перпендикулярної до поверхні плівки [10]. В результаті залишкова провідність σ_{res} в області балістичного перенесення заряду описується степеневою залежністю: $\sigma_{res} \propto d^{\alpha}$ [15]. За Фішманом і Цалецьким [10] показник степеня α залежно від умов перенесення заряду змінюється в інтервалі $2,1 \leq \alpha \leq 6$; це відповідає перенесенню заряду як у металевому зразку (2,1), так і високоомному напівпровіднику (6).

Слід наголосити, що, на відміну від плівок напівметалів (Sb чи Bi), на розмірних залежностях питомого опору $\rho(d)$ металічних плівок відсутні осциляції. Причина полягає в тому, що довжина де Бройлевої хвилі електрона в металі λ_D сумірна періоду кристалічної ґратниці. В результаті неоднорідності поверхні атомного масштабу порушують формування когерентних електронних хвиль. Теоретична аналіза впливу середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h на умови балістичного перенесення заряду в плівці металу показала, що зменшення h веде до збільшення

коефіцієнта α , що добре корелює з нашими експериментальними результатами [11].

4. ВИСНОВКИ

Підсумовуючи результати експериментальних досліджень розмірних залежностей $\rho d = f(d)$ для нанорозмірних плівок міді, осаджених на підшари стибію, можна зробити наступні висновки.

Використання змочувальних підшарів матеріалів, що послаблюють коагуляцію матеріалів, уможливорює формувати нанорозмірні електрично суцільні металеві конденсати міді меншої товщини. Зміною масової товщини підшару вдається впливати на кінетичні коефіцієнти та параметри поверхневих неоднорідностей.

Розмірні залежності електропровідності нанорозмірних плівок металів достатньо добре описуються сучасними теоріями класичного та балістичного розмірних ефектів у плівках міді.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yong-Bum Park, Sangeon Lee, Mustafa Tobah, Taigao Ma, and L. Jay Guo, *Optical Materials Express*, **13**, Iss. 2: 304 (2023); <https://doi.org/10.1364/OME.473277>
2. R. S. Smith, E. T. Ryan, C.-K. Hu, K. Motoyama, N. Lanzillo, D. Metzler, L. Jiang, J. Demarest, R. Quon, L. Gignac, C. Breslin, A. Giannetta, and S. Wrigh, *AIP Advances*, **9**: 025015 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5063896>
3. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, М. Д. Бучковська, В. М. Гаврилюх, Д. С. Леонов, *Металлофізика та новітні технології*, **42**, № 12: 1629 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1629>
4. K. Schroder, Le. Zhang, and W.-T. Ger, *phys. stat. sol. (b)*, **181**: 421 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221810217>
5. K. Schroder and Le. Zhang, *phys. stat. sol. (b)*, **183**: k5 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221830131>
6. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
7. Р. І. Бігун, В. М. Гаврилюх, Б. П. Коман, Я. А. Пастирський, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофізика и новейшие технологии*, **38**, № 9: 1167 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1167>
8. R. I. Bihun, M. D. Buchkovs'ka, B. P. Koman, and D. S. Leonov, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **20**, вип. 4: 929 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04>
9. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991); <https://doi.org/10.1080/00107519108213805>
10. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1302>
11. R. I. Bihun, M. D. Buchkovska, B. R. Penyukh, O. M. Koplak, V. H. Apopii,

and A. J. Farenjuk, *Electronics and Information Technologies*, **22**: 15 (2023); <https://doi.org/10.30970/eli.22.2>

REFERENCES

1. Yong-Bum Park, Sangeon Lee, Mustafa Tobah, Taigao Ma, and L. Jay Guo, *Optical Materials Express*, **13**, Iss. 2: 304 (2023); <https://doi.org/10.1364/OME.473277>
2. R. S. Smith, E. T. Ryan, C.-K. Hu, K. Motoyama, N. Lanzillo, D. Metzler, L. Jiang, J. Demarest, R. Quon, L. Gignac, C. Breslin, A. Giannetta, and S. Wrigh, *AIP Advances*, **9**: 025015 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5063896>
3. R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, M. D. Buchkovska, V. M. Havryliukh, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 12: 1629 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1629>
4. K. Schroder, Le. Zhang, and W.-T. Ger, *phys. stat. sol. (b)*, **181**: 421 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221810217>
5. K. Schroder and Le. Zhang, *phys. stat. sol. (b)*, **183**: k5 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221830131>
6. A. P. Shpak, R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, and Yu. A. Kunytskyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, Iss. 2: 339 (2010).
7. R. I. Bihun, V. M. Havryliukh, B. P. Koman, Ya. A. Pastyrskyi, Z. V. Stasiuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1167 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1167>
8. R. I. Bihun, M. D. Buchkovska, B. P. Koman, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 929 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04>
9. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991); <https://doi.org/10.1080/00107519108213805>
10. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1302>
11. R. I. Bihun, M. D. Buchkovska, B. R. Penyukh, O. M. Koplak, V. H. Apopii, and A. J. Farenjuk, *Electronics and Information Technologies*, **22**: 15 (2023); <https://doi.org/10.30970/eli.22.2>

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

¹ Fig. Size dependences of $\rho(d)d = f(d)$ and resistance per square $R_{\square} = R_{\square}(d - d_c)$ for the copper films deposited on a clean glass substrate (curves 2) and the substrate pre-coated with a 0.4 nm antimony sublayer (curves 1) at temperature of 78 K (as-deposited or quench condensed metal films).

PACS numbers: 61.72.Mm, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.A-, 68.55.J-, 81.15.Cd, 82.80.Pv

Surface Morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering

O. M. Bordun¹, I. O. Bordun¹, I. I. Medvid¹, M. V. Protsak¹,
I. Yo. Kukharsky¹, V. G. Bihday¹, I. M. Kofliuk¹, I. Yu. Khomyshyn¹,
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 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films are obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering in an argon atmosphere on the single-crystal NaCl and amorphous $\nu\text{-SiO}_2$ substrates. The study of the surface morphology of thin films by atomic force microscopy (AFM) shows that the average diameter of the grains forming the film surface decreases from 320 nm to 211 nm, when switching over from NaCl substrates to $\nu\text{-SiO}_2$ ones. The heat treatment of films on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates in an argon atmosphere has weak effect on the average grain diameter, while heat treatment in an air leads to an increase in the average grain diameter to 316 nm. XPS spectra show that, after high-temperature annealing, the studied films may contain an excessive presence of the Ga_2O_3 phase in addition to the ZnGa_2O_4 phase. It has been found that, when $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films are annealed in an air, grain growth occurs along the film surface, and when annealed in an argon atmosphere, grain growth occurs perpendicularly to the film surface.

Методом височастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення в атмосфері аргону на монокристалічних підкладках NaCl та аморфних підкладках $\nu\text{-SiO}_2$ одержано тонкі плівки $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$. Дослідження морфології поверхні тонких плівок методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) показали, що з переходом від підкладок NaCl до $\nu\text{-SiO}_2$ середній діаметр зерен, що формують поверхню плівки, зменшується від 320 нм до 211 нм. Термооброблення плівок на підкладках з $\nu\text{-SiO}_2$ в атмосфері аргону слабо впливає на середній діаметр зерен, а термооброблення на повітрі приводить до зростання середнього діаметра зерен до 316 нм. На основі XPS-спектрів показано, що після високотемпературного відпалу у досліджуваних плівках, окрім фази ZnGa_2O_4 , можли-

ва надлишкова присутність фази Ga_2O_3 . Встановлено, що за відпалу плівок $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ на повітрі відбувається зростання зерен вздовж поверхні плівки, а за відпалу в атмосфері аргону відбувається зростання зерен перпендикулярно до поверхні плівки.

Key words: zinc gallate, chrome activator, thin films, crystallites, surface morphology.

Ключові слова: галат Цинку, хромистий активатор, тонкі плівки, кристаліти, морфологія поверхні.

(Received 6 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Recently, due to the widespread use of metal oxide thin films in optoelectronics and instrumentation [1–6], researchers have shown interest in studying the properties of zinc gallate-based thin films— ZnGa_2O_4 . Due to their good optical, dielectric, and performance properties, pure and activated ZnGa_2O_4 thin films are widely used in vacuum fluorescent and field emission displays, electronic devices, and gas sensors [7–16]. A wide range of studies on one-dimensional zinc gallate ZnGa_2O_4 nanostructures (nanoparticles, nanowires, and nanotubes) has shown that such one-dimensional nanostructures are characterized by quite interesting optical and electrical properties [17–21]. However, researchers have questions about the reliability and stability of such nanostructures. The problems mentioned earlier can be overcome by using nanometre thin film structures. At the same time, both pure and activated ZnGa_2O_4 films exhibit effective luminescent properties and are widely studied for practical use in electron-optical devices [22–24]. Based on this, an important task arises to develop and improve thin-film materials based on ZnGa_2O_4 to expand the potential scope of their use. In general, the question of the physical properties of thin films is complicated by the fact that films do not always have a perfect structure. Obtaining the required and stable reproducible properties of polycrystalline films is further complicated by the presence of intergranular boundaries (IGBs). The physical properties of polycrystalline thin films are largely determined not only by the material properties but also by the energy levels arising from the presence of the IMBs. It is clear that such levels are also determined by the size of the crystallites that form the thin films. This leads to the study of the surface morphology of ZnGa_2O_4 thin films using atomic force microscopy (AFM). The films in this work were obtained by the method of RF ion-plasma sputtering, which is optimal for obtaining homogeneous semiconductor and dielectric films [25].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films with a thickness of 0.3–1.0 μm were obtained by RF ion plasma sputtering on single-crystal NaCl substrates and amorphous fused quartz $\nu\text{-SiO}_2$ substrates. The RF sputtering was carried out in an argon atmosphere in a system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. The feedstock was a mixture of ZnO and Ga_2O_3 oxides of the 'OCЧ' grade (extra pure) of stoichiometric composition. The concentration of Cr^{3+} activator was of 1 mol.%. After the films were deposited on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates, they were heat treated in argon and air at 1000–1100°C.

The structure and phase composition of the obtained films were studied by x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600). X-ray diffraction studies have shown the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (022), (113), (004), and (333) planes. The characteristic diffractograms of ZnGa_2O_4 thin films were presented earlier in our work [26].

Using an OXFORD INCA Energy 350 energy dispersive spectrometer, elemental analysis of the samples was performed at several points on the surface of the films. The calculations confirmed that the percentage of components in the obtained films corresponded to their percentage in the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ compound.

The elemental composition of the surface of the obtained thin films was analysed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra (XPS, Phoibos 150, Specs) were recorded using a monochromatic x-ray source AlK_α (1486.6 eV) and a hemispherical SPECS analyser, HSA 3500. The binding energy was calibrated against the signal from C1s at 285.0 eV.

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

Microphotographs of the surface of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films obtained by RF ion plasma sputtering on NaCl and $\nu\text{-SiO}_2$ substrates without heat treatment are shown in Fig. 1 and, after heat treatment in the atmosphere of air and argon, are shown in Fig. 2.

The topography of the samples was quantitatively characterized by standard parameters: root mean square roughness, maximum grain height, average grain diameter, average grain area, and grain volume, which were calculated from AFM data for areas of the same size (5000×5000 nm).

The characteristic parameters of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films on various substrates without heat treatment and after heat treatment in

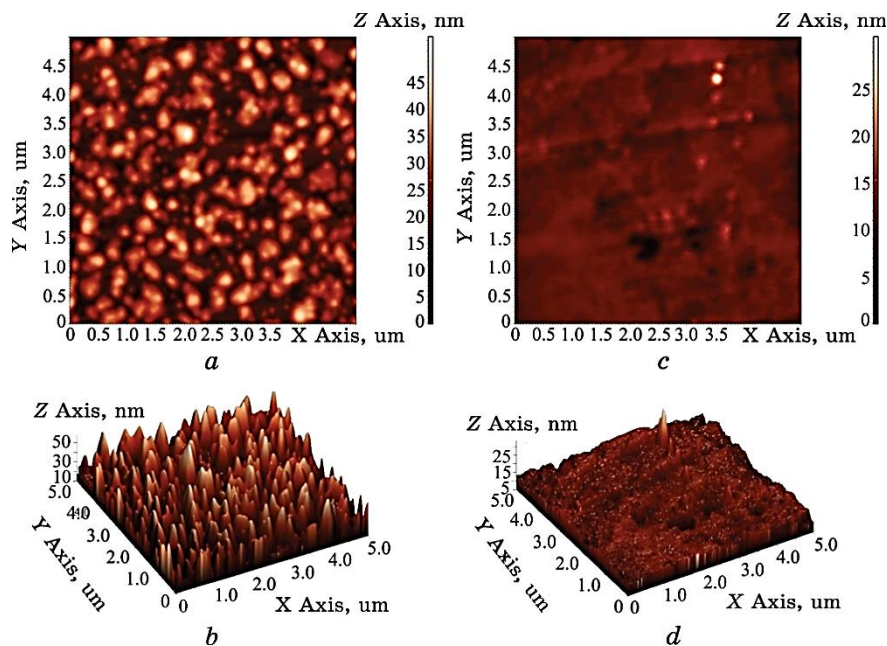


Fig. 1. Images of the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films obtained by RF sputtering without heat treatment on $\nu\text{-SiO}_2$ (*a*, *b*) and NaCl (*c*, *d*) substrates. Images *a* and *c* are two-dimensional, *b* and *d* are three-dimensional.

the atmosphere of air and argon are given in Table.

As can be seen from the results obtained, the change in the type of substrate and the presence of heat treatment has a significant impact on the size of crystal grains and surface roughness of the films.

The analysis of AFM images (Fig. 1 and Fig. 2) and crystal grain parameters (Table) of the surface of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films shows that films deposited on amorphous quartz $\nu\text{-SiO}_2$ substrate are formed from larger grains than when sputtered on a single-crystal NaCl substrate. The size of crystallites of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films sputtered on the $\nu\text{-SiO}_2$ substrate after heat treatment in the atmosphere of air and argon increased significantly. Such an increase in the size of crystalline grains and, in particular, an increase in the average grain diameter and changes in the value of the root mean square roughness indicate a complication of the surface structure.

A comparison of the histograms of the grain height distribution (Fig. 3) shows that, on NaCl substrates, lower grains are formed, from which the surface of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films is formed. At the same time, their diameters are significantly larger ($\cong 1.5$ times)

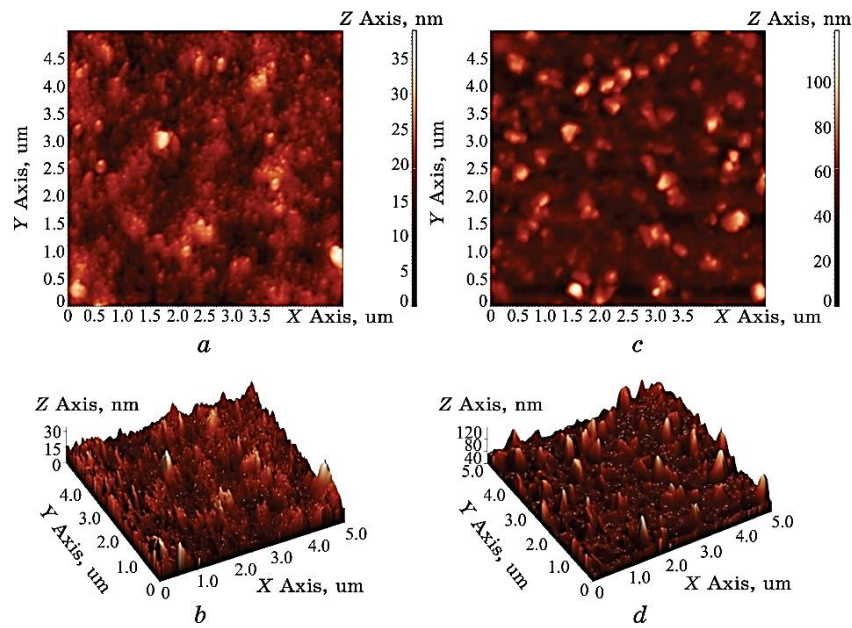


Fig. 2. Images of the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films obtained by RF sputtering on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates after heat treatment in air (*a*, *b*) and argon (*c*, *d*). Images *a* and *c* are two-dimensional, *b* and *d* are three-dimensional.

than those of the unannealed films sputtered on a quartz substrate. The heat treatment of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films in an argon atmosphere significantly affects the increase in grain height compared to unannealed films and films annealed in an air atmosphere. In particular, if we compare the RMS surface roughness of thin films, it is the lowest for films deposited on NaCl substrates compared to unannealed films and films subjected to heat treatment in the air and argon atmosphere deposited on quartz substrates. The annealing of films in an argon atmosphere leads to an increase in this parameter (by $\cong 1.5$ times) compared to unannealed films. For the films annealed in the air atmosphere, a decrease in the value of this parameter is observed compared to the unannealed $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films ($\cong 2.2$ times).

The increase in the size of crystalline grains and the simultaneous decrease in the concentration of grains in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films after heat treatment (Table) indicates the possibility of the transition of the film surface to a more nanostructured state due to the crystallization of the surface layer.

In addition, it can be assumed that the change in the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films after annealing in air and ar-

TABLE. Parameters of crystal grains of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films.

Parameters	Without heat treatment on the substrate NaCl	Without heat treatment on the substrate $\nu\text{-SiO}_2$	Heat treatment in air on the substrate $\nu\text{-SiO}_2$	Heat treatment in Ar on the substrate $\nu\text{-SiO}_2$
Average grain diameter, nm	320	211	316	222
Average square roughness, nm	1.7	9,6	4.4	14.6
Maximum grain height, nm	9.6	11	12	28
Average grain area, nm^2	32200	12100	30400	16100
Average grain volume, nm^3	35900	67600	115000	121000

gon (Fig. 2) is to some extent related to the fact that Zn atoms diffuse from the film at high annealing temperatures. After annealing the films at high temperatures, in addition to the ZnGa_2O_4 phase, the presence of the Ga_2O_3 phase is possible, as observed in Ref. [27].

Some excess of Ga_2O_3 in the structure of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ spinel is confirmed by luminescence studies conducted in [28, 29].

This is also confirmed by our XPS spectra for unannealed $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films and annealed films in the air (Fig. 4). In particular, it was found that for the annealed film, a less intense peak corresponding to the Zn ($2p$) atom was observed in the spectrum compared to the unannealed film. In addition, the intensity of the peaks corresponding to Ga ($3p$) and O ($1s$) atoms for the annealed films is significantly higher compared to the unannealed films.

The characteristic distributions of grain diameter sizes in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films depending on the type of substrate and the presence of heat treatment are shown in Fig. 5.

A thorough review [30] analysed the growth of crystal grains in thin films and the evolution of crystal structures and showed that polycrystalline thin films with thicknesses up to 1 μm , which is typical for our $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films, often have 2D-like structures. In such structures, most grain boundaries are perpendicular to the film surface. Most of the materials analysed in [30] form films of nonequilibrium grains with dimensions smaller than the film thickness and form two-dimensional structures only after annealing. Based on numerical results, authors of [30] also concluded that grain formation in thin films is difficult to describe accurately us-

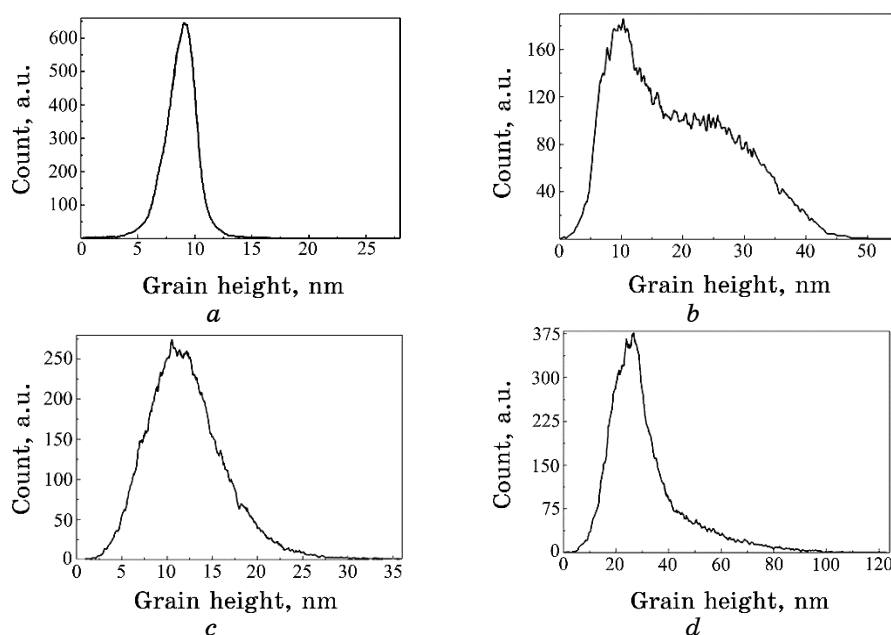


Fig. 3. Grain height distribution on AFM images of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films obtained by RF sputtering without heat treatment on NaCl (a), $\nu\text{-SiO}_2$ (b) substrates and after heat treatment in air (c) and argon (d) on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates.

ing modelling or comparison with experiments that describe the study of foams or monolayers. In general, grain sizes in polycrystalline films are lognormally distributed in size.

In some cases, further grain growth is observed due to ‘anomalous’ growth or preferential growth of several grains, which usually have specific crystallographic orientation relations relative to the surface plane of the substrate. Our results show that this situation is most likely to be typical for the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films, which we have obtained. When the number of growing grains leads to a ‘matrix’ of grains beyond the static boundaries, a bimodal grain size distribution develops, which is called secondary grain growth [31]. Grains growing abnormally often have a limited or homogeneous texture. Secondary grain growth in thin films typically involves an evolution in the grain texture distribution as well as an evolution in the grain size distribution.

Our results of the distribution of grain diameter sizes in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films (Fig. 5) indicate that, when these films are deposited on NaCl substrates, a bimodal distribution of diameters with a maximum in the 320 nm region is observed. On the growing

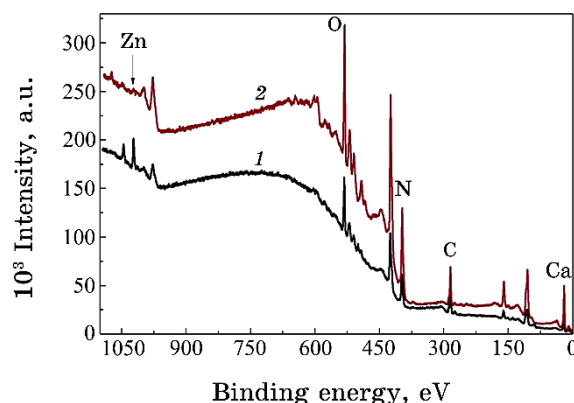


Fig. 4. XPS spectra of the surface of unannealed (1) and air-annealed (2) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films.

part of the distribution, a small local maximum appears in the 220 nm region that indicates the presence of nonequilibrium grain growth. A more complex shape of the diameter distribution is formed, when films are deposited on an amorphous $\nu\text{-SiO}_2$ substrate. In particular, for freshly deposited films (Fig. 5, *b*), a trimodal distribution with maxima in the region of 100, 145, and 220 nm is clearly visible. After heat treatment of such films in air, a unimodal distribution is observed (Fig. 5, *c*) with a maximum in the 280 nm region. Sometimes, such cases occur, when grains are distributed by diameter in polycrystalline films [32]. In particular, this situation is observed during the RF deposition of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ thin films [33]. After heat treatment of the films in argon (Fig. 5, *d*), a trimodal distribution with maxima in the regions of 200 and 260 nm, as well as a local maximum in the region of 140 nm, are observed.

Summarising the situation described above, it can be concluded that the growth of secondary and tertiary grains occurs during the heat treatment process. It should be noted that a similar situation is observed during RF deposition on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films [34]. The growth of secondary and tertiary grains was observed in these films during both the RF sputtering and heat treatment processes.

Taking into account the presence of ‘anomalous’ grain growth and grain growth with specific crystallographic orientation relations relative to the substrate surface plane, we consider the features of grain volumes in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films.

Based on Fig. 1 and Fig. 2, as well as the data in Table 1, it can be seen that, after depositing thin $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films on amorphous $\nu\text{-SiO}_2$ substrates, the heat treatment results in the growth of crystalline grains that form the film. At the same time, annealing in air

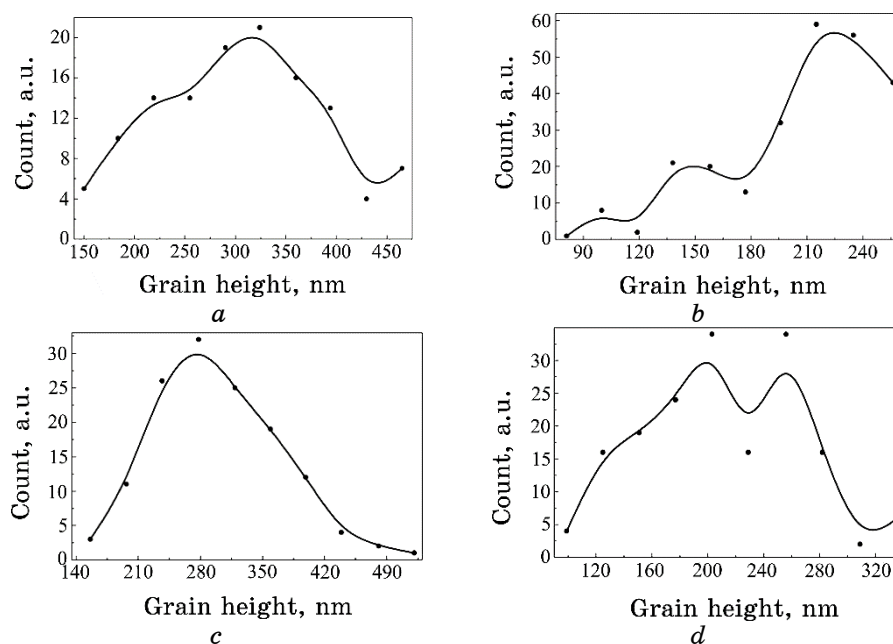


Fig. 5. Distribution of grain diameter sizes and calculated approximated diameter distribution on AFM images of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films without heat treatment on NaCl (*a*), $\nu\text{-SiO}_2$ (*b*) substrates and after heat treatment in air (*c*) and in argon (*d*) on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates.

is accompanied by a significant increase in the average grain diameter ($\cong 1.5$ times) with a significant decrease in the root mean square roughness ($\cong 2$ times). During annealing in an argon atmosphere, a rather insignificant increase in the average grain diameter and a significant increase in the root mean square surface roughness ($\cong 1.5$ times) are observed. It is characteristic that both values of the average grain volume are practically quite close and almost 2 times higher than the grain volume in the unannealed films.

The obtained results show that, during the annealing of freshly deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films in air, grain growth occurs along the film surface. At the same time, the annealing of these films in an argon atmosphere is accompanied by grain growth perpendicularly to the film surface.

4. CONCLUSIONS

It has been established that thin films of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ spinel formed from nanometre grains are formed by RF ion-plasma sputtering on single-crystal NaCl and amorphous $\nu\text{-SiO}_2$ substrates. Based on the

AFM images, it is shown that the average diameters of the crystallites of the films on NaCl substrates are of 320 nm, and on ν -SiO₂ substrates, they are of 211 nm. The heat treatment of films on ν -SiO₂ substrates in air leads to an increase in the average grain diameters to 316 nm and, accordingly, the root mean square roughness from 9.6 to 4.4 nm. Heat treatment of such films in an argon atmosphere leads to an increase in the average grain diameter to 222 nm and the root mean square surface roughness to 14.6 nm. Based on the analysis of the results of the distribution of grain diameter sizes, it is proposed that secondary and tertiary grains grow during the RF sputtering process and during heat treatment. It has been shown that, after annealing at high temperatures, in addition to the ZnGa₂O₄ phase, the Ga₂O₃ phase may be present in the studied films. It was found that, when ZnGa₂O₄:Cr films are annealed in air, grain growth occurs along the film surface, and when annealed in an argon atmosphere, grain growth occurs perpendicularly to the film surface.

REFERENCES

1. X. Yu, T. Marks and A. Facchetti, *Nature Mater.*, **15**: 383 (2016); <https://doi.org/10.1038/nmat4599>
2. P. Koralli, S. F. Varol, G. Mousdis, D. E. Mouzakis, Z. Merdan, and M. Kompitsas, *Chemosensors*, **10**: 162 (2022); <https://doi.org/10.3390/chemosensors10050162>
3. O. M. Bordun and A. T. Stets'kiv, *J. Appl. Spectrosc.*, **68**, No. 5: 882 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1013266505668>
4. A. Das and D. Basak, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **3**, No. 9: 3693 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00393>
5. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, and M. V. Protsak, *IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) (19–21, May 2021, Lviv, Ukraine)*, p. 33–36; <https://doi.org/10.1109/ELIT53502.2021.9501095>
6. P. Sakthivel, R. Murugan, S. Asaithambi, M. Karuppaiah, S. Rajendran, and G. Ravi, *J. Phys. Chem. of Solids*, **126**: 1 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.10.031>
7. R.-H. Horng, Ch.-Yi Huang, S.-L. Ou, T.-K. Juang, and P.-L. Liu, *Cryst. Growth Des.*, **17**, No. 11: 6071 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01159>
8. Ch.-Ch. Yen, A. K. Singh, H. Chang, K.-P. Chang, P.-W. Chen, P.-L. Liu, and D.-S. Wu, *Appl. Surf. Science*, **597**: 153700 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153700>
9. H. Lee, Ch. W. Bark, and H. W. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**: SDDE15 (2019); <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab1478>
10. Zh. Jiao, G. Ye, F. Chen, M. Li, and J. Liu, *Sensors*, **2**: 71 (2002); <https://doi.org/10.3390/s20300071>
11. Y. E. Lee, D. P. Norton, J. D. Budai, and Y. Wei, *J. Appl. Phys.*, **90**, No. 8:

- 3863 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1396829>
12. S.-H. Tsai, Yu.-Ch. Shen, Ch.-Yi Huang, and R.-H. Horng, *Appl. Surf. Science*, **496**: 143670 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143670>
13. M. N. da Silva, J. M. de Carvalho, M. C. de Abreu Fantini, L. A. Chiavacci, and C. Bourgaux, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, No. 11: 6918 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.08.010>
14. A. Guo, L. Zhang, N. Cao, T. Lu, Y. Zhu, D. Tian, Zh. Zhou, Sh. He, B. Xia, and F. Zhao, *Appl. Phys. Express*, **16**: 021004 (2023); <https://doi.org/10.35848/1882-0786/acb98c>
15. Y. Liu, T. Zheng, X. Zhang, and Ch. Chen, *Scientific Reports*, **13**: 14430 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41658-5>
16. 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>
17. Ch. S. Kamal, S. Boddu, B. Vishwanadh, K. R. Rao, V. Sudarsan, and R. K. Vatsa, *J. Lumin.*, **188**: 429 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.056>
18. H. Liang, F. Meng, B. K. Lamb, Q. Ding, L. Li, Zh. Wang, and S. Jin, *Chem. Mater.*, **29**, No. 17: 7278 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01930>
19. M. Hirano, Sh. Okumura, Y. Hasegawa, and M. Inagaki, *Intern. J. Inorg. Mater.*, **3**: 797 (2001); [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00178-7)
20. Z. Lou, L. Li, and G. Shen, *Nano Res.*, **8**: 2162 (2015); <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0723-0>
21. A. Sood, F.-G. Tarntair, Yu.-X. Wang, T.-Ch. Chang, Yu.-H. Chen, P.-L. Liu, and R.-H. Horng, *Results in Physics*, **29**: 104764 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104764>
22. Y. Jang, S. Hong, J. Seo, H. Cho, K. Char, and Z. Galazka, *Appl. Phys. Lett.*, **116**: 202104 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0007716>
23. P. 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>
24. 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>
25. K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (Springer-Verlag GmbH&Co. KG–William Andrew Inc. Publishing: 2004).
26. 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>
27. W.-K. Wang, K.-F. Liu, P.-Ch. Tsai, Y.-J. Xu, and Sh.-Y. Huang, *Coatings*, **9**, No. 12: 859 (2019); <https://doi.org/10.3390/coatings9120859>
28. O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, No. 1: 43 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9884-y>
29. O. M. Bordun, I. Y. Kukharskyy, and B. O. Bordun, *Physics and Chemistry of Solid State*, **16**, No. 1: 74 (2015) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15330/pcss.16.1.74-78>
30. C. V. Thompson, *Sol. State Phys.*, **55**: 269 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(01\)80006-0](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(01)80006-0)
31. C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **58**, No. 2: 763 (1985); <https://doi.org/10.1063/1.336194>
32. C. V. Thompson, *Interface Science*, **6**: 85 (1998);

- <https://doi.org/10.1023/A:1008616620663>
33. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 91 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.091>
34. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. I. Polovynko, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 159 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.159>

PACS numbers: 51.50.+v, 52.80.Mg, 52.80.Th, 79.60.Jv, 81.15.Gh, 81.16.Be, 82.33.Xj

Умови плазмової синтези поверхневих мікроструктур у газопаровій суміші «повітря–сульфід Аргентуму (Ag_2S)»

О. К. Шуаїбов, О. Й. Міня, Р. В. Грицак, Р. М. Голомб, З. Т. Гомокі

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

Наведено характеристики перенапруженого наносекундного розряду в повітрі між полікристалічними електродами, виготовленими з суперіонного провідника — сульфиду Аргентуму (Ag_2S). Досліджено імпульси напруги, струму, імпульсну потужність розряду та внесок енергії плазми за один імпульс, оптичні характеристики розряду в залежності від тиску повітря та параметрів системи збудження розряду. Це уможливило встановити оптимальні умови розпорошення полікристалічних електрод і синтези відповідних плівок на підкладинці, встановленій біля системи електрод. Синтезовано поверхневі мікроструктури на основі розпорошеного в розряді сульфиду Аргентуму та продуктів дисоціації молекул повітря. Досліджено спектри Раманового розсіяння світла поверхневими мікроструктурами, синтезованими з продуктів розпорошення електрод і продуктів розпаду молекул повітря в розряді.

The characteristics of an overvoltage nanosecond discharge in air between polycrystalline electrodes made of a superionic conductor, silver sulphide (Ag_2S), are presented. The voltage and current pulses, the pulse discharge power and the contribution of plasma energy per pulse, and the optical characteristics of the discharge as a function of both air pressure and the parameters of the discharge-excitation system are studied. This made it possible to establish the optimal conditions for sputtering the polycrystalline electrodes and synthesizing the relevant films on a substrate installed near the electrodes' system. The surface microstructures based on both silver-sulphide sputtered in the discharge and air-molecules' dissociation products are synthesized. The Raman light-scattering spectra of the surface microstructures synthesized from both the electrodes' spray products and air-molecules' decay products in the discharge are studied.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, сульфід Аргентуму, повітря, тонкі плівки, УФ-випромінювання, Раманова спектроскопія.

Key words: overvoltage nanosecond discharge, silver sulphide, air, thin films, UV radiation, Raman spectroscopy.

(Отримано 31 березня 2023 р.)

1. ВСТУП

Для синтези наноструктур суперйонних провідників, які призначені для різних застосувань у мікро- та нанотехнологіях, використовують переважно хемічні методи, методи вибуху тонких дрітін або пластинок під час проходження по них імпульсу струму величиною в сотні ампер. Тому застосування технологій синтези цих наноструктур на основі більш технологічних і менш коштовних газорозрядних технологій є перспективним. Водночас виникає можливість проведення синтези наноструктур без використання вакуумної техніки в недорогих газах типу азоту, аргону чи повітря, як в газостатичних умовах, так і в газових потоках невеликої швидкості. Використання безвіконних точкових УФ-ламп з електродами, виготовленими зі срібловмісних суперйонних провідників на основі повітря атмосферного тиску, випромінювання яких супроводжується й потоком відповідних наноструктур, є перспективним для використання в біомедичній інженерії, медицині, фотохімії, а також стерилізації продукції сільськогосподарства та напоїв. Відсутність оптичних елементів у таких лампах робить їх ударо- та вібростійким, що відкриває перспективи використання їх у медицині катастроф.

Результати синтези тонких плівок на основі оксиду Цинку з використанням УФ-підсвічування підкладинки з плівкою в процесі її росту за допомогою випромінювання ртутної лампи наведено в [1]. В цій праці було встановлено, що УФ-асистування процесу росту прозорих шарів ZnO сприяє поліпшенню їхніх електричних характеристик за рахунок створення додаткових донорних центрів і пониження розсіювання носіїв електричного заряду на міжзеренних межах. Недоліком такого способу синтези тонких плівок з оксиду Цинку є використання окремого джерела УФ-випромінювання в процесі формування плівки.

Про відновлення суперйонного надпровідника Ag_2S на срібних предметах старовини до металевого срібла в магнетронному розряді із замкнутим магнетним полем у водні чи суміші Ar-H_2 повідомлялось у [2]. Срібна плівка, яка випаровувалася в процесі синтези Ag_2S , була нанесена на кристал і піддавалася впливу газу H_2S з утворенням Ag_2S . З використанням робочих газових сумішей за тисків $p \approx 10\text{--}15$ Па, напруги між електродами — у 250 В і потужності розряду — у 25 Вт за 20 хвилин було синтезовано плівку з сульфату Аргентуму товщиною у 40 нм.

В [3] наведено результати застосування нітрату Аргентуму (AgNO_3) у вигляді порошку під час осадження покриття на основі сполуки Ag_2S з газової фази, яке формувалось електронним пучком з енергією у 800–1600 еВ. Осадження покриття проводилося з суміші парів солі нітриту Аргентуму та поліетилену у вакуумній камері. В якості джерела УФ-підсвічування було використано лазер, що генерував випромінення з довжиною хвилі $\lambda = 266$ нм. Недоліком такого способу синтези плівок на основі сульфату Аргентуму є необхідність у підтримці високого вакууму в реакторі та застосування дорогого УФ-лазера з імпульсами генерації наносекундної тривалості.

В [4, 5] використано хемічні методи синтези суперйонного провідника Ag_2S . Про результати гідрохімічного осадження гетеронаноструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ і дослідження фазового перетворення «акантит Ag_2S –аргентит Ag_2S » повідомлялося в [4]. Було встановлено, що концентрація вакантних вузлів у металевій підґратниці аргентиту переважала 92%, а перетворення «акантит–аргентит» у гетеронаноструктурі $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ за прикладання зовнішньої напруги зміщення було оборотнім. Водночас спостерігалася поява аргентиту Ag_2S , який добре проводить струм, замість акантиту Ag_2S , що струм не проводить; канал з високою провідністю формувался з аргентиту Ag_2S і срібла (Ag).

В [5] наведено результати синтези наночастинок суперйонного провідника Ag_2S методом хемічної конденсації у водяному розчині. Для оцінки впливу стабілізуювальної хемічної сполуки AgNO_3 використано її розчини різної концентрації в спирті. Тонкі плівки синтезовано на основі колоїдного розчину; встановлено область стабільності колоїдних розчинів сульфиду Аргентуму та розміри і розподіл за розмірами наночастинок Ag_2S у плівках за різних концентрацій вихідних реагентів.

У праці [6] наведено результати синтези наноструктур CdO , Ag_2O , Ag (діаметром у $\cong 5\text{--}30$ нм) у наносекундному розряді у рідкому азоті між кадмійовою та срібною електродами. Кубічні наночастинок на основі кадмію формувалися за напруги у 4 кВ, а за напруги у 7–10 кВ вони видовжувались і мали ниткоподібні кінці. Нанодротини кадмію формувалися шляхом збирання в рідкому азоті окремих наночастинок кадмію, а наночастинок срібла були сферичної форми та збиралися зі збільшенням напруги в двовимірні дендритні структури.

Результати застосування швидкого (з тривалістю першого пів періоду у ≈ 55 нс) мікрокапілярного розряду з максимальним струмом в імпульсі у 3–5,5 кА для генерування щільних плазмових хвилеводів, що містять велику концентрацію йонів Аргентуму (Ag), наведено в [7]. Такі результати важливі для реалізації поздовжньої схеми збудження випромінювання рентгенівського

лазера ($\lambda = 13,9$ нм) з Ni-подібними йонами Ag. Плазма утворилася шляхом випаровування стінок капілярів з сульфиду Аргентуму (Ag_2S) діаметром у 330–440 мкм і довжиною у 2–4 мм.

Перенапружений наносекундний розряд у повітрі атмосферного тиску між електродами перехідних металів (Zn, Cu, Fe і Al) успішно застосовувався для синтези тонких наноструктурованих плівок оксидів Цинку, Купруму, Феруму й Алюмінію в полі УФ-випромінювання короткохвильового випромінювання плазми самого розряду в автоматичному режимі [8, 9]. В статті [10] аналогічні результати наведено для перенапруженого наносекундного розряду між електродами зі сполуки CuInSe_2 та розряду між електродами з алюмінію й електродом зі сполуки CuInSe_2 .

Тому на даний час актуальним є пошук нових способів синтези тонких плівок на основі суперйонного провідника Ag_2S , поліпшення умов і здешевлення процесу синтези за рахунок застосування наносекундного розряду атмосферного тиску між електродами зі сполуки на основі суперйонних провідників із ектонним механізмом розпорошення їх у повітрі. Таким чином, відповідає потреба у застосуванні окремого джерела УФ-випромінювання для підсвічування підкладинки з плівкою в процесі формування її, вакуумної техніки та коштовних буферних газів.

В статті наведено результати дослідження електричних і оптичних характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами на основі полікристалічного суперйонного провідника Ag_2S в повітрі, а також результати дослідження оптичних характеристик синтезованих поверхневих мікроструктур.

2. ТЕХНІКА Й УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Наносекундний розряд між електродами з суперйонного провідника, який виготовлено з полікристалічної сполуки сульфиду Аргентуму (Ag_2S), запалювався в діелектричній розрядній камері за тиску повітря $p = 101$ кПа. Віддаль між електродами — 2 мм. Діаметер циліндричних електрод — 5 мм. Радіус заокруглення робочої торцевої поверхні полікристалічних електрод був однаковою і складав $R \approx 10\text{--}12$ мм. Масивні зразки полікристалів з суперйонного провідника Ag_2S були синтезовані в технологічній лабораторії хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Блок-схему експериментального стенду, систему реєстрації характеристик розряду й умови експерименту наведено в [10, 11].

Мірювання потужності випромінювання точкової лампи відбувалося за допомогою ультрафіолетового вимірювача потужності випромінювання «ТКА–ПКМ».

Синтезовані з продуктів деструкції електрод поверхневі мікро-

структури аналізувалися за допомогою випромінення лазерів (532, 633 і 785 нм). Використовувався спектрометр для дослідження Раманового розсіяння світла Renishaw InVia™ confocal Raman microscope (UK). Діаметер зондувальних лазерних пучків складав 1–2 мкм.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ

Імпульсно-періодичний розряд між електродами на основі суперійонного провідника запалювався та горів у дифузній формі.

За віддалі між електродами $d = 2$ мм високовольтний наносекундний розряд запалювався за значної перенапруги розрядного проміжку, коли в ньому формувався пучок електронів-«утікачів». Тому для такого типу розрядів роль системи передйонізації виконує пучок електронів-«утікачів» і супутнє до нього Рентгенове випромінення [12]. Так, у праці [13] експериментально встановлено, що навіть за застосування імпульсів високої напруги з тривалістю переднього фронту у ≈ 200 нс у плазмі наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску формується пучок електронів-«утікачів» з інтенсивністю, лише на порядок меншою, ніж в тому ж розряді за тиску повітря у 13 кПа. Під дією цього пучка та Рентгенового випромінення розряд у повітрі атмосферного тиску навіть за достатньо неоднорідного розподілу напруженості електричного поля між електродами з радіусами заокруглення напівсферичних робочих поверхонь (≈ 10 – 12 мм) був достатньо однорідним за частот слідування імпульсів у 40–1000 Гц.

В сильному електричному полі між електродами на основі суперійонного провідника Ag_2S відбуваються мікрОВибухи нановістер і формування ектонів на поверхні електрод [14], що сприяло внесенню парів суперійонного провідника Ag_2S , продуктів розпаду їх (Ag, S) у плазму розряду й осадженню їх на діелектричній підкладинці у вигляді тонкої плівки на основі суперійонного провідника Ag_2S . Такий вигляд розряду — це передумова одержання однорідних потоків розпорошеної з поверхні електрод сполуки Ag_2S , продуктів її деструкції в плазмі, а також потоку УФ-випромінення плазми й осадження продуктів матеріалу електрод на діелектричній підкладинці у вигляді тонкої плівки.

На рисунках 1 і 2 наведено осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду між електродами зі сполуки Ag_2S за різних тисків повітря та максимальної зарядної напруги робочого конденсатора високовольтного модулятора імпульсів напруги. За менших зарядних напруг (у діапазоні від 20 до 12 кВ) форма осцилограм напруги і струму та вигляд імпульсної потужності були близькими

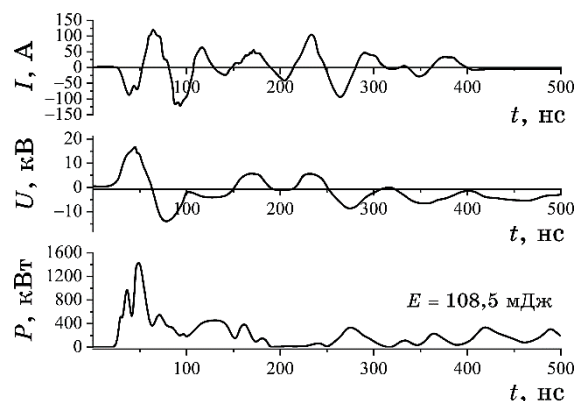


Рис. 1. Осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду в повітрі за тиску $p = 101$ кПа, $d = 2$ мм і $f = 1000$ Гц для зарядної напруги робочого конденсатора у 20 кВ.¹

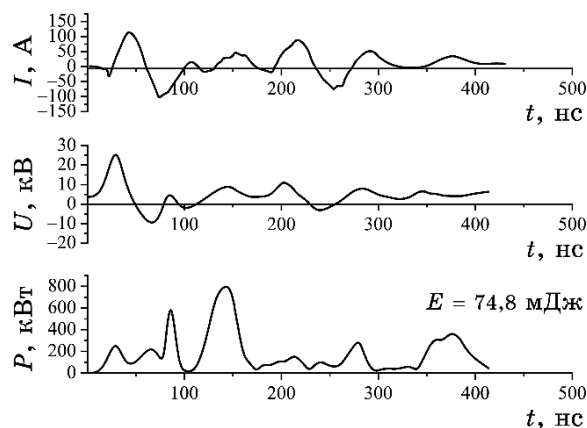


Рис. 2. Осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду в повітрі за тиску $p = 13,3$ кПа, $d = 2$ мм і $f = 1000$ Гц для зарядної напруги у 20 кВ.²

до наведених на рис. 1. В цьому випадку зменшувалися лише абсолютні значення всіх цих електричних характеристик розряду.

В даному експерименті повна тривалість імпульсів напруги досягала 400–450 нс, а сам імпульс напруги складався зі згасних у часі осциляцій тривалістю близько 20–30 нс.

Максимальна величина спаду напруги одної полярності на розрядному проміжку за зарядної напруги у 12 кВ складала 10 кВ, а струму — 120 А. Найбільша величина імпульсної потужності розряду досягалася в перші 50 нс з моменту його запалювання та

складала близько 1,4 МВт.

Енергія в імпульсі за зарядної напруги у 12 кВ сягала 10 мДж. Із збільшенням зарядної напруги до 20 кВ максимальна амплітуда імпульсу напруги зростала до 25 кВ, амплітуда струму складала 100 А, основний максимум імпульсної потужності сягав 0,8 МВт в момент часу 150 нс, а енергетичний внесок збільшувався до 74,8 мДж (рис. 1).

Із зменшенням тиску повітря до 13,3 кПа всі електричні характеристики розряду значно зменшувалися (рис. 2), що зумовлено значною неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора імпульсів напруги й опору плазми розряду. Основний максимум імпульсної потужності водночас зміщувався з моменту часу $t = 50$ нс до $t = 140$ нс, величина її основного максимуму зменшувалася з 1300 до 800 кВт (рис. 1, 2), а енергетичний внесок у плазму зменшувався від 108,5 до 74,8 мДж.

На рисунках 3 та 4 наведено залежності середньої потужності випромінювання для УФ-А-, УФ-В-, УФ-С-діапазонів спектру від частоти повторення імпульсів напруги (за фіксованої зарядної напруги) та від величини зарядної напруги (за фіксованої частоти слідування імпульсів напруги) для атмосферного тиску повітря.

Максимальна величина сумарної середньої потужності УФ-випромінювання в повітрі атмосферного тиску для діапазонів УФ-випромінювання УФ-С й УФ-А досягалася за частоти слідування імпульсів напруги у 1000 Гц (рис. 3).

Збільшення частоти з 350 до 1000 Гц приводило до одержання найбільшої середньої потужності УФ-випромінювання у діапазоні (УФ-А) (рис. 4). Максимальним був ріст середньої потужності УФ-випромінювання в спектральному діапазоні $\Delta\lambda = 315\text{--}400$ нм (рис. 4).

Із збільшенням напруги на аноді тиратрона з 12 до 20 кВ (рис. 4) спостерігалось збільшення потужності УФ-випромінювання розряду у всіх діапазонах, але воно, порівняно із збільшенням частоти, приводило до значно меншого зростання середньої потужності УФ-випромінювання в усіх УФ-діапазонах спектру. Максимальне зростання середньої потужності УФ-випромінювання спостерігалось із збільшенням зарядної напруги від 16 до 20 кВ (рис. 4).

На рисунках 5 і 6 наведено залежності середньої потужності УФ-випромінювання для УФ-А-діапазону спектру від частоти повторення імпульсів напруги за фіксованої зарядної напруги на аноді тиратрона високовольтного модулятора та від величини зарядної напруги за фіксованої частоти для різних тисків повітря.

В таблиці 1 наведено найбільші величини середньої потужності УФ-випромінювання розряду для різних тисків повітря і фіксованих зарядної напруги та частоти повторення імпульсів, які

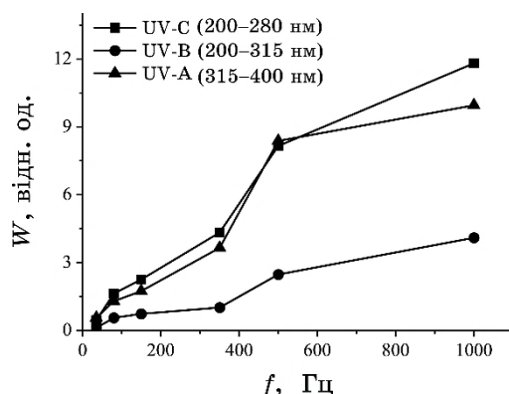


Рис. 3. Залежності потужності УФ-випромінювання (УФ-С, УФ-В, УФ-А-діапазони) перенапруженого наносекундного розряду від частоти повторення імпульсів напруги за зарядної напруги $U = 12$ кВ у повітрі між електродами з Ag_2S ($p = 101$ кПа, $d = 2$ мм).³

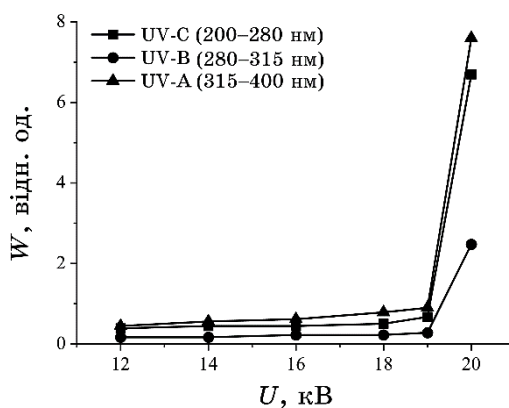


Рис. 4. Залежності середньої потужності УФ-випромінювання (УФ-С, УФ-В, УФ-А-діапазони) перенапруженого наносекундного розряду від величини напруги на електродах у повітрі (для $f = 80$ Гц, $p = 101$ кПа).⁴

спостерігалися на віддалі у 15 см від центру системи електрод на площі в 1 см^2 . Джерело розглядалося як точкове, що випромінює у сферу радіусом у 15 см.

Як впливає з рис. 5 і 6, для випромінювання розряду в діапазоні УФ-А максимальну потужність випромінювання одержано за тиску повітря у 101 кПа і частоти повторення імпульсів у 1000 Гц. Найбільший внесок у це збільшення потужності випромінювання дає зростання частоти (особливо в діапазоні частот 400–1000 Гц) (рис. 5), а збільшення зарядної напруги було менш ефективним, особливо в діапазоні зарядної напруги у 12–16 кВ (рис.

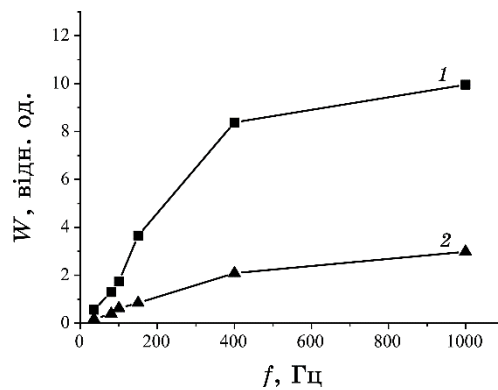


Рис. 5. Залежності середньої потужності випромінювання розряду в повітрі для УФ-А-діапазону спектру від частоти повторення імпульсів напруги за тисків: 1 — 101 кПа, 2 — 13,3 кПа ($U = 12$ кВ, $d = 2$ мм).⁵

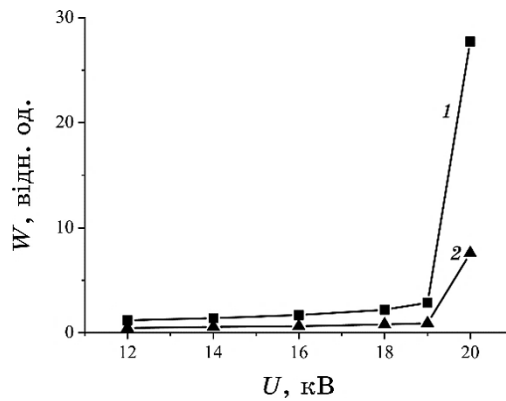


Рис. 6. Залежності середньої потужності випромінювання розряду в повітрі для УФ-А-діапазону спектру від величини зарядної напруги за частоти $f = 80$ Гц і тисків: 1 — 101 кПа, 2 — 13,3 кПа ($U = 12$ кВ, $d = 2$ мм).⁶

4).

Повна величина потужності УФ-випромінювання в діапазонах УФ-С, УФ-В, УФ-А за атмосферного тиску повітря та частоти повторення імпульсів у 1000 Гц в кут 2π стерадіан для віддалей у 2–4 см від центру системи електрод розряду знаходиться в межах 0,25–1,0 Вт.

Спектри випромінювання плазми на основі суперйонного провідника та повітря наведено в працях [15–17].

Основними джерелами випромінювання в короткохвильовому спектральному діапазоні 200–300 нм були однозарядні йони Ар-

ТАБЛИЦЯ 1. Максимальні значення потужності УФ-випромінювання розряду за різних тисків повітря ($U = 20$ кВ, $f = 1000$ Гц, $d = 2$ мм).⁷

Спектральний діапазон	$p(\text{повітря}) = 13,3$ кПа	$p(\text{повітря}) = 101,2$ кПа
	W , відн. од.	W , відн. од.
УФ-С (200–280 нм)	6,7	32,1
УФ-В (280–315 нм)	2,5	11,3
УФ-А (315–400 нм)	7,6	27,7

гентуму, а в спектральному інтервалі 300–340 нм — атоми Аргентуму. Найбільш інтенсивними спектральними лініями однозарядного йона Аргентуму були 224,64, 232,02, 233,13 нм, а найбільш інтенсивними лініями атома Аргентуму були 328,06 і 338,13 нм, з яких остання — це резонансна спектральна лінія з максимальним ефективним перерізом збудження. Оскільки інтенсивності нерезонансних спектральних ліній AgII сумірні за величиною з інтенсивністю резонансної лінії атома Аргентуму, то це може бути зумовлено реалізацією упродовж імпульсу струму та його післясвітіння механізмів збудження атомів і йонів Аргентуму прямим і ступеневим (через метастабільні рівні атома Аргентуму) електронним ударом і рекомбінаційного механізму (рекомбінація одно- та двозарядних йонів з електронами) та збудженням однозарядних йонів, які знаходяться в основному енергетичному стані з повільними електронами ($E = 5\text{--}100$ еВ) [15].

4. ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНЕВИХ МІКРОСТРУКТУР, СИНТЕЗОВАНИХ З ГАЗОПАРОВОЇ СУМІШІ «ПОВІТРЯ– Ag_2S »

За встановлення скляної підкладинки на віддалі у 2–4 см від центру розрядного проміжку та часу горіння розряду у 0,5–1,0 години (для $f = 400\text{--}1000$ Гц) на підкладинці фіксувалось осадження поверхневих мікроструктур з продуктів розпорошення матеріалу електрод і продуктів деструкції молекул повітря.

Характерну світлинку поверхні синтезованої за атмосферного тиску повітря мікроструктури представлено на рис. 7.

Спектер комбінаційного розсіяння світла (КРС) плівки (рис. 8, 9), яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, який досліджувався з використанням випромінювання при 532, 633 і 785 нм, характеризується смугами в діапазоні $100\text{--}1000$ см^{-1} . Зокрема, максимум у діапазоні $210\text{--}260$ см^{-1} , який викликаний наночастинками Ag_2S , пов'язаний з модами розтягнення зв'язків Ag–S [18, 19]. Смугу,



Рис. 7. $\times 50$ -кратне збільшення плівки, синтезованої з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм.⁸

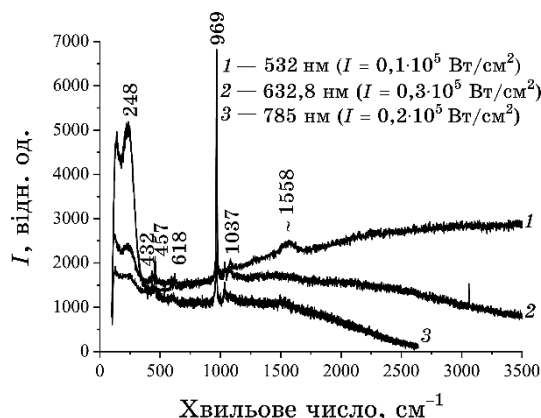


Рис. 8. Спектри КРС плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм.⁹

яку спостерігали в спектрі Ag_2S в діапазоні близько $\cong 248 \text{ см}^{-1}$, зумовлено радіальним коливанням кластера $(\text{AgS})_7$ [20]. Дана смуга спостерігалася також від зразків Ag_2S [18] і у спектрі $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [19].

Також спостерігалися дві смуги при 432 та 458 см^{-1} , які пов'язані з симетричним вигином у площині зв'язків O–S–O (ножничні коливання), а слаба смуга при 618 см^{-1} пов'язана з асиметричним вигином у площині зв'язків O–S–O (коливні вібрації) [18]. Різка й інтенсивна смуга при 969 см^{-1} пов'язана з симетричним розтягуванням зв'язків S–O і була у 3,3 рази більша від смуг у діапазоні 100–300 см^{-1} . Дана смуга також переважала в роботі [18], де авторами досліджувалися спектри сульфату Аргентуму Ag_2SO_3 та сульфату Аргентуму Ag_2SO_4 .

Також у спектрі КРС спостерігалися смуги при 1037/1077 см^{-1} ,

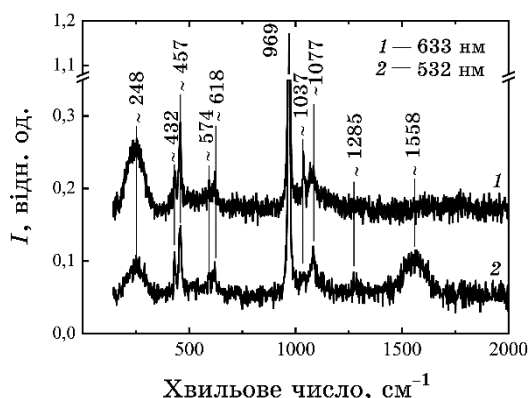


Рис. 9. Фон-кореговані та нормалізовані (з використанням смуги при 969 см^{-1}) спектри КРС плівки, синтезованої з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм. Спектри зміщені по осі ординат для наочності.¹⁰

ТАБЛИЦЯ 2. Ідентифікація спектрів КРС Ag_2S на основі даних [18].¹¹

Хвильове число, см^{-1}	Ag_2SO_4 порошок [18]	Віднесення
432	432	$\delta_{\text{вп}}(\text{O-S-O})$
457	460	
574	595	$\delta_{\text{пп}}(\text{O-S-O})$
618	623	
969	970	$\nu_{\text{сим}}(\text{O-S-O})$
1077	1079	$\nu_{\text{асим}}(\text{O-S-O})$

Примітка: $\delta_{\text{вп}}$, $\delta_{\text{пп}}$ — деформація вигину в площині (вп) та поза площиною (пп); $\nu_{\text{сим}}$, $\nu_{\text{асим}}$ — симетричне й асиметричне розтягувальне (валентне) коливання.

які пов'язані з асиметричним розтягуванням зв'язків S–O [18].

Ідентифікацію спектрів КРС Ag_2S на основі даних [18] згідно з рис. 8 і 9 представлено в табл. 2.

Широка смуга в діапазоні $1460\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ пов'язана з коливаннями Аргентуму й оксидних сполук Сульфуру, які виділяються за фотоіндукованого розкладання Ag_2S [19]. В роботі [18] максимум при $\approx 1435\text{ см}^{-1}$ пояснюють фоторозкладанням Ag_2S , що, можливо, викликано, як пояснюють автори статті, високою потужністю лазера або відносно довгою тривалістю міряння.

В спектрі КРС плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, з використанням для досліду лазерів на довжинах хвилі у 633 нм,

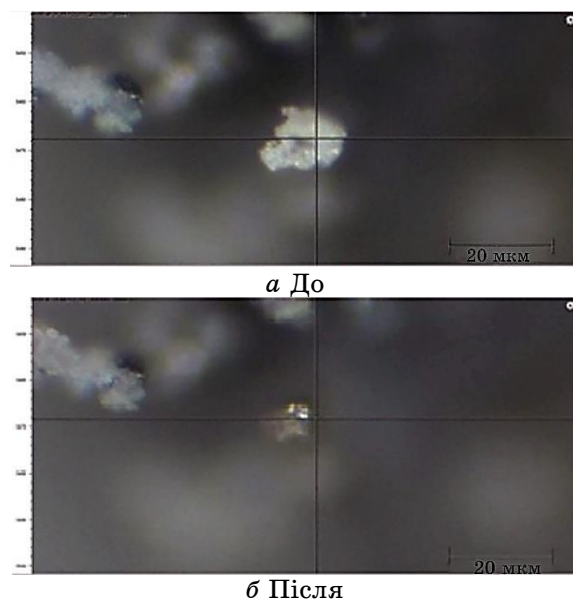


Рис. 10. Фототрансформація точки плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, до (а) та після (б) опромінення в 785 нм лазером.¹²

785 нм, спостерігалися ті самі максимуми, що і у дослідженні з використанням випромінювання при 532 нм, але відрізнялися тільки інтенсивністю.

У дослідженні зразка з використанням випромінювання лазера на $\lambda = 633$ нм вираженою була смуга при 969 см^{-1} , а смуги в діапазоні $100\text{--}300\text{ см}^{-1}$ були менш виражені й менші від смуги 969 см^{-1} у 2,5 рази.

У дослідженні зразка з використанням випромінювання лазера на $\lambda = 785$ нм максимальними були смуги в діапазоні $100\text{--}300\text{ см}^{-1}$, які у 2,3 рази більші від смуги 969 см^{-1} .

На рисунку 10 наведено фототрансформацію ділянки плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, до та після опромінення в 785 нм лазером, а їхні Раманові спектри — на рис. 11 і рис. 12 відповідно. З рисунку 4 видно, що інтенсивність Раманового сигналу опроміненої точки сильно спадає.

Дублет при $600/450\text{ см}^{-1}$ може свідчити про некристалічну (полікристалічну) природу структури. Аналіза та порівняння показують, що форма спектрів подібна до спектрів кілець Сульфуру (S_8) — дублет $467/473\text{ см}^{-1}$ [21]. Основна смуга зміщена у високо-

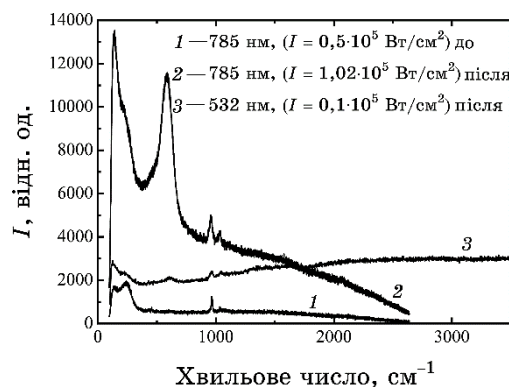


Рис. 11. Трансформація спектрів КРС плівки, яка синтезована з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм до і після опромінення 785 нм лазером.¹³

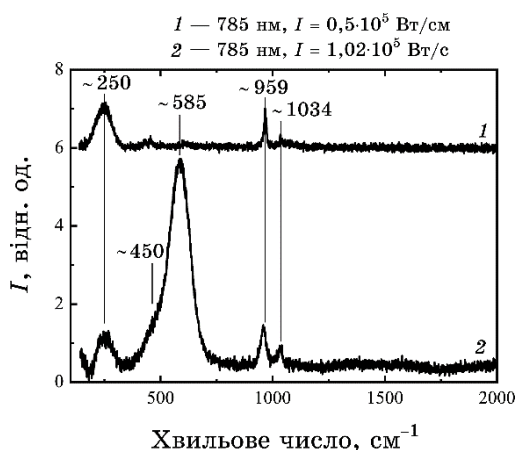


Рис. 12. Кориговані спектри трансформації спектрів КРС плівки до і після опромінення 785 нм лазером.¹⁴

енергетичний бік (600 cm^{-1}). Це пов'язано зі збудженням при 785 нм, що може свідчити як про резонансну природу Раманового розсіяння в цьому випадку, так і про можливий ефект поверхневого підсилення Раманового розсіяння за рахунок наночастинок Аргентуму. Смуги при 600 і 958 cm^{-1} пов'язані з модами, виявленими для SO_2 — 620 і 928 cm^{-1} [22]. Перша з них відповідає O–S–O-симетричним коливанням типу вигину, а друга — розтягувальним модам S–O.

Таким чином, опромінення лазером 785 нм приводить до формування кільцеподібного Сульфуру у формі S_8 та оксидів Суль-

фуру. Роль наночастинок Ag може полягати в підсиленні спектру (SERS effect).

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску між електродами з суперйонного провідника Ag_2S виявило наступне: за віддалі між електродами у 2 мм запаювався просторово-однорідний розряд, форма якого визначалась енергетичним внеском у плазму та частотою повторення імпульсів, що, ймовірно, зумовлено утворенням у розряді електронів-«утікачів» і супутнього рентгенівського випромінення, які виконували роль автоматичної системи передйонізації розрядного проміжку; максимальні напруга на розрядному проміжку, імпульсна потужність розряду й енергетичний внесок у плазму досягалися за атмосферного тиску повітря; найбільша середня потужність УФ-випромінювання розряду досягалася за частоти повторення імпульсів у 1000 Гц, тиску повітря у 101 кПа і величини зарядної напруги на аноді тиратрона високовольтного модулятора у 20 кВ; водночас вплив частоти повторення та тиску повітря на потужність УФ-випромінювання були визначальними; у спектрі випромінення плазми розряду переважало випромінення однозарядних йонів Аргентуму в спектральному діапазоні 200–300 нм і атомів Аргентуму в спектральному інтервалі 300–340 нм, що є перспективним для розробки точкової УФ-лампи на парах сполуки Ag_2S для застосувань у нанотехнологіях, медицині, біології й агротехнологіях; дослідження спектрів Раманового розсіяння світла тонкими плівками, синтезованими в експерименті, показало, що спектр комбінаційного розсіяння світла плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, характеризувався смугами з максимумами при 432 см^{-1} , 458 см^{-1} , 969 см^{-1} , 1077 см^{-1} .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. Tominaga, N. Umez, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, *Thin Solid Films.*, **316**, Nos. 1–2: 85 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00394-0)
2. L. Holland and G. Samuel, *Surface Technology*, **14**, No. 3: 205 (1981); [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(81\)90082-0](https://doi.org/10.1016/0376-4583(81)90082-0)
3. Zhubo Liu, A. A. Rogachev, M. A. Yarmolenko, X. H. Jiang, A. V. Rogachev, and D. L. Gorbachev, *Problemy Fiziki, Matematiki i*

- Tekhniki*, **14**, Iss. 1: 37 (2013).
4. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel', and A. I. Gusev, *JETP Letters*, **106**: 587 (2017); <https://doi.org/10.1134/S002136401721010X>
 5. E. C. Vorontsova, Yu. V. Kuznetsova, and S. V. Rempel, *Phys. Technologies. Innovations: Proceedings of the VII International Youth Scientific Conference (May 18–22, 2020, Yekaterinburg, RF)* (Yekaterinburg: UrFU: 2020), p. 339.
 6. Mahmoud Trad, Alexandre Nominé, Natalie Tarasenko, Jaafar Ghanbaja, Cédric Noël, Malek Tabbal, and Thierry Belmonte, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **13**: 1 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1802-7>
 7. Y. Wang, B. M. Luther, F. Pedaci, M. Berrill, F. Brizuela, M. Marconi, M. A. Larotonda, V. N. Shlyaptsev, and J. J. Rocca, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **33**, No. 2: 584 (2005); <https://doi.org/10.1109/TPS.2005.845278>
 8. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **56**, No. 4: 510 (2020); <https://doi.org/10.3103/S106837552004016X>
 9. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, A. O. Malinina, O. M. Malinin, and I. V. Shevera, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 11: 89 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.189>
 10. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021); <https://doi.org/10.15407/ufm.22.03.382>
 11. O. K. Shuaibov, A. O. Malinina, and O. M. Malinin, *Kharakterystyky i Parametry Perenapruzhenoho Nanosekundnoho Rozriadu v Paro-Hazovykh Sumishakh ta Rozrobka Novykh Hazorozriadnykh Lamp* [Characteristics and Parameters of Overvoltage Nanosecond Discharge in Vapor–Gas Mixtures and Development of New Gas Discharge Lamps]: Monograph (Uzhhorod: Hoverla: 2021) (in Ukrainian).
 12. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
 13. D. V. Beloplotov and V. F. Tarasenko, *Journal of Physics: Conference Series*, **1393**: 012004 (2019); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1393/1/012004>
 14. G. A. Mesyats, *Usp. Fizich. Nauk*, **165**, No. 6: 601 (1995) (in Russian); <https://doi.org/10.1070/PU1995v038n06ABEH000089>
 15. A. Shuaibov, A. Minya, R. Hrytsak, A. Malinina, A. Malinin, Y. Zhiguts, and I. Shevera, *Biomedical & Translational Science*, **2**, No. 1: 1 (2022); <https://doi.org/10.33425/2768-4911.1025>
 16. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, R. V. Hrytsak, A. A. Malinina, A. N. Malinin, Yu. Yu. Bilak, and Z. T. Homoki, *J. Pharmaceutics and Pharmacology Research*, **5**, No. 7: 1 (2022); <https://doi.org/10.31579/2693-7247/093>
 17. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, O. M. Malinin, R. V. Hrytsak, A. O. Malinina, A. I. Pogodin, and Z. T. Homoki, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **15**, No. 1: 01010 (2023); [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(1\).01010](https://doi.org/10.21272/jnep.15(1).01010)
 18. I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simburger, and M. Schreiner, *e-PS*, **9**: 1 (2012).
 19. S. I. Sadovnikov, E. G. Vovkotrub, and A. A. Rempel, *Dokl. Phys. Chem.*, **480**, No. 6: 81 (2018); <https://doi.org/10.1134/S0012501618060027>
 20. Y. Delgado-Beleco, M. Cortez-Valadez, C.E. Martinez-Nucez, R. Britto Hurtado, R. A. B. Alvarez, O. Rocha-Rocha, H. Arizpe-Chávez,

- A. Perez-Rodriguez, and M. Flores-Acosta, *Chemical Physics*, **463**: 106 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.10.009>
21. C. Nims, B. Cron, M. Wetherington, J. Macalady, and J. Cosmidis, *Sci. Rep.*, **9**: 7971 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6>
22. L. Mandrile, I. Cagnasso, L. Berta, A.M. Giovannozzi, M. Petrozziello, F. Pellegrino, A. Asproudi, F. Durbiano, and A. M. Rossi, *Food Chemistry*, **326**: 127009 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127009>

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

¹ Fig. 1. Oscillograms of current, voltage pulses and pulse power of an overvoltage nanosecond discharge in air at a pressure $p = 101$ kPa ($d = 2$ mm and $f = 1000$ Hz) with a charging voltage of the working capacitor of 20 kV.

² Fig. 2. Oscillograms of current, voltage pulses and pulse power of an overvoltage nanosecond discharge in air at a pressure $p = 13.3$ kPa ($d = 2$ mm and $f = 1000$ Hz) with a charging voltage of 20 kV.

³ Fig. 3. Dependences of UV-radiation power (UV-C, UV-B, UV-A ranges) of an overvoltage nanosecond discharge on the frequency of repetition of voltage pulses at a charging voltage $U = 12$ kV in air between Ag_2S electrodes ($p = 101$ kPa, $d = 2$ mm).

⁴ Fig. 4. Dependences of the average power of UV radiation (UV-C, UV-B, UV-A ranges) of the overvoltage nanosecond discharge on the voltage on the electrodes in air (at $f = 80$ Hz, $p = 101$ kPa).

⁵ Fig. 5. Dependences of the average discharge radiation power in air for the UV-A spectrum range on the repetition rate of voltage pulses at pressures: 1—101 kPa, 2—13.3 kPa (at $U = 12$ kV, $d = 2$ mm).

⁶ Fig. 6. Dependences of the average discharge radiation power in air for the UV-A spectrum range on the charging voltage at a frequency $f = 80$ Hz and pressures: 1—101 kPa, 2—13.3 kPa (at $U = 12$ kV, $d = 2$ mm).

⁷ TABLE 1. Maximum values of UV-discharge power at different air pressures ($U = 20$ kV, $f = 1000$ Hz, $d = 2$ mm).

⁸ Fig. 7. $\times 50$ magnification of image of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of the superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm.

⁹ Fig. 8. Raman spectra of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of the superionic conductor Ag_2S at atmospheric air pressure of 1 atm.

¹⁰ Fig. 9. Background-corrected and normalized (using the band at 969 cm^{-1}) Raman spectra of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of the superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm. The spectra are shifted along the ordinate axis for clearness.

¹¹ TABLE 2. Identification of Ag_2S spectra of the CRS based on data from Ref. [18].

¹² Fig. 10. Phototransformation of the film dot synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm before (a) and after (б) irradiation with a 785 nm laser.

¹³ Fig. 11. Transformation of the Raman spectra of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm before and after irradiation with a 785 nm laser.

¹⁴ Fig. 12. Corrected Raman transformation spectra of the film before and after irradiation with a 785 nm laser.

PACS numbers: 64.70.Nd, 68.55.Nq, 75.50.Gg, 75.50.Tt, 81.07.-b, 81.16.Be, 82.70.Dd

**Колоїдно-хемічні механізми формування ультра-
та нанорозмірних ферумоксидних/гідроксидних
фаз, одержаних в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$, та їхні
електрокінетичні властивості. І. Одержання та механізми
формування ультрадисперсних фаз $[\text{Fe(II)--Fe(III)}]\text{--ШПГ}$,
магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та
гетиту в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$**

В. А. Прокопенко, С. В. Нетреба, О. А. Циганович, А. В. Панько,
І. О. Агеєнко

*Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна*

В наших попередніх роботах було проведено дослідження процесів одержання й ідентифікації дисперсних фаз у системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$. Разом з тим, аналіза одержаного наукового матеріалу вказує на необхідність поглибленого вивчення цих процесів як з урахуванням аналітичних висновків, одержаних попередньо, так і нових даних, одержаних під час виконання цього дослідження. Одержаний матеріал узагальнено у трьох логічно зв'язаних статтях, першу з яких наведено нижче. Узагальнено кінетичні закономірності формування фаз ультрадисперсних ферум-оксигенвмісних сполук (УФОС) в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ залежно від фізико-хемічних умов проведення процесу та механізмів формування їх. Проаналізовано внесок елементу експериментального пристрою, що моделює процеси окиснення/відновлення заліза — крицевого диску (СтЗ), та електродних процесів на його поверхні, доступу кисню та вуглекислого газу повітря, нанохемічних трансформацій на поверхні крицевого диску (КД), складу експериментального розчину. Показано, що структурні елементи криці можуть вступати у нанохемічні трансформації та бути джерелом Карбон(IV)-оксиду та Ферум(II)-гідроксиду, що беруть участь в утворенні первинних УФОС на поверхні КД. В подальшому основними шляхами утворення кінцевих ультрадисперсних і нанорозмірних фаз магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та гетиту є окиснення та трансформація шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) Феруму ($[\text{Fe(II)--Fe(III)}]\text{--ШПГ}$) за контактнореєкрісталізаційним механізмом і механізмами розчинення-пересадження та топотактичної трансформації. Показано визначальну

роль електродних процесів у формуванні УФОС. Показано незначний вплив заряду доданих катіонів Феруму на кінцевий склад сполук, однак, водночас, істотний вплив на кількісне співвідношення їх. На основі проведеної аналізи обрано фізико-хімічні умови одержання ультрадисперсних і нанорозмірних частинок магнетиту, кобальтвмісної ферришпінелі та лепідокрокіту, досліджено колоїдно-хімічні властивості одержаних частинок. В роботі використано методи рентгенофазової аналізи (РФА), рентгенофазової аналізи *in situ* (РФА *in situ*), сканівної електронної мікроскопії (СЕМ), Мессбауерової спектроскопії.

In our previous works, the investigation of processes of obtaining and identifying dispersed phases formed in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ system is carried out. At the same time, the analysis of the obtained scientific materials indicates the need for a more thorough study of these processes, taking into account both the analytical conclusions obtained previously and the new data collected during the implementation of this study. The results of this research are summarized in three logically connected articles. The first of them is presented here. This article summarizes the kinetic regularities of formation of the phases of ultradispersed iron-oxygen-containing compounds (UIOCs) in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ system, depending on the physicochemical conditions of the process, and the mechanisms of their formation. It analyses the contribution to the phase formation of various factors, including a steel (St3) disk as an element of an experimental device modelling iron oxidation/reduction processes, electrode processes on its surface, the access of oxygen and carbon dioxide of the air, nanochemical transformations on the surface of the steel disc (SD), and the cationic and anionic compositions of the experimental solution. The results show that the structural elements of steel can contribute to nanochemical transformations, and they can become a source of carbon dioxide and ferrous hydroxide, which participate in the formation of primary UIOCs on the SD surface. The oxidation and transformation of iron layered double hydroxides (LDHs) ($[\text{Fe}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})]$ LDHs) by the contact-recrystallization mechanism, and the dissolution-reprecipitation or topotactic transformation mechanisms are the main ways of formation of the final ultradispersed and nanoscale phases of magnetite, cobalt-ferrous ferrite, lepidocrocite, and goethite. The article highlights the role of anionic composition in the processes of formation of two $[\text{Fe}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})]$ LDHs' types: $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ and $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. The determining role of electrode processes in the formation of UIOCs is shown. Based on the analysis, the physicochemical conditions for obtaining ultradispersed and nanosize particles of magnetite, cobalt-ferrous ferrite, and lepidocrocite are determined, and the colloidal-chemical properties of the obtained particles are investigated. The methods of x-ray diffraction analysis (XRD), x-ray diffraction *in situ* (XRD *in situ*), scanning electron microscopy (SEM), and Mössbauer spectroscopy are used.

Ключові слова: ультрадисперсні ферум-оксигенвмісні сполуки (УФОС), Ферум(III)-гідроксид-оксиди, Карбон(IV)-оксид, шаруваті подвійні гідроксиди Феруму, $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, магнетит, кобальтвмісна ферришпінель, лепідокрокіт, гетит.

Key words: ultradispersed iron–oxygen-containing compounds (UIOCs), iron(III)-hydroxide oxides, carbon dioxide, iron layered double hydroxides, $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, magnetite, cobalt-ferrous ferrite, lepidocrocite, goethite.

(Отримано 6 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

Дослідження процесів формування ультрадисперсних ферумвмісних сполук і, в першу чергу, нанорозмірних та одержання нових функціональних матеріалів на піку актуальності у зв'язку зі стрімкими змінами у розвитку електроніки, біології, медицини, а з іншого боку, з новими рівнями знань стосовно дисперсного стану речовини та сучасними інструментальними можливостями дослідників [1–4]. Окремим напрямом цих досліджень виступають високодисперсні та/або нанорозмірні хемічно та біологічно активні оксиди-гідроксиди Феруму, зокрема магнетит, та системи на їх основі [2–7]. Нанорозмірні сполуки Феруму проявляють унікальні антибактеріальні, протигрибкові, протиракові властивості, використовуються у біоремедіації стічних вод, для виготовлення специфічних електрод тощо [8–10]. Перевагою в процесах одержання та дослідження їх є простота обладнання та можливостей регулювання параметрів системи.

Системою, яка уможливорює експериментально реалізувати та дослідити процеси формування ультрадисперсних і нанорозмірних фаз ферум-оксигенвмісних сполук в атмосферних умовах без використання специфічного обладнання, регулюючи склад розчину, температуру перебігу процесів, доступ окисника до місця локалізації процесу, є система $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ [11–13].

Нами було досліджено кінетичні закономірності утворення фаз ультрадисперсних ферум-оксигенвмісних сполук (УФОС) в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ (в умовах контакту заліза/криці 3 з водними розчинами) залежно від фізико-хімічних умов перебігу процесу: в діапазоні рН розчинів 1,5–11, температур — 10–70°C [13, 14], в присутності Fe^{2+} -, Fe^{3+} - і Co^{2+} -катионів [15, 16] та з використанням в якості елемента пристрою Fe^{57} [17], і виділено основні вірогідні шляхи трансформацій сполук Феруму в ході їх формування [13–18]. Проте ряд особливостей процесів формування УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ заслуговують додаткової поглибленої аналізи; актуальним залишається дослідження їхніх колоїдно-хімічних властивостей.

Метою першої частини роботи є: провести поглиблену аналізу механізмів формування УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ залежно від фізико-хімічних умов перебігу процесу й обрати зразки

УФОС з максимальним вмістом нанорозмірних фаз для подальшого дослідження їхнього електрокінетичного потенціалу та седиментаційної стійкості.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення експерименту використовували систему $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$, яка реалізується у лабораторному пристрої та його модифікаціях, де крицевий (СтЗ) диск (КД) надягнуто на вісь, яка обертається двигуном з редуктором зі швидкістю у 2 оберти за хвилину, та занурено на 2/5 у експериментальний водний розчин/дисперсійне середовище (ДС) у кюветі. Окремі сегменти КД безперервно-почергово контактують із розчином у кюветі та киснем повітря, а на поверхні КД і в ДС у кюветі відбувається утворення фаз УФОС [13].

Дослідження кінетичних закономірностей формування УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ проводили методом РФА *in situ* [14, 15] безперервно впродовж 3–5 діб до досягнення системою стаціонарного стану — динамічної рівноваги, в ході якої зберігаються сталими кількості утворених УФОС на поверхні КД, концентрації йонів електролітів в ДС і рН. Кількість УФОС виражали у відносних одиницях.

Вихідні значення рН розчинів $\text{pH}_{\text{вих}}$ і концентрацій $c_{\text{вих}}$ брали відповідно: $\text{pH}_{\text{вих}}$ — 1,5–11 (система $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$), $c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+})$ — 100 мг/дм³ ($\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2\text{--CoCl}_2$), $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$ — 10, 100, 1000 мг/дм³ ($\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2\text{--FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) [13–17].

В ході досліджень було використано методи РФА та РФА *in situ*, СЕМ, Мессбауерової спектроскопії, хемічні методи. Середній розмір кристалітів частинок УФОС розраховували за Шерреровою формулою [19].

Оскільки для УФОС, що утворюються в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$, згідно з одержаними рентгенограмами, міжплощинні віддалі відповідають міжплощинним віддалям відповідних мінералів, а також в системі утворюються Ферум(ІІІ)-гідроксид-оксиди різних кристалографічних модифікацій, для означення УФОС ми використовуємо назви відповідних мінералів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Механізми формування УФОС. Диск із криці СтЗ було взято в якості елементу пристрою, оскільки СтЗпс є вуглецевою крицею звичайної якості із вмістом Fe^0 не менше 97,83% [20] та характеризується невисокою корозійною стійкістю. За електрохіміч-

ними процесами на поверхні КД відіграє роль електроди, де на анодних ділянках відбуваються процеси йонізації заліза, а на катодних — деполяризації кисню [21].

Внаслідок цього відбувається накопичення та виникнення ґрадієнту концентрації кисню та первинних продуктів електродних процесів на межі поділу поверхні КД із ДС та повітрям і створення фізико-хімічних умов для подальшого формування проміжних і кінцевих УФОС.

За рахунок наявності фазових складових і різниці потенціалів між ними [20] в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ забезпечується значне пришвидшення процесів формування УФОС. Утворення максимальної кількості УФОС завершується протягом двох–трьох діб.

Роль кисню та вуглекислого газу повітря у процесах формування УФОС на поверхні КД. Під час обертання, на частині КД, що контактує з повітрям, постійно знаходиться плівка ДС разом із сполуками, що формуються в її межах (рис. 1). За рахунок електродних процесів і мікроциркуляції речовини між катодними й анодними ділянками КД біля його поверхні створюється зона реакції (ЗР) $\cong 400$ мкм [22], в межах якої накопичуються продукти електродних процесів і можлива взаємодія їх між собою та з компонентами ДС з подальшим утворенням УФОС. По ширині ЗР створюються умови різної концентрації компонентів, що реагують. Це визначає механізми формування, склад і фізико-хімічні властивості кінцевих продуктів. Компоненти, що не прореагували в ЗР, можуть вступати в процеси формування сполук Феруму у ДС.

Товщина шару ДС на поверхні, згідно з розрахунками в [22], складає 35–70 мкм і є ефективним середовищем для транспортування кисню до поверхні заліза.

Як було нами показано, іншою складовою повітря, яка відіграє

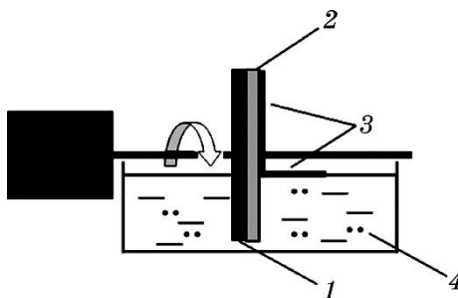


Рис. 1. Схема розподілу УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ в ході експерименту, де: 1 — КД; 2 — сполуки ПШ; 3 — плівка сполук ППШ; 4 — сполуки, що формуються в ДС.¹

ключову роль у системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ є вуглекислий газ, який також дифундує в ЗР і бере участь в утворенні гідроксикарбонатного шаруватого подвійного гідроксиду Феруму І типу ($\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$) [13, 14]. Методом РФА *in situ* нами зареєстровано, що шаруваті подвійні гідроксиди Феруму ($[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$) є сполуками, що першими реєструються на поверхні КД (у поверхневому шарі (ППШ)) та беруть участь у формуванні кінцевих продуктів [14, 15].

В системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ реєстрували утворення на поверхні КД гідроксисульфатного $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ ($\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$) [15].

Згідно з розрахунками [22], період, за який кисень дифундує крізь вже утворені на поверхні диску сполуки Феруму, складає до $\cong 2$ хвилин. За час його контакту з повітрям змінюється концентрація окисника, що впливає на локалізацію процесів. Формування УФОС відбувається на поверхні КД (ППШ) в його приповерхневому шарі (ППШШ) та у ДС. Плівка ППШШ у контакті з повітрям знаходиться на поверхні КД, а за занурення КД у ДС розподіляється на поверхні ДС (рис. 1).

Методом РФА *in situ* нами було зафіксовано (рис. 2) в ППШ КД формування сполук Феруму(II)/(III), а саме, $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ та магнетиту Fe_3O_4 чи феритів MFe_2O_4 . В ППШШ утворюються сполуки Феруму(III) — Ферум(III)-гідроксид-оксиди: лепідокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ і гетит $\alpha\text{-FeOOH}$.

На рентгенограмі рис. 2, а наявні характеристичні піки, що відповідають міжплщинним віддалям $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ і гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$, а на рис. 2, б — лише $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. Це свідчить про фор-

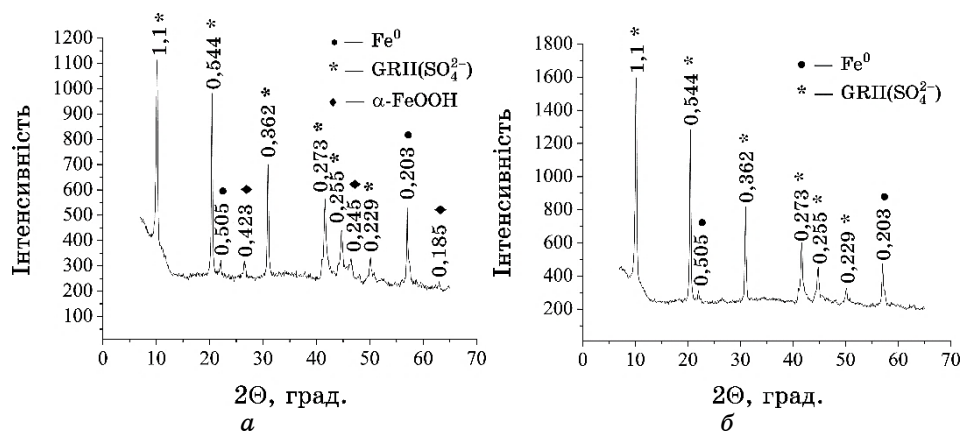


Рис. 2. Криві РФА *in situ* УФОС, утворених сумарно в ППШ і ППШШ КД (а), та сполук, сформованих в ППШ КД (б), через 24 години в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ із $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$.²

мування $\text{GRI}(\text{SO}_4^{2-})$ в ПШ, а гетиту — в ППШ КД. Аналогічні закономірності одержано і за ряду інших досліджуваних умов.

Такий розподіл УФОС узгоджується із обмеженням доступу кисню повітря в напрямку поверхні КД. Дифузія кисню через шари УФОС до поверхні КД за розрахунками [22] займає до 2 хв.; в той же час контакт КД з повітрям за один оберт займає ≈ 15 с. Це пояснює розділення утворених сполук на сполуки ППШ та ПШ.

За допомогою кислотно-основних індикаторів нами було орієнтовно встановлено значення водневого показника біля поверхні КД $\approx 7,0\text{--}9,0$ у діапазоні $\text{pH}_{\text{вих}} \text{ ДС } 1,5\text{--}11,0$, що пояснює формування на поверхні КД ряду УФОС, умовами утворення яких в розчинах є близькі до нейтральних значення pH [23, 24].

Колоїдно-хімічні механізми формування УФОС. Для демонстрації закономірностей формування УФОС в досліджуваних системах на рис. 3 представлено кінетичні залежності, одержані для системи з CoCl_2 .

Першою сполукою, що фіксується методом РФА *in situ* в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2\text{--CoCl}_2$ та накопичується певний час, є $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$. Через кілька годин фіксується поява та накопичення інших фаз — кобальтвмісної феришпінелі $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в ПШ і лепідокрокіту в ППШ КД, що супроводжується зменшенням швидкості накопичення $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$. Наступне різке збільшення кількості кобальтвмісної феришпінелі спостерігається паралельно з різким зменшенням максимальної кількості $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$.

Аналогічні кінетичні закономірності одержано нами для систем $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2\text{--FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--}$

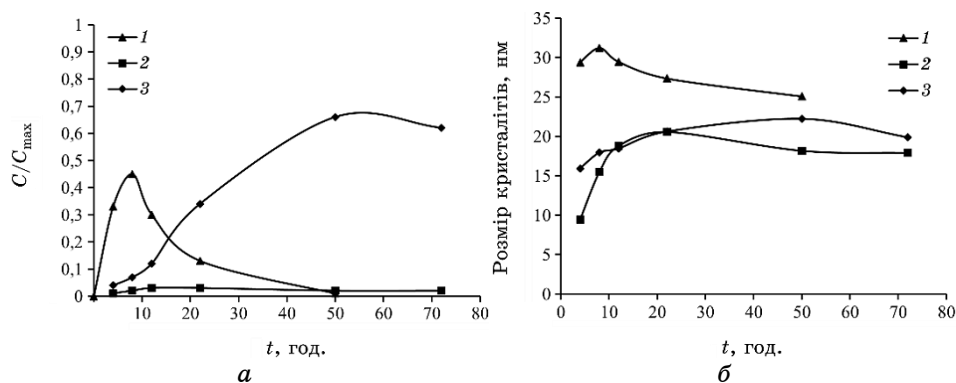


Рис. 3. Кінетика формування УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2\text{--CoCl}_2$ (а) та зміни розмірів кристалітів їхніх частинок (б) з $c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+}) = 100$ мг/дм³, $\text{pH}_{\text{вих}} = 5,5$ для 25°C, де: 1 — $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$, 2 — $\gamma\text{-FeOOH}$, 3 — кобальтвмісна феришпінель.³

$O_2-Fe_2(SO_4)_3$ [13, 25]. Для системи $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ злам кривої $GRI(CO_3^{2-})$ збігається із початком накопичення фази лепідокрокіту, наступний злам і різке зменшення кількості $GRI(CO_3^{2-})$ — з накопиченням фази магнетиту.

В момент різкого зменшення кількості $GRI(CO_3^{2-})$ спостерігається злам на кривій розмірів кристалітів $GRI(CO_3^{2-})$ (рис. 3, а, б). Це збігається із істотним збільшенням кількості кобальтвмісної феришпінелі, а також лепідокрокіту, що свідчить, зокрема, на користь формування УФОС в досліджуваній системі шляхом трансформації $GRI(CO_3^{2-})$.

На рисунку 4 зафіксовано формування частинок магнетиту на поверхні $GRI(CO_3^{2-})$; вірогідним механізмом є контактно-рекристалізаційний [26].

Невелике зменшення кількості фази лепідокрокіту від 24 до 50 год. експерименту може пояснюватися перебігом процесу відновлення $\gamma-FeOOH$ в присутності Феруму(II), який, як відомо [27–30], може пришвидшувати цей процес.

Не виключене паралельне утворення УФОС в досліджуваних системах шляхом формування інших проміжних фаз. В якості можливих варіантів [22] розглянуто вірогідне утворення їх через первинні та проміжні сполуки: $Fe(OH)_2$ чи $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ за контактно-рекристалізаційним механізмом, утворення частинок Ферум(III)-гідроксид-оксидів за рахунок аквагідроксоформ Феруму(II) та (III), трансформацій феригідриту чи $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ за механізмом розчинення–переосадження або реконструктивного перетворення.

Згідно з [23], з утворенням товстої плівки гелю $Fe(OH)_2$ й обмеженням доступу кисню є можливим формування фази магнетиту безпосередньо за рахунок окиснення Ферум(II)-гідроксиду.

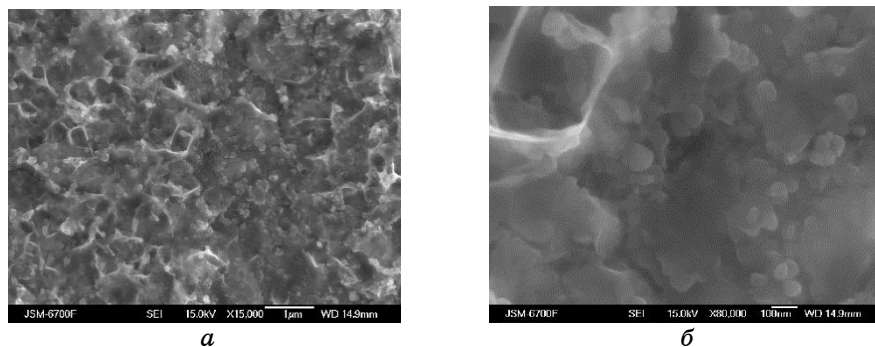


Рис. 4. Електронні фотографії зародкових частинок магнетиту на поверхні $GRI(CO_3^{2-})$ у системі $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ для $pH_{вих} = 4$ і температури у $25^\circ C$.⁴

На початку експерименту в системі це є практично не можливим, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$, як і магнетит, методом РФА *in situ* не реєструвався. Тому одержані дані свідчать, що основним шляхом формування УФОС в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$ є процес накопичення та трансформації $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$.

$\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ було зареєстровано також за високих температур ($50-70^\circ\text{C}$) попри низьку розчинність CO_2 [31].

В системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$, попри присутність Кобальт(II)-хлориду, було зареєстровано утворення лише $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$. З літератури відомо, що в ході формування $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]$ -ШПГ перевага надається двовалентним аніонам перед одновалентними та карбонат-аніонам перед сульфат-аніонами. Так, у морській воді за співвідношення $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}] = 19$ було зафіксовано утворення лише $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ [32]. В системі ж $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$ нами одержано $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$.

В системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

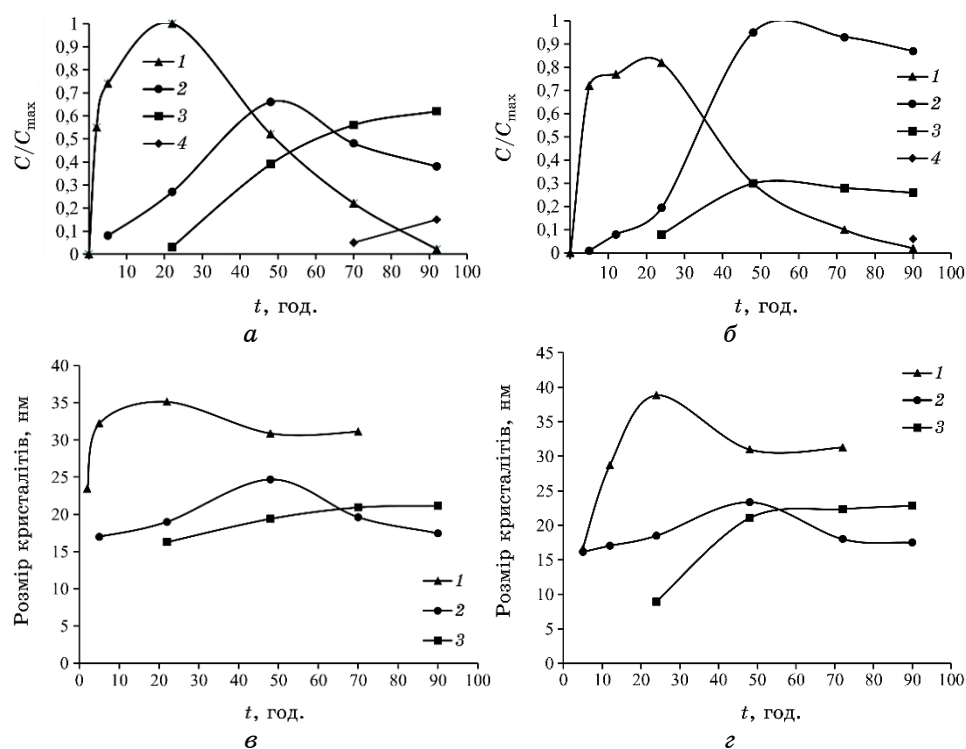


Рис. 5. Кінетичні залежності формування УФОС в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ (а, в) та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б, г) з $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000$ мг/дм³ для 25°C : 1 — $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, 2 — $\alpha\text{-FeOOH}$, 3 — $\gamma\text{-FeOOH}$, 4 — Fe_3O_4 (в, г — кінетичні криві зміни розмірів кристалітів фаз).⁵

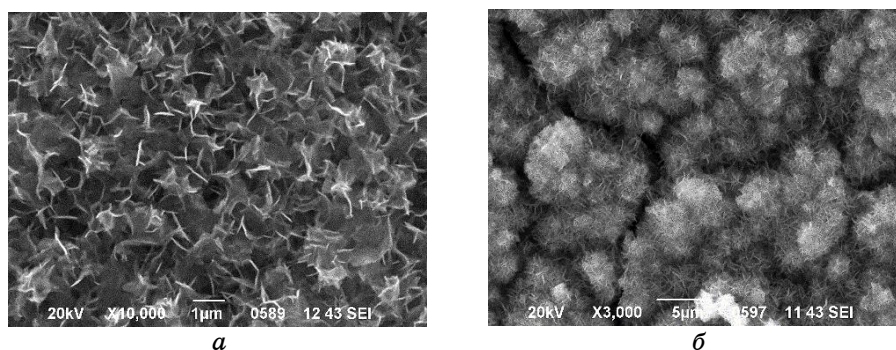


Рис. 6. Електронні фотографії $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, утвореного в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ (а) чи то $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б) для $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ за 25°C через 2 години проведення експерименту.⁶

кінетичні закономірності формування УФОС детально описано нами у [15, 25, 33] (рис. 5).

Як видно з рис. 5, від початку експерименту упродовж 24 годин в обох системах відбувається утворення та накопичення $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ (рис. 6). Через 3 години після реєстрації $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ спостерігається поява та накопичення фази гетиту, що супроводжується надломом на кривій $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. Помітне збільшення кількості гетиту реєструється після досягнення піку кривою $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ на фоні подальшого різкого зменшення кількості $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. В цей же час фіксується утворення нової фази лепідокрокіту. Варто відмітити, що за більших концентрацій Феруму ($c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$) основними кінцевими УФОС є лепідокрокіт у ПШ і гетит у ППШ КД. Зі зменшенням $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$ до 10 мг/дм^3 склад змінюється у бік збільшення кількості магнетиту та зникнення гетиту.

$\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ являє собою гексагональні пластини розмірами у $\cong 1 \text{ мкм}$ в діаметрі та товщиною у кілька десятків нанометрів, хаотично розміщені на поверхні КД.

На рисунку 7 зафіксовано формування частинок УФОС в ході трансформації $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$.

Методом Мессбауерової спектроскопії нами було досліджено зразок $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, одержаний в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ для $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ на поверхні КД. Додатково ідентифіковано фази лепідокрокіту та вюститу, які, вірогідно, є результатом окиснення $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ (лепідокрокіт) та наявності в структурі криці (вюстит).

Кінетичні залежності формування $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ представлено на рис. 8. З даних рисунку 8, а впливає важливий висновок: в

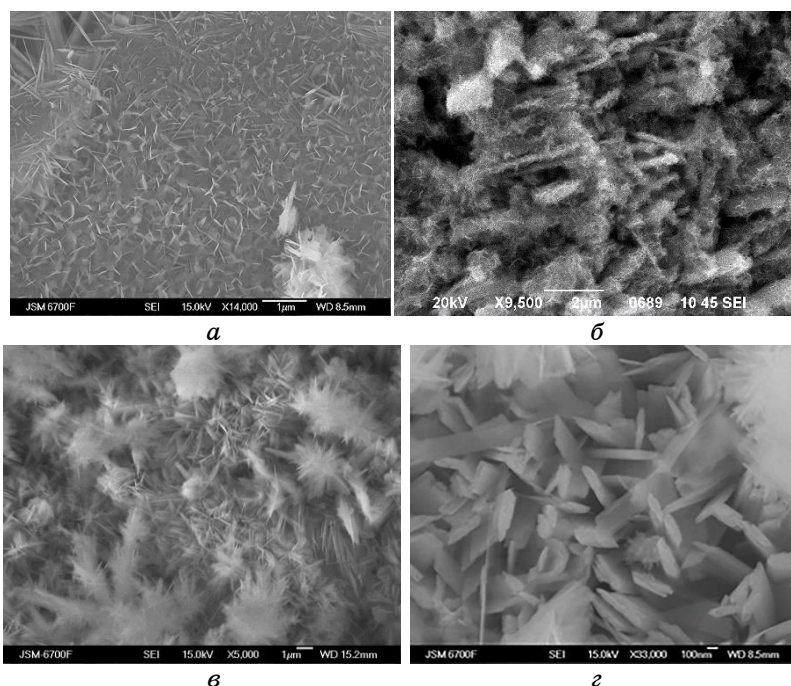


Рис. 7. Електронні фотографії частинок лепідокрокіту (*а, в*) та гетиту (*б, г*) в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2\text{--FeSO}_4$ для $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$, сформованих шляхом трансформації $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$: *а, б* — на початку процесу, *в і г* — наприкінці.⁷

утворенні УФОС визначальну роль відіграють електродні процеси — за доданого Ферум(II)-сульфату з $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 10, 100$ та 1000 мг/дм^3 відносна кількість утвореного $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ практично однакова, хоча у випадку доданого Ферум(III)-сульфату кількості $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ відрізняються. Зіставляючи цей факт з ходом кривих накопичення $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ і гетиту (рис. 5, *б*), можна розглядати, що відбувається паралельне витрачання $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ на формування гетиту. Зрозуміло, що збільшення $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$ істотно пришвидшує їхнє окиснення [34] та приводить до утворення фаз Ферум(III)-гідроксид-оксидів як основних. В системі з Ферумом(III) можна припустити як загалом меншу кількість утвореного $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ і формування УФОС за іншими механізмами, так і паралельно витрату $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ на формування УФОС, за участю аквагідроксокомплексів іншого складу.

Збільшення концентрації доданих сульфатів Феруму(II)/(III) в ДС приводить до зростання часу накопичення однієї й тієї ж кількості $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ до моменту його різкої трансформації.

Згідно з [34–37], формування лепідокрокіту шляхом трансфо-

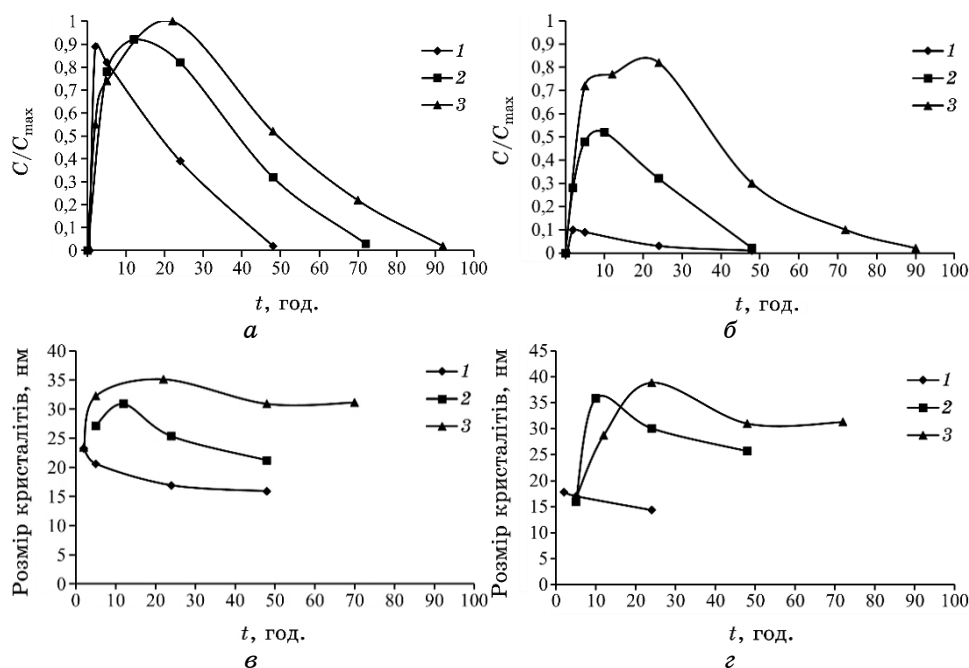


Рис. 8. Кінетичні залежності процесів формування фази $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ (а, в) та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б, г) для 25°C : в, г — кінетичні криві зміни розмірів кристалітів фаз; криві 1, 2, 3 відповідають $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 10, 100$ та 1000 мг/дм^3 .⁸

рмації $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ може відбуватися топотактично або ж за механізмом розчинення–переосадження. Утворення гетиту можливе лише за другим механізмом. Як видно з рис. 5, б, утворення максимальної кількості гетиту корелює із меншою кількістю накопиченого $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. В системі з Ферумом(II) (рис. 5, а), де зафіксовано вдвічі більшу кількість фази лепідокрокіту, зафіксовано й відносну одиницю $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. В той же час, в обох системах ми спостерігаємо зменшення середнього розміру кристалітів $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, але не до нуля, що може бути свідченням перебігу твердофазної топотактичної трансформації $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ до лепідокрокіту. Також на фото (рис. 7, в) хаотичне розміщення частинок лепідокрокіту нагадує розміщення пластин $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$.

Згідно з [34, 38], процес формування УФОС за механізмом розчинення–переосадження має бути дуже чутливим до швидкості розчинення $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$, оскільки зі збільшенням концентрації Ферум(II)-катіонів збільшується швидкість їхнього окиснення. Для $\text{pH} = 8$ вона визначається дифузією кисню.

Утворення фази магнетиту є характерним процесом для обох

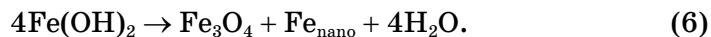
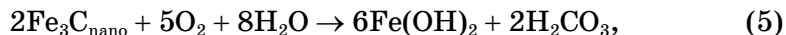
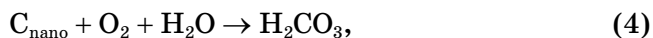
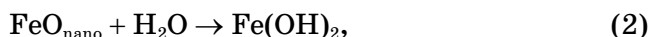
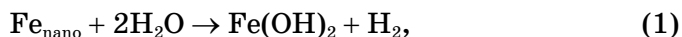
систем $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ із $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 10$ та 100 мг/дм³.

Таким чином, аналіза кінетичних закономірностей утворення УФОС в досліджуваних системах (рис. 5, 8) уможливило зробити ряд додаткових висновків про перебіг процесів утворення УФОС та оптимальні фізико-хімічні умови одержання їх.

В літературі розглядають два механізми формування $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]$ -ШПГ в розчинах: шляхом співосадження лугом суміші катіонів Феруму(II) та (III) у необхідних пропорціях чи окисненням суспензії Ферум(II)-гідроксиду [39, 40].

Методом РФА *in situ* нам не вдалося зафіксувати формування $\text{Fe}(\text{OH})_2$. А авторами [41] для одержання та фіксації $\text{Fe}(\text{OH})_2$ було застосовано специфічні умови.

З іншого боку, на поверхні КД можуть мати місце нанохімічні трансформації. Оскільки в структурі криці присутні нанорозмірні частинки Ферум(II)-оксиду (вюститу), що продемонстровано методом Мессбауерової спектроскопії, нанорозмірні частинки вуглецю та карбиду Феруму (цементиту), які, незважаючи на малий вміст у зразках криці, за рахунок своїх розмірів мають специфічні властивості та в присутності води та кисню можуть вступати у ряд процесів, що описуються наступними рівняннями реакцій [42–44]:



Як видно, можливі додаткові шляхи утворення на поверхні КД $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та CO_2 .

Відомо, що $\text{GR}(\text{II})(\text{SO}_4^{2-})$ характеризується постійним складом $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [45]; для нього не характерні проміжні сполуки іншого складу навіть в ході окиснення.

В свою чергу, автори [32] стверджують про визначену ними лабораторно можливість формування $\text{GR}(\text{II})(\text{SO}_4^{2-})$ на поверхні криці в морській воді без утворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ як прекурсору, однак на основі його моношарів. Акумулявання Fe^{2+} - та OH^- -йонів, ґенерованих внаслідок проходження катодної й анодної реакцій, на поверхні криця/морська вода різко приводить до осаження шару $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Такі моношари в подальшому мають об'єднуватися з утворенням фази $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Однак в присутності розчиненого O_2 Fe^{2+} -катиони моношарів $Fe(OH)_2$ окиснюються до Fe^{3+} -катионів, що веде до утворення позитивно заряджених гідроксидних моношарів складу $[Fe^{II}_{1-x}Fe^{III}_x(OH)_2]^{x+}$. Водночас, на гідроксидних моношарах далі будуть формуватися негативно заряджені проміжні шари, створені із сульфат-аніонів і молекул води. І $GR_{II}(SO_4^{2-})$ може бути одержаний безпосередньо, без утворення фази $Fe(OH)_2$.

Отже, одержані для досліджуваних систем кінетичні залежності демонструють процес формування $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ на початкових етапах експерименту та фіксацію інших УФОС через певний час після початку експерименту. Останнє відбувається на фоні різкого зменшення кількісних характеристик $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ або ж паралельно зі сповільненням його накопичення, що свідчить на користь формування кінцевих УФОС за рахунок перетворення $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ.

1. Виходячи з утворення практично однакової кількості $GR_{II}(SO_4^{2-})$ за всіх трьох концентрацій $c_{вих}(Fe^{2+})$, можна зробити висновок, що визначальну роль у кількості $GR_{II}(SO_4^{2-})$ відіграють електродні процеси. Однак певна невелика кількість доданих катионів Феруму та сульфат-аніонів бере участь в утворенні $GR_{II}(SO_4^{2-})$, оскільки в присутності сульфатів Феруму(II) та (III) утворюється більша кількість $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ, аніж в системі $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$, за їхньої відсутності. Збільшення кількості доданого Ферум(II)-сульфату понад $c_{вих}(Fe^{2+}) = 10 \text{ мг/дм}^3$ практично не впливає на кількість утвореного $GR_{II}(SO_4^{2-})$.

2. Введення катионів Феруму в систему $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ приводить до сповільнення електродних процесів і збільшення часу накопичення критичної кількості фази $GR_{II}(SO_4^{2-})$, після досягнення якої починається процес трансформації її основної кількості. Це сприяє формуванню Ферум(III)-гідроксид-оксидів. Зі збільшенням $c_{вих}(Fe^{n+})$ в ряду 10, 100, 1000 мг/дм³ час накопичення однакової кількості $GR_{II}(SO_4^{2-})$ до початку трансформації зростає від кількох годин до доби.

3. Концентрації доданих катионів Феруму впливають на склад кінцевих УФОС та на процеси трансформації $GR_{II}(SO_4^{2-})$. Заряд доданого катіону Феруму не впливає принципово на кінцевий склад УФОС за однакової $c_{вих}(Fe^{n+})$, однак варіює їхнє співвідношення. За більших $c_{вих}(Fe^{n+})$ процеси зсуваються в бік утворення Ферум(III)-гідроксид-оксидів.

4. З великою вірогідністю кількість кінцевих УФОС корелює з кількістю утвореного $GR_{II}(SO_4^{2-})$.

На основі одержаних даних і проведеної аналізи, в тому числі в наших попередніх публікаціях [13–16, 25, 33], для подальшого дослідження колоїдно-хемічних властивостей обрано ультрадисперсні та нанорозмірні частинки магнетиту, кобальтвмісної фе-

ришпінелі та лепідокрокіту, одержані за умов накопичення їх у максимальній кількості, зокрема умовної одиниці, а також за мінімального впливу фізико-хімічних умов на систему, що буде розкрито в наступних публікаціях.

4. ВИСНОВКИ

Основними шляхами утворення УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ є формування та накопичення шаруватих подвійних гідроксидів Феруму I та II типу з наступними їх окисненням і трансформацією до кінцевих ультрадисперсних і нанорозмірних частинок магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та гетиту.

Вирішальну роль у механізмах формування УФОС відіграють електродні процеси на поверхні КД, доступ кисню та вуглекислого газу повітря, склад ДС, температура та нанохімічні трансформації на поверхні КД.

Накопичення гелю $\text{Fe}(\text{OH})_2$ є практично неможливим в умовах досліджуваної системи $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, однак не виключеним є формування $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]$ -ШПГ на основі його моношарів в ході окиснення їх за участю відповідних аніонів.

Електродні процеси на поверхні КД є визначальними для кількості проміжних і кінцевих УФОС.

Зростання вихідних концентрацій $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 10, 100, 1000 \text{ мг/дм}^3$ приводить до зсуву співвідношення фаз у бік накопичення більшої кількості Ферум(III)-гідроксид-оксидів. Заряд доданого катіону Феруму принциповим чином не впливає на кінцевий склад УФОС за однакових $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$, однак впливає на співвідношення фаз. Формування Ферум(III)-гідроксид-оксидів шляхом трансформації $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]$ -ШПГ перебігає як за механізмом розчинення-переосадження, так і топотактичної трансформації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Kolloidno-Khimicheskie Osnovy Nanonauki* [Colloidal-Chemical Foundations of Nanoscience] (Eds. A. P. Shpak and Z. R. Ul'berg) (Kiev: Akademperiodika: 2005) (in Russian).
2. M. D. Glinchuk and A. V. Ragulya, *Nanoferroiki* [Nanoferroics] (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
3. U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* (Weinheim: WILEY-VCH Verlag: 2000); <https://doi.org/10.1002/9783527613229>
4. I. S. Chekman, *Visn. NAN Ukrainy*, No. 7: 21 (2012) (in Ukrainian).
5. P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, 7, No. 22: 297 (2015) (in Russian).
6. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (Weinheim: Wiley-VCH: 2003).

7. P. S. Haddad, T. M. Martins, L. D'Souza-Li, Li M. Li, K. Metze, R. L. Adam, M. Knobel, and D. Zanchet, *Mat. Sci. Eng. C*, **28**: 489 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.04.014>
8. A. T. Khalil, M. Ovais, I. Ullah, M. Ali, Z. K. Shinwari, and M. Maaza, *Green. Chem. Lett. Rev.*, **10**, No. 4: 186 (2017); <https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1339831>
9. S. Vasantharaj, S. Sathiyavimal, P. Senthilkumar, F. Lewis Oscar, and A. Pugazhendhi, *J. Photochem. Photobiol. B*, **192**: 74 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.12.025>
10. S. Pakapongpan, Y. Poo-arporn, A. Tuantranont, and R. P. Poo-arporn, *Talanta*, **241**: 123184 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123184>
11. V. A. Prokopenko, *Obrabotka Dispersnykh Materialov i Sred: Sbornik Nauchnykh Rabot* [Processing of Dispersed Materials and Media: Coll. of Sci. Papers] (Odessa: RPA Votum: 1999), Iss. 9, p. 170 (in Russian).
12. V. A. Prokopenko, *Proc. of '4th International Conference on Carpathian Euro-region Ecology CERECO'2003' (Apr. 28–30, 2003, Misholc-Tapolca)*, p. 191.
13. O. M. Lavrynenko, V. Yu. Starchenko, S. V. Netreba, and V. A. Prokopenko, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **2**, No. 4: 393 (2011).
14. O. M. Lavrynenko, S. V. Netreba, V. A. Prokopenko, and Ya. D. Korol, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **2**, No. 1: 93 (2011).
15. O. M. Lavrynenko, Ya. D. Korol, S. V. Netreba, and V. A. Prokopenko, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **1**, No. 3: 338 (2010).
16. E. N. Lavrynenko and S. V. Netreba, *Tr. Odess. Politekh. Univ.*, **2**, No. 30: 250 (2008) (in Russian).
17. O. N. Razumov, V. A. Prokopenko, E. N. Lavrynenko, S. V. Mamunya, and A. P. Skoblik, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **5**, No. 1: 217 (2007) (in Russian).
18. O. M. Lavrynenko, V. I. Kovalchuk, S. V. Netreba, and Z. R. Ulberg, *Nano Studies*, Iss. 7: 295 (2013).
19. G. A. Dorofeev, A. N. Streletskii, I. V. Povstugar, A. V. Protasov, and E. P. Elsukov, *Colloid J.*, **74**, No. 6: 675 (2012) (in Russian).
20. N. P. Zhuk, *Kurs Korrozii i Zashchity Metallov* [Corrosion and Metal Protection Course] (Moskva: Metallurgiya: 1968) (in Russian).
21. V. V. Zozulya, E. N. Lavrynenko, V. A. Prokopenko, and N. V. Pertsev, *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **66**, No. 7: 48 (2000) (in Russian).
22. O. M. Lavrynenko, *Oderzhannya Kompozytsiynykh Strukturovanykh System na Osnovi Ferum Oksygenymisnykh Mineraliv, Yikh Struktura ta Vlastyvosti* [Preparation of Composite Structured Systems Based on Ferrum Oxygen-Containing Minerals, Their Structure and Properties] (Thesis of Diss. for Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, N.A.S.U.: 2013) (in Ukrainian).
23. H. Tamura, *Corros. Sci.*, **50**, No. 7: 1872 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.008>
24. V. A. Prokopenko, E. N. Lavrynenko, S. V. Mamunya, and S. N. Budankova, *Nanostrukturne Materialoznavstvo*, No. 1: 59 (2008) (in Russian).
25. V. A. Prokopenko and S. V. Netreba, *Proc. of 5th Intern. Conf. of Assoc. 'Carpathian Euroregion' (CERECO—2014) (March 26–28, 2014)* (Uzhhorod: Lira: 2014), p. 170 (in Russian).
26. T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Coll. Interf. Sci.*, **74**, No. 1: 227 (1980).

- [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90187-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90187-3)
27. S. A. Kahani and M. Jafari, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, No. 13: 1951 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.12.026>
 28. Y. Zhang, L. Charlet, and P. W. Schindler, *Colloids and Surfaces*, **63**, Nos. 3–4: 259 (1992); [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80247-Y](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80247-Y)
 29. J.-H. Jang, R. Mathur, L. J. Liermann, S. Ruebush, and S. L. Brantley, *Chem. Geol.*, **250**, Nos. 1–4: 40 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.002>
 30. L. I. Antropov, *Teoretychna Ehlektrokhimiya* [Theoretical Electrochemistry] (Kyiv: Lybid': 1993) (Ukrainian translation).
 31. Yu. Yu. Lur'ye, *Spravochnik po Analiticheskoy Khimii* [Handbook of Analytical Chemistry] (Moskva: Khimiya: 1979) (in Russian).
 32. S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morrall, and Ph. Refait, *Corros. Sci.*, **50**, No. 4: 1099 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.029>
 33. O. M. Lavrynenko, S. V. Netreba, and P. O. Kosorukov, *Nano Studies*, Iss. 6: 93 (2012).
 34. *Gipergennyne Okisly Zheleza v Geologicheskikh Protsessakh* [Hypergene Iron Oxides in Geological Processes] (Eds. N. V. Petrovskaya) (Kiev: Naukova Dumka: 1975) (in Russian).
 35. S. Suzuki, K. Shinoda, M. Sato, S. Fujimoto, M. Yamashita, H. Konishi, T. Doi, T. Kamimura, K. Inoue, and Y. Waseda, *Corros. Sci.*, **50**, No. 6: 1761 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.022>
 36. S. H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula, and J. M. R. Génin, *Corros. Sci.*, **37**, No. 12: 2025 (1995); [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00096-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00096-3)
 37. A. A. Olowe and J. M. R. Génin, *Corros. Sci.*, **32**, No. 9: 965 (1991);
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90016-I](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90016-I)
 38. A. N. Astanina and A. P. Rudenko, *Zhurn. Fiz. Khimii*, **45**, No. 2: 345 (1971) (in Russian).
 39. U. Schwertmann and H. Fechter, *Clay Miner.*, **29**, No. 1: 87 (1994);
<https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.1.10>
 40. N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, and S. Joiret, *Corros. Sci.*, **32**, Nos. 5–6: 497 (1991); [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90103-V](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90103-V)
 41. M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki, and H. Uchida, *Corros. Sci.*, **47**, No. 10: 2492 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.10.021>
 42. S. Bhowmick, S. Chakraborty, P. Mondal, W. V. Renterghem, S. V. Berghe, G. Roman-Ross, D. Chatterjee, and M. Iglesias, *Chem. Eng. J.*, **243**: 14 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.049>
 43. G. B. Sergeev, *Nanokhimiya* [Nanotechnology] (Moskva: MSU PH: 2003) (in Russian).
 44. *Kratkaya Khimicheskaya Ehntsiklopediya. Tom 2* [Brief Chemical Encyclopedia. Volume 2] (Ed. I. L. Knunyants) (Moskva: Sovetskaya Ehntsiklopediya: 1963) (in Russian).
 45. C. Ruby, M. Usman, S. Naille, K. Hanna, C. Carteret, M. Mullet, M. François, and M. Abdelmoula, *Appl. Clay Sci.*, **48**, Nos. 1–2: 195 (2010);
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.017>

¹ Fig. 1. Scheme of the distribution of UIOCs in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system during the experiment, where: 1—steel disc; 2—substances of the surface layer; 3—film of substances of the near-surface layer; 4—substances formed in the dispersion medium.

² Fig. 2. XRD patterns in situ of UIOCs formed in the surface and near-surface layers of the steel disk in total (a) and substances formed only in the surface layer of the steel disk (б) after 24 hours in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ system with $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$.

³ Fig. 3. Kinetics of UIOCs phases' formation in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$ system (a) and sizes of their crystallites (б) at initial pH of 5.5, $c_{\text{init}}(\text{Co}^{2+}) = 100 \text{ mg/dm}^3$ at 25°C , where: 1— $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$; 2— $\gamma\text{-FeOOH}$; 3—cobalt ferrous ferrite.

⁴ Fig. 4. SEM images of nucleated magnetite particles on the surface of $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system at initial pH of 4 and temperature of 25°C .

⁵ Fig. 5. Formation kinetics of UIOCs in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ (a, б) and $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б, з) systems at $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ and 25°C , where: 1— $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$; 2— $\alpha\text{-FeOOH}$; 3— $\gamma\text{-FeOOH}$; 4— Fe_3O_4 (б, з—kinetic curves of changes in crystallite sizes of phases).

⁶ Fig. 6. SEM images of $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ formed in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ (a) and $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б) systems at $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ at 25°C after 2 hours of the experiment.

⁷ Fig. 7. SEM images of lepidocrocite (a, б) and goethite (б, з) particles in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ system with $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ formed by transformation of $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$; a, б—at the beginning of the process, б, з—at the end.

⁸ Fig. 8. Kinetics of $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ phase formation processes in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ (a, б) and $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б, з) systems at 25°C , where: а, з—kinetic curves of changes in crystallite size of the particles; curves 1, 2, 3 correspond to $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{n+})$ of 10, 100, and 1000 mg/dm^3 .

PACS numbers: 47.63.mh, 47.65.Cb, 75.50.Mm, 81.07.-b, 81.20.Fw, 83.80.Gv, 87.85.Qr

Поліол-синтеза наночастинок для магнетних нанорідин

В. З. Войнаш¹, А. О. Перекос¹, Т. Г. Кабанцев¹, Н. В. Данько¹,
І. Л. Вінниченко^{1,2}, О. Д. Рудь¹

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

²Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова,
пр. Героїв України, 9,
54007 Миколаїв, Україна

Прогрес у застосуванні магнетних рідин в значній мірі залежить від розмірів, будови, структури та фізико-хімічних властивостей наночастинок, які використовуються для їхнього приготування. Для одержання наночастинок у даній роботі використано метод поліол-синтези. Показано, що цей метод уможливорює одержувати наночастинки твердих розчинів фериту Мангану та фериту Цинку з визначеним складом в інтервалі розмірів 5–10 нм. Показано також, що наночастинки манган-цинкових феритів, синтезовані поліол-методом, дають змогу змінювати захисний шар модифікатора на їхній поверхні, що дає можливість утворювати стійкі колоїдні системи цих наночастинок у різних рідинах. Синтезовані нанопорошки із наночастинок манган-цинкових феритів можна рекомендувати для використання у медицині та біології.

Progress in the application of magnetic nanofluids depends largely on the size, construction, structure and physicochemical properties of the nanoparticles used for their preparation. To obtain nanoparticles in this work, the method of polyol synthesis is used. As shown, this method allows obtaining nanoparticles of solid solutions of manganese ferrite and zinc ferrite with a certain composition within the size range of 5–10 nm. As revealed, the nanoparticles of manganese–zinc ferrites synthesized by the polyol method allow changing the protective layer of the modifier on their surface that makes it possible to form stable colloidal systems of these nanoparticles in different liquids. Synthesized nanopowders of manganese–zinc ferrite nanoparticles can be recommended for use in medicine and biology.

Ключові слова: поліол-синтез, магнетні наночастинки, магнетні нанорідини, рентгеноструктурна аналіза, манган-цинкові ферити.

Key words: polyol synthesis, magnetic nanoparticles, magnetic nanofluids, x-ray analysis, manganese–zinc ferrites.

(Отримано 23 вересня 2022 р.; після доопрацювання — 9 серпня 2023 р.)

1. ВСТУП

Магнетна рідина — це рідина, що містить у собі магнетні наночастинки, зазвичай, у суперпарамагнетному стані. Ядро наночастинки може складатися як з чистих феромагнетних металів (Fe, Co, Ni, Gd) або стопів з цими металами, так і з їхніх магнетних оксидів, карбідів тощо. Незважаючи на те, що наночастинки чистих металів мають більшу намагнетованість, вони швидко окиснюються та змінюють свої магнетні характеристики, що приводить до деградації магнетної рідини. Тому більш широкого застосування набули магнетні рідини з оксидними частинками, зокрема феритними.

Дев'яності роки минулого століття позначилися стрімким ростом інтересу до магнетних рідин, пов'язаним з появою та розвитком досліджень нанооб'єктів, нанотехнологій, виникненням нових галузей, наприклад наномедицини. У цей період магнетні рідини зазнають значного розвитку та значно розширюється сфера використання їх. В медицині, наприклад, розробляються методи адресної доставки лікарських засобів [1], локальної гіпертермії [2] та томографії [3].

З прогресом у застосуванні магнетних рідин удосконалювалася будова та структура наночастинок. На сучасному етапі застосовують наночастинки, що в основному мають шарувату структуру. Перший шар — магнетне ядро наночастинки. Незручність роботи з такими наночастинками полягала у агломерації їх, від чого їхні характеристики швидко змінювалися. З цієї причини наступним важливим кроком була стабілізація золю, яку вперше запропонував у 1938 році Елмор [4]. Додавши до золю магнетиту розчин мила (олеат натрію), він одержав колоїдний розчин магнетиту. У подальшому було запропоновано багато інших способів стабілізації золів феритів, наприклад авторами робіт [5–7]. Таким чином, у цих роботах був розроблений другий шар наночастинок, який забезпечував стабільність колоїдної системи. Також, починаючи з 1990-х років минулого століття почалася розробка третього шару — функціоналізація наночастинок лікарськими препаратами та четвертого шару — капсулювання наночастинок для збереження їхніх властивостей і пролонгування їхньої дії [8–11].

Великий обсяг публікацій присвячено удосконаленню магнетних характеристик ядра наночастинок (першого шару) [12–15]. Магнетні властивості ядра наночастинок залежать від його стру-

ктури, хемічного та фазового складу, методу й умов синтезу то-що. Так, легування масивного манганового фериту невеликою кількістю Цинку збільшує його питому намагнетованість.

Для синтезу наночастинок твердих розчинів фериту Мангану та фериту Цинку $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0-1$) використовують різні методи, найпоширенішим з яких є метод співосадження [14–20], проілюстрований на рис. 1. Метод уможлиблює після фільтрації провести пептизацію й одержати колоїдний розчин (нанорідину) з розміром частинок від десятих нанометрів і вище [21–23].

Важливо зазначити, що з одержанням наночастинок іншими методами, наприклад гідротермальним методом [24], методом твердофазних реакцій [25–27], горінням за допомогою сечовини-відновника [28–30], одержують достатньо грубі порошки, і для одержання нанорідин ці порошки необхідно додатково подрібнювати та змішувати з поверхнево-активними речовинами [15]. Тому серед різноманіття методів одержання нанорідин і синтезу для них наночастинок поліол-синтеза привертає особливу увагу як відносно недорогий і простий у реалізації метод.

Поліол-синтеза відрізняється від інших методів співосадження тим, що за використання цього методу попередньо розчиняють

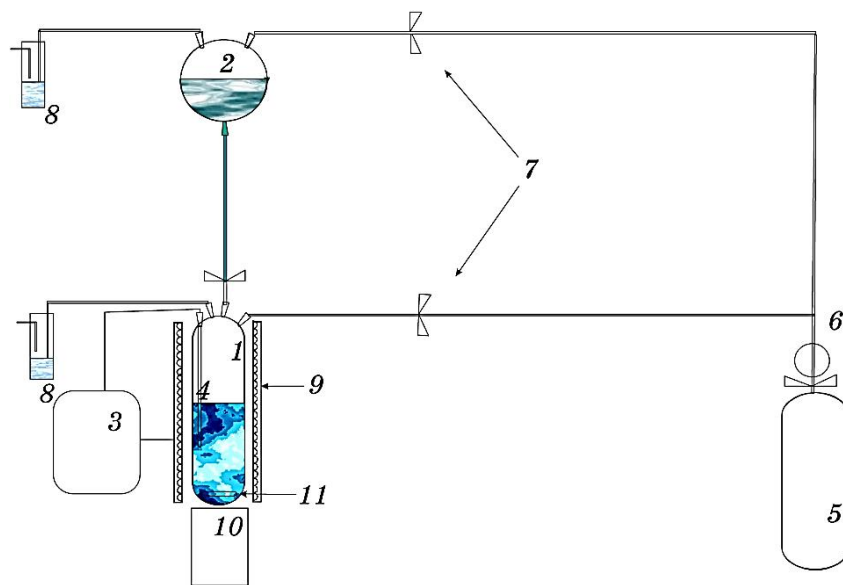


Рис. 1. Схема установки для одержання наночастинок поліол-синтезом: 1 — Шленкова колба з термостійкого скла; 2 — Шленкова колба (колба з трьома горловинами); 3 — блок управління піччю (ВРТ); 4 — термопара; 5 — балон з аргеном; 6 — редуктор; 7 — крани; 8 — газовий замок; 9 — піч; 10 — магнетна мішалка; 11 — якорь магнетної мішалки.¹

джерело катіонів та аніонів у поліолах (важких спиртах). Метод було запатентовано у 1980-х роках минулого століття (патент Франції № 8221483, європейський патент № 0113281, патент США № 4539041, патент Фінляндії № 74416, патент Японії № 24303783). Використання поліолів у синтезі має декілька переваг порівняно з синтезою у водних розчинниках. По-перше, в цьому випадку частинки вкриті гідрофільними лігандами поліолів; тому вони диспергуються у воді та інших полярних розчинниках. По-друге, синтез перебігає за високих температур, що поліпшує кристалічність наночастинок і їхні магнетні властивості. По-третє, ансамбль наночастинок має малий розкид за розмірами. Молекули поліолу утворюють оболонку навколо наночастинок; тому у цьому методі пептизація не обов'язкова. Основна маса робіт, присвячених дослідженню наночастинок для магнетних рідин, одержаних методом поліол-синтези, пов'язана з використанням в якості ядра наночастинок магнетиту.

В нашій роботі для синтези наночастинок манган-цинкового фериту вибрано поліол-метод, оскільки він, як було сказано вище, має певні переваги перед іншими методами. Поліол-процес був запропонований у 1980-х роках XX століття в роботі [21], автори якої співосадження солей проводили у поліолах — важких спиртах, на відміну від синтези у водних розчинах. З поліолів найчастіше використовують діетиленгліколь (ДЕГ) (хімічна формула — $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$). У роботі [21] автори вперше використали ДЕГ для відновлення гідрооксидів до їхніх металів. Пізніше [31, 32] було розроблено методику синтези феритів поліол-методом. За цією методикою було синтезовано манган-цинковий ферит або твердий розчин манганового та цинкового феритів.

В зв'язку з цим метою даного дослідження була спроба методом поліол-синтези одержати наночастинок більш складних феритів, наприклад потрійних манганових феритів з додаванням Цинку, та дослідити їхню структуру у вихідному стані. Соціальна й економічна значимість таких робіт полягає у розробці нових матеріалів, які можуть впроваджуватись у вітчизняній промисловості.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Хімічні реактиви, необхідні для поліол-синтези наночастинок фериту Мангану: солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, луг NaOH , олеїнова кислота, діетиленгліколь, чистотою не менше 98% (хімічно чисті) закупались у фірми «Симбіас». Фазовий склад і кристалічну структуру порошків досліджували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням K_α -лінії кобальтового випромінювання за стандартною методикою.

Параметри ґратниці визначали за стандартною методикою за формулою Вульфа–Брегґа, а середній розмір наночастинок у порошку оцінювали за методикою Селякова–Шеррера [33]. Так, для сферичних наночастинок їхній середній діаметер визначається формулою

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\cos \vartheta \cdot \beta(2\vartheta)}, \quad (1)$$

де $\beta(2\vartheta) = \sqrt{(FWHM(2\vartheta)_{\text{exp}})^2 - (FWHM(2\vartheta)_R)^2}$ — фізична півширина лінії, що відраховується відносно інструментальної півширини ($FWHM$ — ширина лінії, виміряна на половині висоти).

Інструментальну півширину відбиття визначали за дифрактограмою відпаленої крупнозернистої міді.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для синтезу фериту Манґану MnFe_2O_4 потрібні одна третина двовалентних солей Манґану та дві третини тривалентних солей Феруму. Згідно з [32], ферити синтезували з хлоридів Манґану та Феруму. З цією метою 2 ммоль $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 4 ммоль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 76 мл ДЕГ у захисній атмосфері. Окремо 16 ммоль гідроксиду Натрію (NaOH) розчиняли у 40 г ДЕГ. Ці розчини зливалися разом і витримувалися за кімнатної температури упродовж 3 годин за постійного перемішування. Після цього розчин нагрівали упродовж 1,5 годин до температури у $210\text{--}220^\circ\text{C}$ та витримували за цієї температури 2 години. Після охолодження продукт центрифугували, зберігали у етанолі. Як варіант, можливе додавання у гарячий розчин 2,3 ммоль олеїнової кислоти, розчиненої у 20 г ДЕГ. Ця добавка спричиняє негайне осадження продуктів реакції. Для синтезу твердого розчину феритів Манґану та Цинку частину хлориду Манґану заміняли хлоридом Цинку; кількість хлоридів Цинку та Манґану показано у табл. 1.

Кількість хлориду Феруму та гідроксиду Натрію у всіх синтезах була сталою.

Для проведення поліол-синтези було зібрано установку, яку схематично показано на рис. 1.

Одержані поліол-синтезою частинки фериту вкриті лігандами — частинами молекули ДЕГ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), як проілюстровано на рис. 2. Внаслідок нерівномірного розподілу електронів вздовж лігандів молекул ДЕГ ліганди мають дипольний заряд. Такий розподіл заряду приводить до поверхневого заряду міцели (системи наночастинка–ліганди на оболонці). За літературними даними такі частинки «розчиняються» у полярних рідинах (вода, спирт,

поліетиленоксида та ін.). Наприклад, у воді частинки висять упродовж кількох місяців у кількості 6 мг/мл. Надлишок цієї кількості осідає.

ТАБЛИЦЯ 1. Кількість хлоридів Цинку та Мангану, необхідна для синтезу відповідних розчинів феритів.²

Номер зразка	Хемічний склад наночастинок	Кількість хлориду Мангану		Кількість хлориду Цинку	
		у ммольях	у грамах	у ммольях	у грамах
1	MnFe_2O_4	2	0,3958	0	0
2	$(\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,8	0,3562	0,2	0,0272
3	$(\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,6	0,3166	0,4	0,0545
4	$(\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3})\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,4	0,2770	0,6	0,0818
5	$(\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,2	0,2375	0,8	0,1090

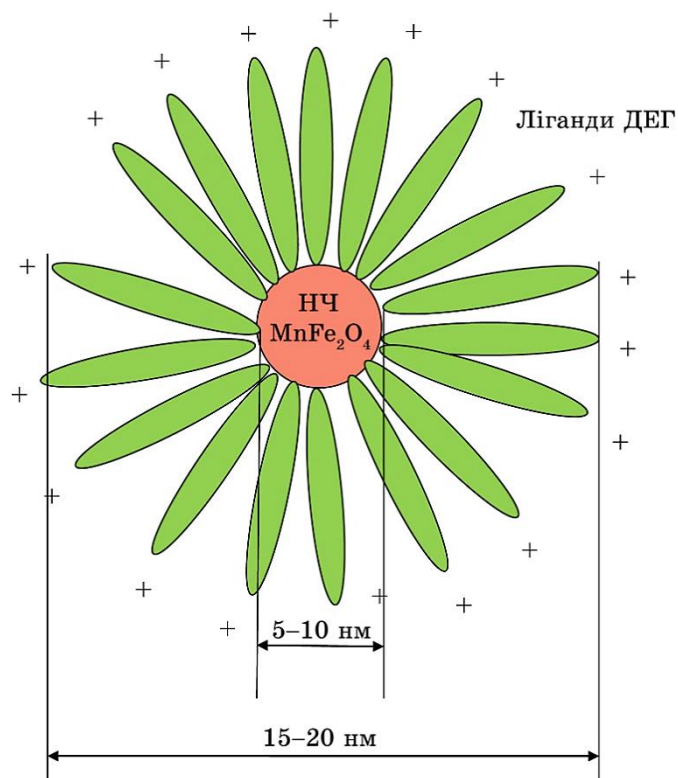


Рис. 2. Модель наночастинки, вкритої лігандами молекул діетиленгліколю.³

Синтезовані частинки цікаві тим, що уможливають змінювати ліганди на їхній поверхні. Для цього у гарячий розчин додають олеїнову кислоту. Молекули олеїнової кислоти витісняють з поверхні молекули ДЕГ. Частинки, покриті лігандами олеїнової кислоти, розчиняються у неполярних рідинах (толуол, декстран та ін.).

Результати проведеної рентгенівської аналізи нанопорошків, синтезованих поліол-методом, представлено на рис. 3.

Дифрактограми, наведені на рисунку, свідчать про те, що фазовий склад усіх 5 зразків однаковий і не залежить від концентрації Цинку. Визначена за дифрактограмами стала ґратниці порошків досліджених манган-цинкових феритів знаходиться у межах 0,84–0,85 нм, що узгоджується з літературними даними

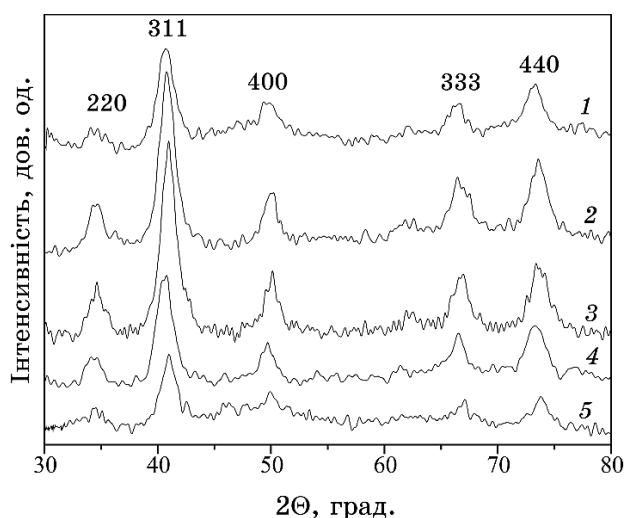


Рис. 3. Дифрактограми нанопорошків твердих розчинів феритів Мангану та Цинку: 1 — MnFe_2O_4 ; 2 — $(\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1})\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3 — $(\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2})\text{Fe}_2\text{O}_4$; 4 — $(\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3})\text{Fe}_2\text{O}_4$; 5 — $(\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

ТАБЛИЦЯ 2. Середній діаметер частинок у порошку феритів.⁵

Номер зразка	Міллерові індекси рентгенівської лінії					Середнє значення, нм
	220	311	400	333	440	
1	7,311	6,877	6,779	6,643	6,216	6,765
2	6,709	6,156	6,168	6,497	6,699	6,445
3	7,318	6,610	6,168	6,423	6,162	6,536
4	7,096	6,878	6,915	7,450	6,187	6,905
5	9,031	6,439	5,559	5,510	5,437	6,395

[34]. Розрахований за формулою (1) середній діаметер частинок у порошках манган-цинкових феритів наведено у табл. 2. Із даних таблиці видно, що розміри наночастинок у порошку манган-цинкових феритів знаходяться в нанодіапазоні, а саме, приблизно від 6,4 до 6,8 нм і залежать від хемічного складу порошку.

4. ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Методом поліол-синтези одержано наночастинки твердих розчинів фериту Мангану та фериту Цинку в широкому діапазоні концентрацій.
2. Розроблений метод уможливорює змінювати захисний шар модифікатора на поверхні наночастинок, що дає змогу утворювати колоїдні системи цих наночастинок у різних рідинах.
3. Синтезовані нанопорошки можна рекомендувати для використання у наномедицині та нанобіології, наприклад для адресної доставки лікарських засобів, в гіпертермії та томографії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. E. Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**: Iss. 1–2: 17 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01222-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01222-1)
2. R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatinikov, S. Margel, U. Richter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **270**, Iss. 3: 345 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.09.001>
3. M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. González-Carreno, R. Perez de Alejo, J. Ruiz-Cabello, and S. Veintemillas-Verdaguer, *Nanotechnology*, **15**, Iss. 4: 154 (2004); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/4/008>
4. W. C. Elmore, *Physical Review*, **54**: 309 (1938); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.309>
5. D. J. Craik and P. M. Griffiths, *British Journal of Applied Physics*, **9**: 279 (1958); <https://doi.org/10.1088/0508-3443/9/7/306>
6. J. R. Garrod, *Proceedings of the Physical Society*, **79**: 1252 (1962); <https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/6/320>
7. R. Massart, *IEEE Transaction on Magnetism*, **17**, No. 2: 1247 (1981); <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
8. П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматеріали та наноконструкції в медицині, біології, екології* (Київ: Наукова думка: 2011).
9. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, вип. 2: 323 (2013); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2013/2/nano_vol11_iss2_p0323p0436_2013_abstract.html
10. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: 2014).
11. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, А. О. Іващенко,

- Н. В. Ульянченко, *Наноматеріали медичного призначення* (Київ: 2014).
12. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **40**, № 10: 1283 (2018);
<https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>
13. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **40**, № 4: 423 (2018);
<https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>
14. R. Singh and G. Thirupathi, *Manganese–Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles and Ferrofluids, Magnetic Spinel* (IntechOpen: 2017), p. 139–159.
15. Bikash Badaik, *Study on Structural and Magnetic Properties of $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ Prepared by Solid-State Reaction Method* (BTech Thesis) (Rourkela, India: National Institute of Technology: 2014–2015);
http://ethesis.nitrkl.ac.in/7318/1/Study_Badaik_2015.pdf
16. R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan, and S. Sendhilnathan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **288**: 470 (2005);
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.09.138>
17. Salma Irfan, M. Ajaz-un-Nabi, Yasir Jamil, and Nasir Amin, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **60**: 012048 (2014);
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/60/1/012048>
18. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Modern Physics Letters B*, **21**, No. 21: 1425 (2007); <https://doi.org/10.1142/S0217984907013651>
19. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **221**: 887 (2007); <https://doi.org/10.1524/zpch.2007.221.7.887>
20. Kinnari Parek, Ramesh V. Upadhyay, Lyubov Belova, and K. V. Rao, *Nanotechnology*, **17**: 5970 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/011>
21. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **32/33**: 198 (1989); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1)
22. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chemical Review*, **108**: 2064 (2008);
<https://doi.org/10.1021/cr068445e>
23. V. A. Balanov, A. P. Kiseleva, E. F. Krivoschapkina, E. A. Kashtanov, R. R. Gimaev, V. I. Zverev, and P. V. Krivoschapkin, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **95**: 795 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05237-8>
24. Darko Makovec and Miha Drogenik, *Journal of American Ceramic Society*, **82**: 1113 (1999); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01884.x>
25. G. Kogias and V. T. Zaspalis, *Ceramics International*, **42**, Iss. 6: 7639 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.176>
26. Li Lezhong, Lan Zhongwen, Yu Zhong, Sun Ke, and Ji Haining, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **318**, Iss. 1–2: 39 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.020>
27. Yao Ying, Yuzhao Gong, Dong Liu, Wangchang Li, Jing Yu, Liqiang Jiang, and Henglei Che, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **30**: 2129 (2017);
[doi:10.1007/s10948-017-4002-z](https://doi.org/10.1007/s10948-017-4002-z)
28. Ming-Ru Syue, Fu-Jin Wei, Chan-Shin Chou, and Chao-Ming Fu, *Journal of Applied Physics*, **109**: 007A324 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3560880>
29. V. Jagdeesha Angadi, Leema Choudhury, K. Sadhana, Hsiang-Lin Liu, R. Sandhya, Shidaling Matteppanavar, B. Rudraswamy, Vinayak Pattar, R. V. Anavekar, and K. Praveena, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **424**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.050>

30. M. A. Gabal, R. S. Al-luhaibi, and Y. M. Al Angari, *Journal of Hazardous Materials*, **246–247**: 227 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.026>
31. D. Caruntu, G. Caruntu, Yu. Chen, Ch. J. O'Connor, G. Goloverda, and V. L. Kolesnichenko, *Chemistry of Materials*, **16**: 5527 (2004); <https://doi.org/10.1021/cm0487977>
32. D. Caruntu, Ya. Remond, N. H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, Ch. J. O'Connor, and V. L. Kolesnichenko, *Inorganic Chemistry*, **41**: 6137 (2002); <https://doi.org/10.1021/ic025664j>
33. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).

REFERENCES

1. E. E. Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**: Iss. 1–2: 17 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01222-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01222-1)
2. R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatinikov, S. Margel, U. Richter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **270**, Iss. 3: 345 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.09.001>
3. M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. González-Carreno, R. Perez de Alejo, J. Ruiz-Cabello, and S. Veintemillas-Verdaguer, *Nanotechnology*, **15**, Iss. 4: 154 (2004); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/4/008>
4. W. C. Elmore, *Physical Review*, **54**: 309 (1938); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.309>
5. D. J. Craik and P. M. Griffiths, *British Journal of Applied Physics*, **9**: 279 (1958); <https://doi.org/10.1088/0508-3443/9/7/306>
6. J. R. Garrod, *Proceedings of the Physical Society*, **79**: 1252 (1962); <https://doi.org/10.1088/0370-1328/79/6/320>
7. R. Massart, *IEEE Transactiond on magnetics*, **17**, No. 2: 1247 (1981); <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
8. P. P. Gorbyk and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozyty v Medytsyni, Biologii, Ehkologii* (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Ukrainian).
9. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 2: 323 (2013) (in Ukrainian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2013/2/nano_vol11_iss2_p0323p0436_2013_abstract.html
10. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystem, Spintronics and Technological Applications* (New York: 2014).
11. I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, O. A. Ivashchenko, and N. V. Ulyachenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennya* (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
12. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **40**, No. 10: 1283 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>
13. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian);

- <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>
14. R. Singh and G. Thirupathi, *Manganese–Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles and Ferrofluids, Magnetic Spinels* (IntechOpen: 2017), p. 139–159.
 15. Bikash Badaik, *Study on Structural and Magnetic Properties of $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ Prepared by Solid-State Reaction Method* (BTech Thesis) (Rourkela, India: National Institute of Technology: 2014–2015); http://ethesis.nitrkl.ac.in/7318/1/Study_Badaik_2015.pdf
 16. R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan, and S. Sendhilnathan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **288**: 470 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.09.138>
 17. Salma Irfan, M. Ajaz-un-Nabi, Yasir Jamil, and Nasir Amin, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **60**: 012048 (2014); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/60/1/012048>
 18. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Modern Physics Letters B*, **21**, No. 21: 1425 (2007); <https://doi.org/10.1142/S0217984907013651>
 19. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **221**: 887 (2007); <https://doi.org/10.1524/zpch.2007.221.7.887>
 20. Kinnari Parek, Ramesh V. Upadhyay, Lyubov Belova, and K. V. Rao, *Nanotechnology*, **17**: 5970 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/011>
 21. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **32/33**: 198 (1989); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1)
 22. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chemical Review*, **108**: 2064 (2008); <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
 23. V. A. Balanov, A. P. Kiseleva, E. F. Krivoschapkina, E. A. Kashtanov, R. R. Gimaev, V. I. Zverev, and P. V. Krivoschapkin, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **95**: 795 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05237-8>
 24. Darko Makovec and Miha Drogenik, *Journal of American Ceramic Society*, **82**: 1113 (1999); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01884.x>
 25. G. Kogias and V. T. Zaspalis, *Ceramics International*, **42**, Iss. 6: 7639 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.176>
 26. Li Lezhong, Lan Zhongwen, Yu Zhong, Sun Ke, and Ji Haining, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **318**: 39 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.020>
 27. Yao Ying, Yuzhao Gong, Dong Liu, Wangchang Li, Jing Yu, Liqiang Jiang, and Henglei Che, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **30**: 2129 (2017); [doi:10.1007/s10948-017-4002-z](https://doi.org/10.1007/s10948-017-4002-z)
 28. Ming-Ru Syue, Fu-Jin Wei, Chan-Shin Chou, and Chao-Ming Fu, *Journal of Applied Physics*, **109**: 007A324 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3560880>
 29. V. Jagdeesha Angadi, Leema Choudhury, K. Sadhana, Hsiang-Lin Liu, R. Sandhya, Shidaling Mattheppanavar, B. Rudraswamy, Vinayak Pattar, R. V. Anavekar, and K. Praveena, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **424**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.050>
 30. M. A. Gabal, R. S. Al-luhaibi, and Y. M. Al Angari, *Journal of Hazardous Materials*, **246–247**: 227 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.026>
 31. D. Caruntu, G. Caruntu, Yu. Chen, Ch. J. O'Connor, G. Goloverda, and V. L. Kolesnichenko, *Chemistry of Materials*, **16**: 5527 (2004); <https://doi.org/10.1021/cm0487977>

32. D. Caruntu, Ya. Remond, N. H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, Ch. J. O'Connor, and V. L. Kolesnichenko, *Inorganic Chemistry*, **41**: 6137 (2002); <https://doi.org/10.1021/ic025664j>
33. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* (Moskva: Fizmatlit: 2005) (in Russian).

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

²*Admiral Makarov National University of Shipbuilding,
9, Heroes of Ukraine Ave.,
UA-54007 Mykolaiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Scheme of the installation for the maintenance of nanoparticles by polyol-synthesis: 1—Schlenk bulb made of a heat-resistant glass; 2—Schlenk bulb (flask with triple necks); 3—furnace control unit (VRT); 4—thermocouple; 5—balloon with argon; 6—reducer; 7—taps; 8—gas lock; 9—furnace; 10—magnetic stirrer; 11—anchor of the magnetic stirrer.

² **TABLE 1.** The amount of zinc and manganese chlorides required for the synthesis of the corresponding solutions of ferrites.

³ **Fig. 2.** Model of a nanoparticle coated with ligands of diethylene glycol molecules.

⁴ **Fig. 3.** X-ray patterns of nanopowders of solid solutions of manganese and zinc ferrites: 1— MnFe_2O_4 ; 2— $(\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3— $(\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$; 4— $(\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})\text{Fe}_2\text{O}_4$; 5— $(\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

⁵ **TABLE 2.** Average particle diameter of ferrite powders.

PACS numbers: 06.60.Vz, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.05.Ni, 81.20.Ev, 81.40.Pq, 81.70.Bt

Investigation of Hematite Nanoparticles According to Mechanical Characteristics of Aluminium Matrix Composite

Nabaa S. Radhi¹, Ahlam Hamid Jasim², Zainab S. Al-Khafaji^{3,4,5},
and Mayadah Falah⁶

¹*College of Materials Engineering,
Babylon University,
Babil, Iraq*

²*College of Engineering,
Al-Qasim Green University,
Babylon, Iraq*

³*Faculty of Engineering and Built Environment,
Department of Civil Engineering,
Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

⁴*Al-Turath University College,
10013 Baghdad, Iraq*

⁵*Scientific Research Center,
Al-Ayen University,
Thi-Qar, Iraq*

⁶*Building and Construction Engineering Technology Department,
Al-Mustaqbal University College,
Babylon, Iraq*

Aluminium seems to be a highly valuable structural metal that is utilized in a variety of industrial sectors; especially, it is utilized in considerable quantities in the nautical, aeronautic, and automotive industries. Aluminium is additionally utilized in small amounts in several other industrial sectors. The composite materials are now extensively utilized in a variety of applications after their introduction. In this research, composite samples of aluminium are prepared with adding hematite nanoparticles of 2, 4, 6, 8 wt.% and by means of the powder-metallurgy technique. The tests are made for micro-hardness, compression, and wear. The results show that, when increase hematite percent, the hardness and wear values increase.

Алюміній, здається, є дуже цінним конструкційним металом, який використовується в різноманітних галузях промисловості; зокрема, він використовується у значних кількостях у морській, авіаційній та автомобіль-

ній промисловостях. Крім того, алюміній у невеликих кількостях використовується в кількох інших галузях промисловости. Композитні матеріали зараз широко використовуються в різних сферах застосування після їх появи. У даному дослідженні готували композитні зразки алюмінію з додаванням наночастинок гематиту в кількості 2, 4, 6, 8 мас.% і методом порошкової металургії. Випробування включали мікротвердість, пресування та зношування. Результати показують, що зі збільшенням відсотка гематиту збільшуються показники твердості та зносу.

Key words: hematite nanoparticles, aluminium, testing, hardness, wear.

Ключові слова: наночастинок гематиту, алюміній, твердість, знос.

(Received 6 April 2023; in revised form, 19 June 2023)

1. INTRODUCTION

Composites made of the aluminium matrix are becoming more popular as cutting-edge technical materials for various fields, including aerospace, military, automotive, and others [1, 2]. The widespread utilization of microsize ceramic powders and fibres was observed in manufacturing aluminium-based composites [3]. Compared to unreinforced aluminium alloys, these composites have significantly enhanced strength and stiffness. However, unlike the unreinforced aluminium alloy, these composites have a dramatically lower ductility, preventing broad utilization [4]. Metallic matrix nanocomposites, often known as MMNCs for short, are an emerging category of nanostructured nanoparticle materials that serve as reinforcements 1–100 nm. The flexibility of the aluminium matrix is anticipated to be maintained, although the strength of aluminium that ceramic nanoparticles have strengthened is anticipated to be significantly increased.

Currently, there are various ways to manufacture MMNCs, including the in situ approach [5], the fragmented melt deposition method, the powder metallurgy process [6], the vortex process, and the ultrasonic method [7]. The powder metallurgy (PM) technique is a theoretically viable, energetically efficient, economically cost-effective, and practicable for creating simple and complicated components to the appropriate dimensions. It is also a technique having the potential to be used. Recently, it has been shown that the PM method has an advantage over traditional casting procedures when it comes to producing metal matrix composites (MMCs) [8–10]. The reinforcement in these composites is ceramic particles. MMCs based on powder metallurgy are now being selected and utilized for the creation of components in various industries, including aerospace, automotive, and even electronics, to mention a few of them [11]. In more recent times, approaches from PM have additionally been utilized in additive manufac-

turing [12]. Compared with composites made by stir casting [13], those made using powder metallurgy (PM) have been seen to have a lower density and a greater level of hardness in conjunction with a higher level of porosity. In contrast to the usual stir-casting procedures, the PM technology ensures that the reinforcements are dispersed evenly throughout the metallic matrix [14]. Therefore, an inhomogeneous distribution of the strengthening particles inside the metallic matrix remains uncontrolled by the typical casting process, which typically leads to inhomogeneous physicomachanical characteristics of the selected composite material.

Aluminium composites and nanocomposites may be produced using a wide variety of reinforcing materials [15], and they can be utilized for a wide variety of purposes, including in airplanes and electrical motors [16]. Numerous studies have been carried out in the same sectors in order to generate composites and nanocomposites with distinctive features [17]. These characteristics are thought to be connected to the size of the reinforcing elements, their dispersion within the matrix, and the particle size of the matrix particles.

At the current time, a variety of additive materials may be used to increase either the mechanical qualities (including TiC, ZrO₂, and Al₂O₃) or the magnetic and electrical characteristics (including Co, Ag, Fe₃O₄, and Fe₂O₃). Some of these materials are listed below. Furthermore, additional additive materials like BiVO₄, WO₃, TiO₂, ZnO, and Fe₂O₃ are utilized to increase the efficacy of solar cells. These compounds have been identified as semiconductor photoanode materials [11]. Fe₂O₃ and Fe₃O₄ have garnered a lot of interest due to their distinctive qualities. These qualities include the fact that they are simple to produce, that they are inexpensive, that they are non-toxic, and that they are thermodynamically stable. Because Fe₂O₃ may exist in several crystal phases, including α , β , γ and ϵ , so, it can be used in various contexts, including photocatalysts, adsorbents, and biological and medicinal uses [12], as well as solar cells. Numerous studies were conducted on the topic of hybrid nanocomposites using aluminium matrices.

Iron oxide (Fe₂O₃) is another material that may be utilized to build hybrid composites [18]. This material can be utilized in place of ceramic reinforcements. In addition, the hybrid composite has a complicated structure consisting of several reinforcing particles. The overall characteristics of hybrid composites are strongly impacted by factors such as the surface area of the sample, the volume fraction, the size, and the sintering circumstances [19, 20]. Among them there is the fact that the samples' surface area is altered by the compaction pressure, which in turn results in non-homogeneous densification owing to the friction between the die wall and the powder contact. Because of this, it is essential to research the porosity level, density, and hardness of the part as a function of the materials' sintering time and elastic modulus.

Wear properties of hematite (Fe_2O_3) strengthened aluminium 6061 composites with metal matrix were investigated by Phanibhushana *et al.* [21]. The additional strength is provided in the form of particulate 40–45 μm in size, and the percentage is increased by 2% from 0% to 8% (by wt.). Composites are manufactured via the liquid metallurgy method. The microstructural investigation on as-cast Al6061– Fe_2O_3 composites shows that reinforcing particles are distributed uniformly throughout the material. The specimens were put through the wear test, which included changing the speed (from 200 to 400 rpm) and the load (from 50 to 100 N). The rate of wear was determined by calculating the percentage of weight loss experienced by the specimen. According to the findings, there is a correlation between the reinforcement percentage and the wear resistance rise over time. Compared to the material comprising the base matrix, the wear factor has lowered by 30–40%, when 8% reinforcing is comprised.

Alalkawi *et al.* [22] studied the manufacture of a hybrid composite material consisting of aluminium, iron oxide and alumina. Aluminium is the base metal for the superimposed material, in addition to the nanomaterials Fe_2O_3 and Al_2O_3 . The reinforcement is done with varying proportions of nanomaterials, consisting of 2.5, 1.5, and 5% of Fe_2O_3 by weight, while Al_2O_3 remains constant with the three different ratios and is 2%. This compound was manufactured. The results showed that the microscopic images of the compounds showed a homogeneous distribution of Fe_2O_3 and Al_2O_3 in the aluminium matrix. The behaviour of the surface properties was studied in a dry environment (wear rate, weight loss, and friction coefficient). The experimental results included calculating the amount of wear resistance in the hybrid nanocomposites, which increased with the increase of the reinforced nanomaterials $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, but the best wear resistance was obtained with the weight ratio (1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\%$ Al_2O_3). It was observed that the maximum reduction in wear rate, weight loss and coefficient of friction was (8–10)·4.87 g/m, 0.0023 g and 0.59, respectively, for the nanocomposite (1.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\%$ Al_2O_3). The magnetic saturation of the compounds indicates that the best response to the magnetic properties was with the nanocomposite.

The purpose of the investigation that has been presented is to investigate the effect that Fe_2O_3 nanoparticles have on the mechanical characteristics of Al matrices while they are being produced *via* the process of powder metallurgy.

2. EXPERIMENTAL PART

In this part, we will discuss the tools and resources utilized throughout the course of this project, the order, in which operations and assessments have been carried out, too.

The materials which are utilized in this work are aluminium and hematite powders, the above powders high purity (99.9 wt.%). The elemental powders (*i.e.*, Al and Fe₂O₃) utilized in this research with an average particle size are (for Al = 33 µm and Fe₂O₃ = 25 nm).

2.1. Plan of Work

The following is one possible explanation for the plane of work:

1. preparation of several nanocomposite materials as indicated with nano-Fe₂O₃ added as 0, 2, 4, 6 and 8 wt.% to aluminium matrix;
2. wet-mixing the powders for a period of two hours;
3. the addition of powders to the die cavity in a step-by-step, precisely regulated way;
4. pressing powders at a pressure of six tons;
5. sintering of all of the prepared specimens in a vacuum oven at 350°C for one hour, and then, increasing the sintering temperature to 600°C for the next three hours.

After sintering process, go to samples tested.

3. TESTS

3.1. Microhardness Measurements

Microhardness Type of the Vickers tester (Digital Display microhardness Tester model Hv-1000). Utilizing a standard 136° Vickers diamond pyramid indenter and optical microscopy to evaluate the diagonal length of Vicker's impression, this apparatus was utilized to determine the hardness of the specimen by applying a load of 100 g and holding it in place for a period of 20 seconds on the specimen's outermost layer. The following is a specification of the microhardness (*HV*) of Vicker [23]:

$$HV = 1.854 P/d^2, \quad (5)$$

whereas *P* is applied loading, *d* is mean diagonal length µm.

Each specimen has its own unique sequence of the three measurements.

3.2. Test of Compression

The following are the dimensions of the cylindrical specimens that were subjected to the compressive load: 1 cm diameter and 2 cm height. In this instance, the samples were created in accordance with the ASTM standard [24]. The compression tests were conducted at a room

temperature utilizing a computerized conventional test machine kind (Gunt/Hamburg, China) with a loading proportion of $(0.1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1})$.

3.3. Wear Test

In accordance with ASTM (G99-04) [25], specimens with a diameter of 1.3 cm and a height of 0.5 cm were created for each composite sample. In order to prepare the samples for testing, a surface roughness of 0.8 micrometers on mean was achieved by grinding them with SiC sheets. After that, the samples have been given a weight with the use of a sensitive electric balance model (M254A) that had an accuracy of ± 0.0001 . The pin on disk idea was utilized in the research of dry wear with several types of wear tester devices (MT-4003, version 10.0). The samples that were put through the test have been pinned *vs.* a standard disk made of steel that had a hardness of (850 *HV*), whereas F is normal force on the pin = 10 N, d is pin diameter = 1 cm, disk diameter = 3 cm, R is radius of wear track = 0.5 cm, ω is rotating disk speeding = 250 rpm.

In order to calculate how much weight had been lost, the sample was weighed after 5, 10, 15, and 30 minutes. The following formula was utilized to translate the total loss in weight to an equivalent loss in volume:

$$\text{volume loss [mm}^3] = \frac{\text{weight loss [g]}}{\text{density [g} \cdot \text{mm}^{-3}]},$$

whereas weight loss = weight before the test – weight after the test.

Furtherance of observing the deterioration of the surface's microstructure utilizing an optical microscope, the rate of wear was calculated utilizing the results of this test. The experiment was conducted out at room temperature and with no lubrication present at any point.

4. RESULTS AND DISCUSSION

The findings of experiments involving the microhardness of composite specimens produced of Fe_2O_3 and aluminium are examined in depth. In addition to that, the findings of the wear test specimens are included in the discussion.

4.1. Microhardness Measurement

For determining the microhardness of the samples that were created utilizing a powder metallurgy technique (compaction and sintering), the tests were carried out by taking the average of three readings taken

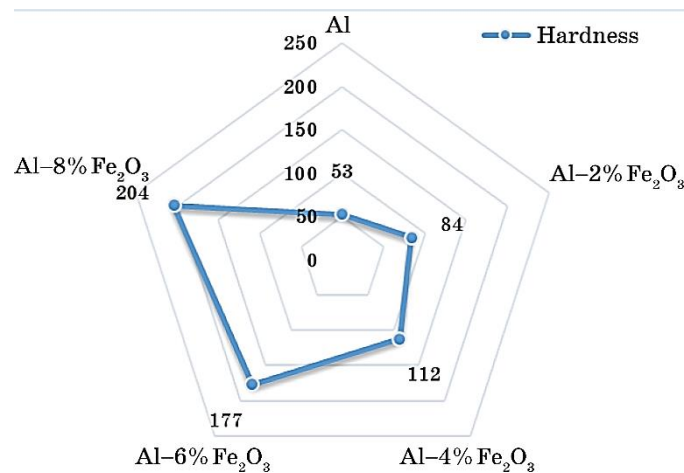


Fig. 1. Show the microhardness values of composite samples.

at each position. The graphical representation of the findings that were obtained may be seen in Fig. 1.

The determined hardness magnitude for the nanocomposite specimens is shown in Fig. 1. Since it is common knowledge that Fe_2O_3 has a higher hardness and a higher level of brittleness compared to Al, and since Al has a lower level of strength and a higher level of softness in this system [20] and since the specimens consist of both Fe_2O_3 and Al, it can be deduced (based on the hardness magnitudes) that, when the amount of Fe_2O_3 increases, the level of hardness also increases. Because of this, one might also reason that a phase composed entirely of Fe_2O_3 would have a greater value for its hardness (which is said to have a greater strength than the other).

4.2. Compressive Strength Test

The results of the compressive strength test are shown in Fig. 2, which include a list of the magnitudes. Figure 2 also illustrates how the percentage of hematite particles in the aluminium matrix affects the compressive strength of the material.

Because of these findings, it is simple to demonstrate that increasing the proportion of hematite in the aluminium base led to an increase in the compressive strength. The increase in compressive strength may be attributed to the function that micro iron oxide particles play in the material. These particles acted as impediments that hampered the migration of dislocations, which resulted in the matrix being reinforced. The sample with Al + 8% Fe_2O_3 showed the greatest increase in compressive strength, 129%, when compared to the control.

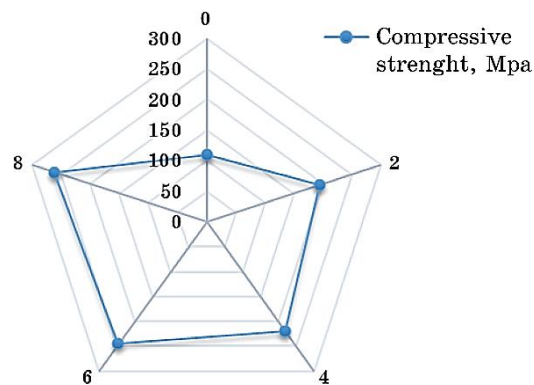


Fig. 2. The compressive strength against hematite percent.

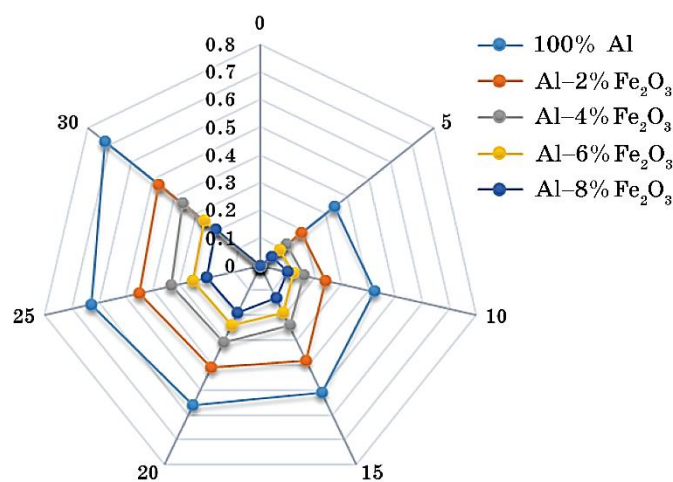


Fig. 3. Wear rate of specimens.

4.3. Wear Tests

Utilizing the density of every specimen to do a conversion from the loss in weight to a reduction in volume. The outcomes of this test are shown in Fig. 3 and were carried out under the same settings as those described earlier ($F = 10$ N; $\omega = 300$ rpm; $t = 5, 10, 15, 20, 25$, and 30 minutes).

It is obvious from these numbers that volume loss increases with a rise in the applied load, where the largest volume loss was recorded under (10 N), and *vice versa*. The highest volume loss was recorded under (10 N), and *vice versa*. This is the behaviour that was expected to occur, in which the increase in load leads to an increase in the friction between

the sample surface and the revolving disk. In addition, the loss of volume was shown to grow with the passage of time because of an increase in the amount of specimen particles that were lost with increasing friction duration. In addition, this data demonstrates the impact that the addition of iron oxide particles has on wear rates under a variety of situations. It is clear that the volume loss experienced by the composite fell dramatically as the percentage of iron oxide in the composite increased. In fact, it reached its lowest value in the composite that included the highest amount of iron oxide (8%). This may be due to the function that iron oxide particles play in inhibiting the mobility of dislocations; as a result, the materials' hardness was raised, and its resistance to wear was improved. According to the data presented before, the wear rate in the Al specimen is at its peak at 10 N. However, this rate is reduced by 66% in aluminium that has been reinforced with 8% Fe_2O_3 .

5. CONCLUSION

The following are some possible inferences to make after looking at the findings.

The sintering at $600^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ for 3 hours of prepared specimens is very effective to satisfy sintering completely Al and Fe_2O_3 into structure, which gained. Almost all the prepared samples resulted in a three-phase structure (*i.e.*, Al and Fe_2O_3) at room temperature. All the specimens compacted at 6 tons and sintered at $900^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ for 3 hrs.

The Al- Fe_2O_3 prepared resulted increasing the hardness, compression strength and wear resistance relatively with increasing Fe_2O_3 .

REFERENCES

1. M. Jawaaid and M. Thariq, *Sustainable Composites for Aerospace Applications* (Woodhead Publishing: 2018).
2. Moqdad Jabor, Nabaa S. Radh, Manar Assaf Al-Kinani, and Zainab S. Al-Khafaj, *J. Mech. Eng. Res. Dev.*, **44**, No. 3: 30 (2021); [https://jmerd.net/Paper/Vol.44,No.3\(2021\)/30-40.pdf](https://jmerd.net/Paper/Vol.44,No.3(2021)/30-40.pdf)
3. Y. Karabulut and R. Ünal, *J. Mater. Sci.*, **57**: 1 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07850-0>
4. G. Shankar, P. K. Jayashree, R. Shetty, A. Kini, and S. S. Sharma, *Int. J. Curr. Eng. Technol.*, **3**, No. 3: 922 (2013).
5. C. Cao, H. Ling, N. Murali, and X. Li, *Materialia*, **7**: 100425 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100425>
6. R. Abdel Hakam and M. Abdel Aziz Taha, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 12: 7315 (2021); <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.79970.3934>
7. T. Wang, V. Mazánová, and X. Liu, *Mater. Des.*, **214**: 110393 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110393>
8. M. Megahed, M. A. Attia, M. Abdelhameed, and A. G. El-Shafei, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, **30**: 781 (2017); <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0568-5>

9. E. Bayraktar, F. Ayari, M. J. Tan, A. Tosun-Bayraktar, and D. Katundi, *Metall. Mater. Trans. B*, **45**: 352 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9970-1>
10. L. F. P. Ferreira, E. Bayraktar, I. Miskioglu, and M. H. Robert, *Proceedings of the 2016 Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics* (Springer: 2017), vol. 7, pp. 153–161; https://doi.org/10.1007/978-3-319-41766-0_18
11. A. Mazahery, H. Abdizadeh, and H. R. Baharvandi, *Mater. Sci. Eng. A*, **518**, Nos. 1–2: 61 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.01>
12. D. Mummoorthi, M. Rajkumar, and S. Ganesh Kumar, *J. Mech. Sci. Technol.*, **33**: 3213 (2019); <https://doi.org/10.1007/s12206-019-0616-3>
13. Nabaa S. Radhi and Zainab Al-Khafaji, *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD)*, **8**, Iss. 4: 247 (2018); <http://www.tjprc.org/publishpapers/2-67-1530688765-27.IJMPERDAUG201827.pdf>
14. L. M. P. Ferreira, E. Bayraktar, I. Miskioglu, and M.-H. Robert, *Adv. Mater. Process. Technol.*, **4**, No. 3: 358 (2018); <https://doi.org/10.1080/2374068X.2018.1432940>
15. Abdullah Jabar Hussain, Zainab S. Al-Khafaji, and Waleed Ali Hamza, *J. Mech. Eng. Res. Dev.*, **44**, No. 5: 402 (2021); [https://jmerd.net/Paper/Vol.44,No.5\(2021\)/402-411.pdf](https://jmerd.net/Paper/Vol.44,No.5(2021)/402-411.pdf)
16. Zainab S. Al-Khafaji, Nabaa S. Radhi, and Suria A. Mohson, *Int. Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, **9**, Iss. 4: 468 (2018); https://cdnx.uobabylon.edu.iq/research/repository1_publication14454_24_4647.pdf
17. A. Kurşun, E. Bayraktar, and M. H. Robert, *Adv. Mater. Process. Technol.*, **1**, Nos. 3–4: 515 (2015); <https://doi.org/10.1080/2374068X.2016.1143212>
18. K. D. Salman, W. A. K. Al-Maliki, F. Alobaid, and B. Epple, *Appl. Sci.*, **12**, No. 9: 4730 (2022); <https://doi.org/10.3390/app12094730>
19. H. A. Sallal, M. S. Radhi, M. H. Mahboba, and Z. Al-Khafaji, *Egypt. J. Chem.*, **66**, No. 6: 197 (2023); <https://doi.org/10.21608/ejchem.2022.154630.6684>
20. N. S. Radhi, N. M. Sahi, and Z. Al-Khafaji, *Egypt. J. Chem.*, **65**, No. 10: 681 (2022); <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.110545.5034>
21. M. V. Phanibhushana, C. N. Chandrappa, and H. B. Niranjana, *Mater. Today Proc.*, **4**, No. 2: 3484 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.238>
22. H. J. M. Alalkawi, Ghada Adel Aziz, and Hussain A. Aljawad, *The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering*, **20**, No. 4: 322 (2020); <https://www.iasj.net/iasj/download/7fee3ba567671ecf>
23. J. Zhang, Q. Liu, S. Yang, Z. Chen, Q. Liu, and Z. Jiang, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **30**, No. 2: 192 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.024>
24. K. C. Nayak, A. K. Pandey, and P. P. Date, *Mater. Today Proc.*, **33**: 5408 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.134>
25. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus ‘ASTM G99-17’* (West Conshohocken, Pennsylvania, U.S.A.: ASTM International: 2017), vol. 1, pp. 1–6; <https://www.astm.org/g0099-17.html>

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.30.Jw, 78.67.Sc, 82.35.Np, 85.60.Dw

Influence of Cobalt Oxide/Zirconium Dioxide Nanoparticles on the Structural and Electrical Behaviour of PVA for Electronic Applications

Araa Hassan Hadi¹ and Majeed Ali Habeeb²

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

²*Department of Medical Physics,
Al-Mustaqbal University College,
Babylon, Iraq*

In this work, we study the effect of cobalt oxide and zirconium dioxide nanoparticles on polyvinyl alcohol with different weight percentages (0, 1, 2, 3 wt.%). Samples are prepared by using solution-casting method. The structural and dielectric characteristics of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites are investigated. Optical microscope images show that the additive distribution of nanoparticles in the blend is homogeneous, and CoO–ZrO₂ nanoparticles form a continuous network inside the polymer, when the concentration reached 3 wt.%. Fourier-transform infrared-spectroscopy spectra show a shift in some bands and a change in the intensities; this indicates the considerable not chemical interaction between the polymer and CoO–ZrO₂ nanoparticles. The experimental results show that the dielectric constant and dielectric loss of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites are increasing with the increase of cobalt oxide and zirconium oxide nanoparticles' concentration and are decreasing with the increase of frequency of the applied electric field; on the other hand, the A.C. electrical conductivity is increasing with the increase of frequency and concentration of nanoparticles. Finally, these results show that the PVA–CoO–ZrO₂ nanostructures may be useful in different nanoelectronic devices.

У даній роботі досліджується вплив наночастинок оксиду Кобальту та діоксиду Цирконію на полівініловий спирт (ПВС) із різним ваговим співвідношенням (0, 1, 2, 3 мас.%). Зразки готують методом лиття розчину. Досліджено структурні та діелектричні характеристики наноконкомпозитів ПВС–CoO–ZrO₂. На знімках оптичного мікроскопа видно, що адитивний розподіл наночастинок у суміші є однорідним, а наночастинок CoO–ZrO₂ утворюють безперервну мережу всередині полімеру, коли

концентрація досягла 3 мас.%. Спектри інфрачервоної спектроскопії на основі перетворення Фур'є показують зсув деяких смуг і зміну інтенсивностей; це вказує на значну хемічну взаємодію між полімером і наночастинками CoO-ZrO_2 . Результати експериментів свідчать, що діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокомпозитів ПВС- CoO-ZrO_2 зростають зі збільшенням концентрації наночастинок оксиду Кобальту й оксиду Цирконію та зменшуються зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля; з іншого боку, електропровідність змінного струму зростає зі збільшенням частоти та концентрації наночастинок. Нарешті, ці результати показують, що наноструктури ПВС- CoO-ZrO_2 можуть бути корисними в різних пристроях нанoeлектроніки.

Key words: nanocomposites, cobalt oxide, zirconium oxide, FTIR, dielectric properties.

Ключові слова: нанокомпозити, оксид Кобальту, оксид Цирконію, інфрачервона спектроскопія на основі перетворення Фур'є, діелектричні властивості.

(Received 24 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanocomposites (NCs) have garnered a lot of attention recently. It takes a lot of effort to alter the anon structures utilizing cutting-edge synthetic methods. The qualities of nanocomposites materials depend on their morphology and interfacial properties in addition to the characteristics of their individual parents. Anon materials differ from discrete atoms, molecules, or general substances in terms of their physical, chemical, and biological properties. Producing nanoparticles (NPs) allows for the modification of materials' fundamental properties without changing their chemical makeup, including melting point, magnetic properties, charge capacity, and even colour [1, 2]. In general, nanotechnology involves the development of materials or devices having dimensions that fall within the range of 1–100 nm in at least one dimension. Bottom-up, which entails transforming individual atoms and molecules into nanostructures and is more similar to biology, or top-down, which entails shrinking the size of large structures to the minor design, such as photonic applications in nanoelectronics and nanoengineering, are both methods used in nanotechnology [3, 4].

Nanotechnologies are essential 21st-century technologies, and tremendous research effort is put out in this area. Possibly, new applications will be made accessible soon [5]. Because applications with structural features at the nanoscale level have physical, chemical, and biological capabilities that differ noticeably from those of

their macroscopic counterparts, nanotechnology is advantageous in many ways [6]. One of the first and best-selling polymers, polyvinyl alcohol (PVA), is still widely utilized in a variety of applications, including semiconductors. PVA is readily soluble in water and in organic compounds that contain hydroxyls [7–9]. The development of cobalt nanoparticle powders (CoO) has received constant attention in recent years due to their excellent potential for usage as rechargeable batteries, ceramic pigments, catalysts, magnetic materials, gas sensors, and solar energy absorbers [10, 11]. Due to its excellent mechanical and aesthetically pleasing outcomes, zirconium oxide (ZrO_2) is one of the most promising restorative materials. Zirconium oxide, sometimes known as ZrO_2 , is a chemical with significant technical consequences. It offers outstanding corrosion resistance, high strength, toughness during transformation, and exceptional chemical and microbiological resistance [12]. Future nonelectric devices may use ZrO_2 as an important dielectric material for transistor insulators [13].

2. EXPERIMENTAL WORK

Nanocomposites were produced from polyvinyl alcohol and cobalt oxide–zirconium oxide NPs using the casting technique, which involved dissolving polyvinyl alcohol in 40 ml of distilled water for 45 minutes while stirring with a magnetic stirrer at temperature 70°C to achieve a more homogeneous solution. A Petri plate was used to store the fluid. After drying the fluid gradually over three days at room temperature, polymer mix nanocomposites were produced. The PVA–CoO– ZrO_2 NCs from the petri dish were taken out and used for tests. Using an optical microscope of the Olympus model Nikon-73346 with a $\times 10$ magnification and a camera for microscopic photography, samples were tested at various concentrations. The Fourier transform infrared spectroscopy in the wave number range $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ is used to study PVA–CoO– ZrO_2 NCs (Bruker Company, German origin, type vertex-70). LCR meters were used to measure the PVA–CoO– ZrO_2 nanocomposites' dielectric properties in the frequency range (100 Hz to 5 MHz). The equation was used to compute the dielectric constant [14, 15]:

$$\varepsilon' = C_p/C_0, \quad (1)$$

where C_p is capacitance and C_0 is a vacuum capacitance. The dielectric loss can be calculated using the equation [16]

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

where D is displacement. A.C. electrical conductivity calculated from these equations [17, 18]:

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

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 displays images of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites' films that were photographed for samples at various concentrations (1) $\times 10$. However, as seen in the pictures, the samples were substantially dissimilar from one another *a–d*. When the concentration of cobalt oxide and zirconium oxide nanoparticles inside polyvinyl alcohol films reaches weight percent of 3 wt.% for PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites, a continuous network is formed. Charge carriers can move through the nanocomposites due to the network of channels that run through them [19, 20].

As seen in Fig. 2, FTIR has been used to investigate the interactions between atoms or ions in the PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites. These interactions may alter the vibrational modes of the nanocomposites [21]. The FTIR transmittance spectra of films formed of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites with different ratios of CoO–ZrO₂ nanoparticles are shown in Fig. 2, *a–d*. These spectra were collected in the 400–4000 cm^{−1} region at ambient temperature. The intermolecular form of hydrogen bonding between the polymer and the nanoparticles may be the origin of the stretching vibration of the hydroxyl group OH of PVA, which is given a broad band of roughly 3300 cm^{−1} in the FTIR spectra of PVA films [22].

The band corresponding to the asymmetric stretching vibration of CH₂ can be observed at 2930 cm^{−1}. The peaks at 1710 and 1652 cm^{−1} have been linked to the C=O, C=C stretching mode. The absorption

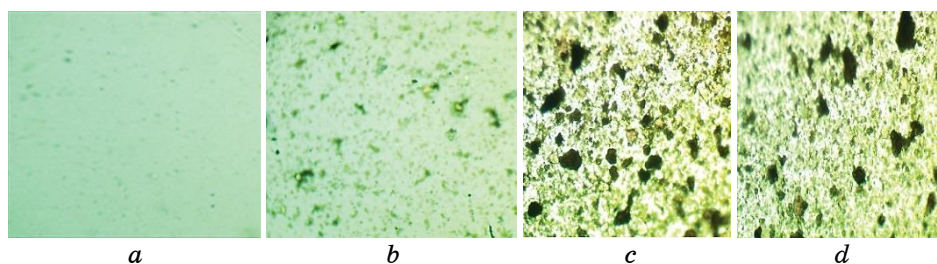


Fig. 1. Display photomicrographs ($\times 10$) of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites in the following configurations: (*a*) for PVA; (*b*) for 1% CoO–ZrO₂; (*c*) for 2% CoO–ZrO₂, and (*d*) for 3% CoO–ZrO₂.

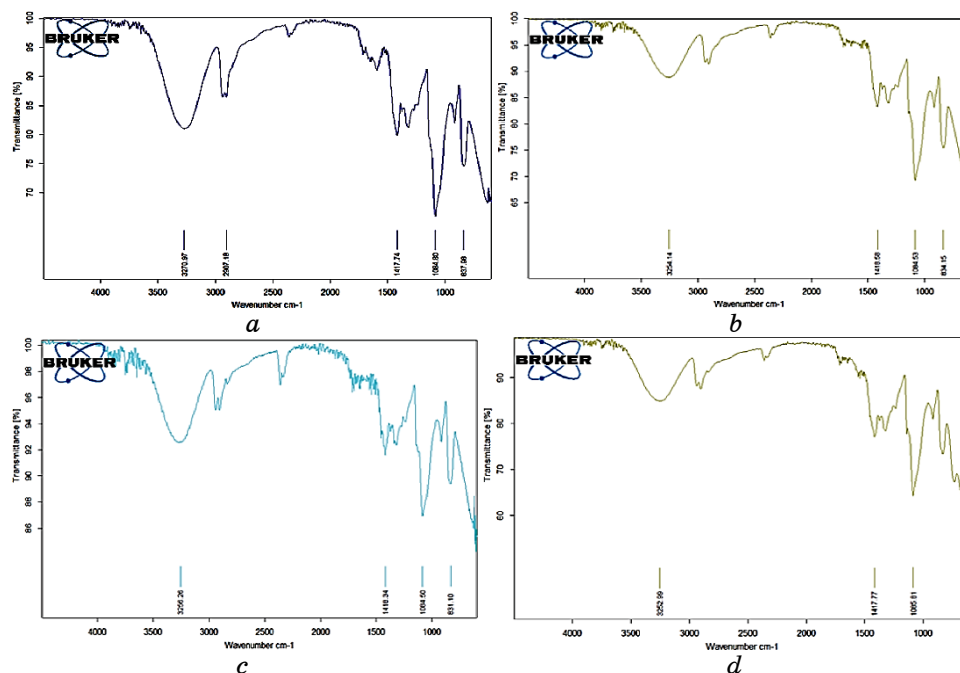


Fig. 2. The FTIR spectra for the PVA-CoO-ZrO₂ nanocomposites (a) for PVA mix (b) for CoO-ZrO₂ at 1%, (c) for CoO-ZrO₂ at 2%, and (d) for CoO-ZrO₂ at 3%.

peak at 1240 cm⁻¹ has been ascribed to the wagging CH group [23]. The carbonyl groups on the (PVA) backbone may be seen spanning from C to O in the band at about 1105 cm⁻¹. While the C-H bending of out-of-plane rings is attributed to the absorption band at about 962 cm⁻¹. The region at 1698 cm⁻¹ that corresponds to the pyrrolidone C=O group. The interactions are illustrated in the FTIR spectra of the structures at the vibrational band at 1698 cm⁻¹. CoO(OH) has a hexagonal structure, and an octahedral site containing a divalent metal cation is co-ordinated by six hydroxyl oxygen atoms [24, 25].

Figure 3 illustrates the connection between the dielectric constant and the concentration of nanoparticles at 100 Hz. This graph shows how the weight percentages of cobalt oxide and zirconium oxide enhance the dielectric constant. The cause of this rise in the composites' dielectric constant values [26]. The microscopic images of samples of PVA-CoO-ZrO₂ nanocomposites at various concentrations clearly demonstrated this. The cobalt oxide, zirconium oxide, and nanoparticles adopt the shape of clusters or separated groups at a low concentration of 1 wt.%, which causes the dielectric constant to become about low [27]. The dielectric constant rises in direct propor-

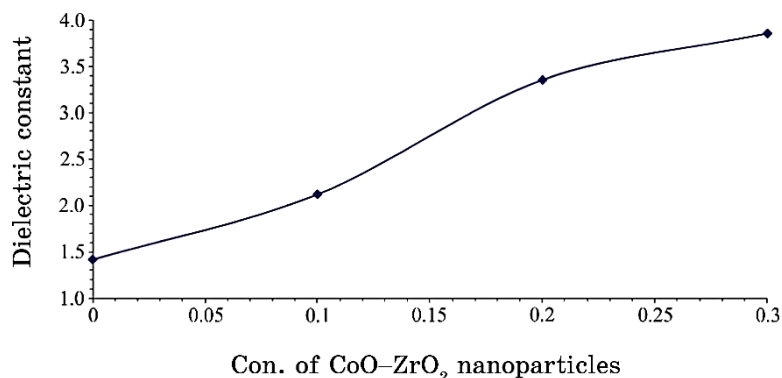


Fig. 3. The concentration of PVA-CoO-ZrO₂ nanocomposites affecting the dielectric constant.

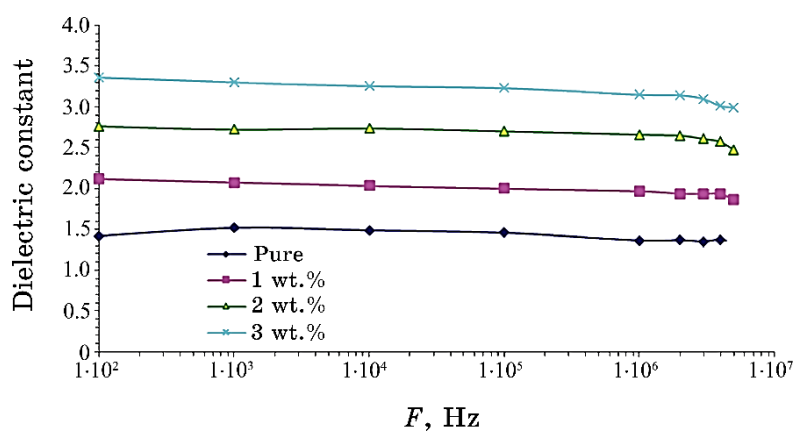


Fig. 4. The dielectric constant for PVA-CoO-ZrO₂ nanocomposites varying with frequency.

tion to the volumetric rate of the nanoparticles when cobalt oxide and zirconium oxide nanoparticles are present in the nanocomposites at high concentrations (3 wt. %), on the other hand [28, 29].

Figure 4 illustrates how the dielectric constant of PVA-CoO-ZrO₂ nanocomposites fluctuates with frequency. This graph demonstrates how the values of the dielectric constant fall as the applied frequency increases, which in turn causes the overall polarization of the space charge to drop [30]. The dielectric constant values for all samples of PVA-CoO-ZrO₂ nanocomposites would decrease as the electric field frequency rose because space charge polarization contributes more to the electric field at low frequencies and less to the electric field at higher frequencies. The other polarization kinds can

be seen at higher frequencies [31]. The ions' masses are greater than that for electrons. Compared to an electronic polarization, it responds to changes in field frequency more strongly. Even at very high field vibration frequencies, the electrons respond. Since electrons had such a little mass at higher frequencies, only electronic polarization was conceivable [32–34].

Figure 5 shows the frequency dependence of the dielectric loss for PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites. The graph unequivocally demonstrates that dielectric loss values are significant at low applied frequencies, but they decline as frequency rises. This is explained by the fact that as frequency is raised, the space charge polarization contribution decreases [35–38].

Figure 6 depicts how the concentration of nanoparticles at 100 Hz affects the dielectric loss of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites.

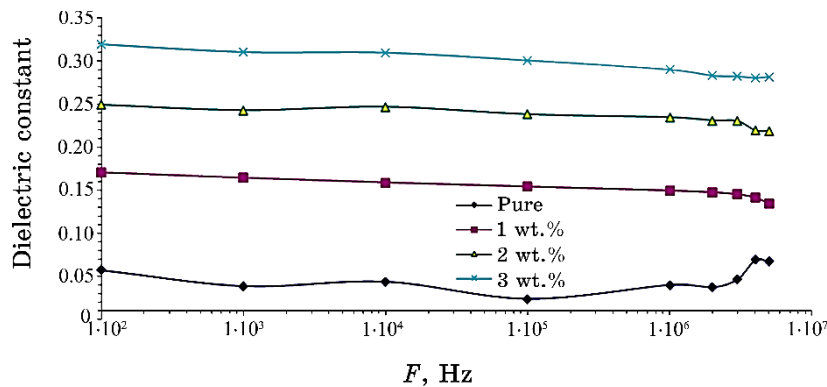


Fig. 5. The relationship between PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites' dielectric loss and frequency.

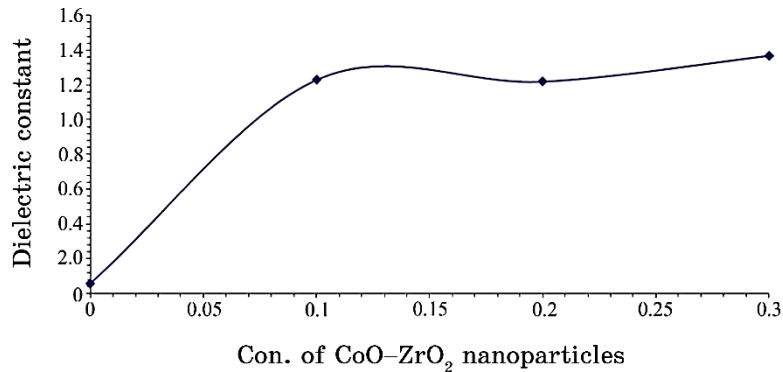


Fig. 6. The variation of dielectric loss with nanoparticle concentration for PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites.

This graph clearly shows how the values of the dielectric loss increase as the concentration of CoO–ZrO₂ nanoparticles increases due to an increase in charge carriers brought on by the increased concentration of nanoparticles [39, 40].

Figure 7 illustrates how the A.C. conductivity for PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites fluctuates with frequency. The large increase in A.C. conductivity that is depicted in the figure as frequency rises is caused by both the space charge polarization that occurs at low frequencies and the movement of charge carriers because of the hopping process [41–44]. At high frequencies, there is only a very little improvement in conductivity because of electronic polarization and hopping charge carriers [45–47].

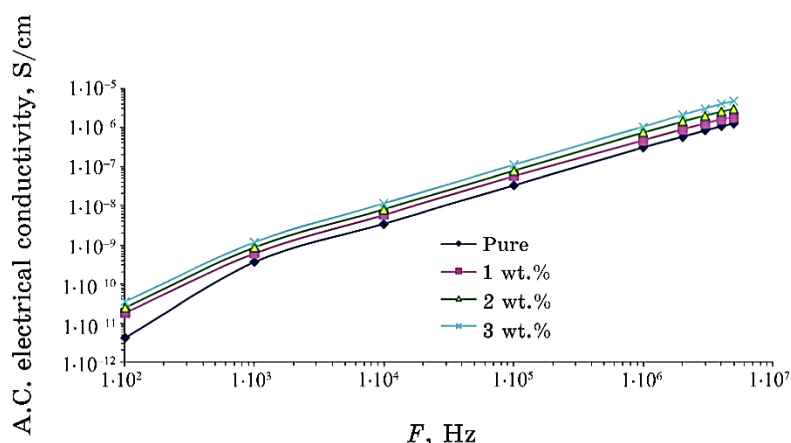


Fig. 7. The electrical conductivity of PVA–Co–ZrO₂ nanocomposites varying with frequency.

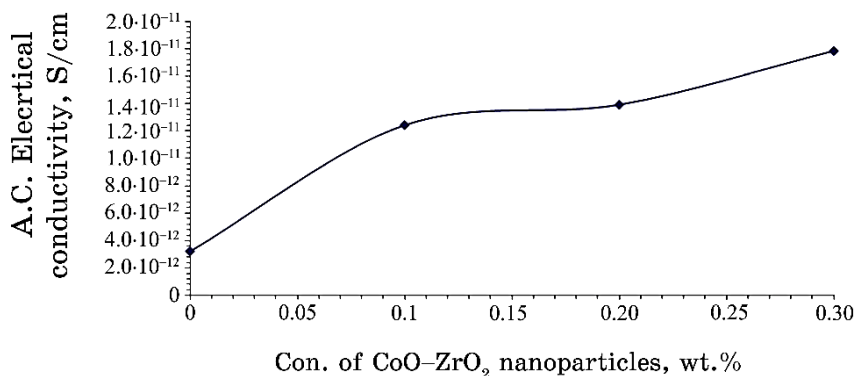


Fig. 8. Variation of the A.C. electrical conductivity with different concentrations for PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites.

Figure 8 displays the A.C. electrical conductivity variation with CoO–ZrO₂ nanoparticles of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites at 100 Hz. This figure shows that the A.C. electrical conductivity increase with increasing of concentration of nanoparticles. This augmentation is because of the effect of the space charges [48, 49].

4. CONCLUSIONS

In this work, fabrication of PVA–CoO–ZrO₂ nanocomposites was investigated as promising materials to employ in various electronics nanodevices like, sensors, electronic gates, and transistors. The optical microscope (OM) proves the morphological properties of nanocomposites, which confirm that the polyvinyl alcohol is exceptionally miscible, as seen by its finer form and smooth, homogeneous surface, while the additive concentration CoO and ZrO₂ NPs are well distributed on the surface of the polymer blend films. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the additive CoO and ZrO₂ NPs caused physical interaction with polymer matrix. The dielectric constant and dielectric loss of PVA–CoO–ZrO₂ decreased with increasing of frequency and increased with increasing concentration of SiC/Sb₂O₃ nanoparticles. The A.C. electrical conductivity of PVA–CoO–ZrO₂ NCs increases with increasing of frequency and concentration of SiC–Sb₂O₃ nanoparticles. Such behaviour makes it possible to be considered as excellent electronics materials for electrical applications.

REFERENCES

1. C. C. Okpala, *Int. J. Eng. Res. Dev.*, **8**, No. 11: 17 (2013).
2. P. Vasudevan, S. Thomas, K. Arunkumar, S. Karthika, and N. Unnikrishnan, *Journal of Materials, Science and Engineering*, **73**: 1 (2015); doi:10.1088/1757-899X/73/1/012015
3. H. N. Obaid, M. A. Habeeb, F. L. Rashid, and A. Hashim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 143 (2013); doi:10.36478/jeasci.2013.143.145
4. G. Aras, E. L. Orhan, I. F. Selçuk, S. B. Ocak, and M. Ertuğrul, *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, **95**: 1740 (2015); https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.295
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. M. S. Aziz and H. M. El-Mallah, *International Journal of Polymeric Materials*, **54**, No. 12: 1157 (2005).
7. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
18. K. Sardar, R. Bounds, M. Carravetta, G. Cutts, J. S. Hargreaves, A. L. Hector, and F. Wilson, *Dalton Transactions*, **45**, No. 13: 5765 (2016); https://doi.org/10.1039/C5DT04961J

9. A. H. Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
10. N. Manavizadeh, A. Khodayari, and E. Asl-Soleimani, *Proceedings of ISES World Congress*, **1**: 1120 (2008); https://doi.org/10.1007/978-3-540-75997-3_220
11. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
12. A. R. Farhadizadeh and H. Ghomi, *Materials Research Express*, **7**, No. 3: 36502 (2020); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab79d2>
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
14. F. A. Modine, R. W. Major, T. W. Haywood, G. R. Gruzalski, and D. Y. Smith, *Physical Review B*, **29**, No. 2: 836 (1984); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.836>
15. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14646.1887)
16. Ossama E. Gouda, Sohair F. Mahmoud, Ahmed A. El-Gendy, and Ahmed S. Haiba, *TELKOMNIKA Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014); [doi:10.11591/telkomnika.v12i12.6675](https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i12.6675)
17. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
18. H. Shivashankar, Kevin Amith Mathias, Pavankumar R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 28674 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1>
19. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
20. K. Praveenkumar, T. Sankarappa, J. S. Ashwajeet, and R. Ramanna, *Journal of Polymers*, **2015**: Article ID 893148 (2015); <https://doi.org/10.1155/2015/893148>
21. A. H. Mohammed and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, **22**, No. 2: 1167 (2022); <https://doi.org/10.31838/hiv22.02.225>
22. M. Rezvanpour, M. Hasanzadeh, D. Azizi, A. Rezvanpour, and M. Alizadeh, *Mater. Chem. Phys.*, **215**: 299 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.044>
23. S. M. Mahdi, M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); [doi:10.15330/pcss.23.4.785-792](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
24. J. Ramesh Babu and K. Vijaya Kumar, *International Journal of ChemTech Research*, **7**, No. 1: 171 (2014–2015); [https://sphinxssai.com/2015/ch_vol7_no1/2/\(171-180\)%20014.pdf](https://sphinxssai.com/2015/ch_vol7_no1/2/(171-180)%20014.pdf)
25. M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); [doi:10.30534/ijeter/2019/06792019](https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06792019)
26. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, *J. Non-Cryst. Solids*, **519**: 119452 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028>
27. Z. I. Zike and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, **22**, No. 2: 1185 (2022); <https://doi.org/10.31838/hiv22.02.229>
28. S. Ahmad and S. A. Agnihotry, *Bull. Mater. Sci.*, **30**, No. 1: 31 (2007); <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0006-9>
29. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**,

- No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
30. S. Ramesh and Liew Chiam Wen, *Ionics (Kiel)*, **16**, No. 3: 255 (2010); <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0388-3>
31. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
32. Mojtaba Haghighi-Yazdi and Pearl Lee-Sullivan, *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, No. 3: 41316 (2015); doi:10.1002/APP.41316
33. N. K. Abbas, M. A. Habeeb, and A. J. K. Algidsawi, *International Journal of Polymer Science*, **2015**: 926789 (2015); <https://doi.org/10.1155/2015/926789>
34. A. Goswami, A. K. Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**, No. 2: 781 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1762-0>
35. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
36. K. Rajesh, V. Crasta, K. N. B. Rithin, G. Shetty, and P. D. Rekha, *J. Polym. Res.*, **26**, No. 4: 1 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1762-0>
37. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
38. Goutam Chakraborty, Kajal Gupta, Dipak Rana, and Ajit Kumar Meikap, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, No. 2: 025005 (2013); <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/2/025005>
39. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
40. S. Ju, M. Chen, H. Zhang, and Z. Zhang, *Journal of Express Polymer Letters*, **8**, No. 9: 682 (2014); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.71>
41. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
42. O. Abdullah, G. M. Jamal, D. A. Tahir, and S. R. Saeed, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, **1**, No. 2: 101 (2011); <https://doi.org/10.7763/IJAPM.2011.V1.20>
43. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
44. Roshani N. Bhagat and Vijaya S. Sangawar, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **6**, No. 11: 361 (2017); <https://www.ijsr.net/getabstract.php?paperid=ART20177794>
45. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); doi:10.11591/ijeei.v6i1.511
46. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
47. R. Dalven and R. Gill, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 2: 753 (1967); doi:10.1063/1.1709406
48. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *Polym. Bull.*, **80**: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
49. M. Martin, N. Prasad, M. M Siva lingam, D. Sastikumar, and B. Karthikeyan, *Journal of Material Science: Material in Electronics*, **29**: 365 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7925-z>

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np, 85.60.-q

Morphological and Optical Properties of Polyvinyl Alcohol–Tungsten Carbide Nanostructures for Optoelectronic Nanodevices

Majeed Ali Habeeb and Zana Ibrahim Zike

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

The PVA/WC nanocomposites are formed by using a solution casting method with varying weight percentages of WC nanoparticles: 0, 1, 2, and 3 wt.%. The optical properties of films are studied by means of the optical microscope. As revealed with optical microscope, the tungsten carbide nanoparticles form a continuous network inside the polymer (polyvinyl alcohol); the nanoparticles linked in this network include routes for charge carriers to transport through the nanocomposite, causing a shift in the material properties. The findings expose that, as the concentration of WC nanoparticles rises, the absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary dielectric constants, optical conductivity are increasing. The transmittance drops as the concentration of WC nanoparticles increases. The optical energy gap for PVA is reduced from 4.4 eV for pure PVA to 3.8 eV and is reduced from 3.7 eV to 3.1 eV for allowed and forbidden indirect transition, respectively, when the WC-nanoparticles' concentration reached 3 wt.%. This behaviour makes it suitable for a variety of optical applications.

Наноккомпозити полівінілового спирту (ПВС) з наночастинками карбиду Вольфраму ПВС/WC формуються методом лиття в розчин з різним ваговим відсотком наночастинок WC: 0, 1, 2 і 3 мас.%. Оптичні властивості плівок вивчаються за допомогою оптичного мікроскопа. Як виявилось за допомогою оптичного мікроскопа, наночастинки карбиду Вольфраму утворюють безперервну мережу всередині полімеру ПВС; наночастинки, пов'язані в цій мережі, включають маршрути для транспорту носіїв заряду через наноккомпозит, викликаючи зміну властивостей матеріалу. Одержані дані показують, що зі зростанням концентрації наночастинок WC зростають коефіцієнт поглинання, коефіцієнт згасання, показник заломлення, дійсна й уявна діелектричні проникності, оптична провідність. Коефіцієнт пропускання падає зі збільшенням

концентрації наночастинок WC. Оптична енергетична щільність для ПВС зменшується з 4,4 еВ для чистого ПВС до 3,8 еВ і зменшується з 3,7 еВ до 3,1 еВ для дозволеного та забороненого непрямого переходу відповідно, коли концентрація WC-наночастинок досягає 3 мас.%. Така поведінка робить його придатним для різноманітних оптичних застосувань.

Key words: nanocomposites, tungsten carbide nanoparticles, optical characteristics.

Ключові слова: наноккомпозити, наночастинок карбід Вольфраму, оптичні характеристики.

(Received 8 April, 2023)

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 nanometres [1, 2]. 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. That is fast emerging and rising, with vast fields in various research approaches, advancement, and industrialized activities. Nanoparticles with higher thermal conductivity than their surrounding liquid have been found to improve deferral effective thermal conductivity [3, 4].

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–optical properties) [5, 6]. The polyvinyl alcohol (PVA) is good host medium for extensive variety for nanoparticles. It is motivated by the view of producing ultratransparent films with superior optical properties. They have received a lot of attention due to their excellent dielectric properties. Their flexibility is exceptional, and their dielectric strength is quite robust. The metal or alloy doped into ceramic of dielectric materials has received a lot of attention over the last few years. While exist (as chemically–thermally stable) even at high temperatures, the WC transition-metal carbide ceramic exhibits outstanding high-temperature strength and good erosion resistance. The electrical and optical characteristics are typically metallic [7, 8]. This paper aims to preparation and properties of polyvinyl alcohol/tungsten carbide nanocomposites (NCs) for employed in different optoelectronic applications.

2. EXPERIMENTAL PART

The PVA/WC nanocomposites films were made using the casting method at different weight percentages, 0, 1, 2, and 3 wt.%, by dissolved 1 g of polyvinyl alcohol in 40 ml of distilled water at temperature 70°C for 30 minutes with magnetic stirrer and added tungsten carbide nanoparticles (NPs). PVA/WC nanocomposites are tested in different concentrations using an Olympus type Nikon-73346 optical microscope that has a magnifying power of $\times 10$ and equipped with a camera used in the microscopic photography. The optical properties for PVA/WC nanocomposites' films were measured by a double beam spectrophotometer (UV-1800 from Shimadzu) at wavelength between 220 and 820 nm.

The formula shown below is used to calculate absorbance [9, 10]:

$$A = I_A/I_O; \quad (1)$$

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

The formula below can be used to calculate transmittance T [11]:

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

I_T is the intensity of light transmitted through a material; 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 [12, 13]:

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

here, A represents absorbance; film thickness is represented by d .

The indirect transition was formed by applying the relation [14, 15]:

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

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

The refractive index n can be determined as follows [16, 17]:

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

R is reflectance. The equation shown below can be used to determine

the extinction coefficient k [18, 19]:

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

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

The real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) components of the dielectric constant are determined by the following formulae [20, 21]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (7)$$

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (8)$$

The optical conductivity σ is calculated from the equation [22]

$$\sigma = \alpha nc/(4\pi), \quad (9)$$

where light velocity is denoted by c .

3. RESULTS AND DISCUSSION

Images of optical microscope for (PVA/WC) nanocomposites films taken at a magnification power of $\times 10$ for all samples at various concentrations are shown in Fig. 1. We can see $a-d$, once the concentration for tungsten carbide nanoparticles reaches 3 wt.%, the nanoparticles form a continuous network inside the polymer. The nanoparticles linked in this network include routes for charge carriers to transport through NCs, causing a shift in the material properties [23, 24].

The relation between absorbance and wavelength for PVA/WC nanocomposites is displayed in Fig. 2. The figure 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 absorbances of film are minimal. We can explain this performance in this way. Near the fundamental

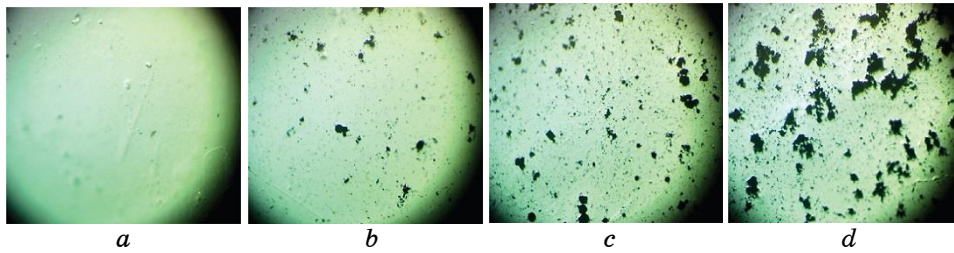


Fig. 1. The photomicrographs of PVA/WC nanocomposites: (a) for (PVA); (b) for 1 wt.% WC NPs; (c) for 2 wt.% WC NPs; (d) for 3 wt.% WC NPs.

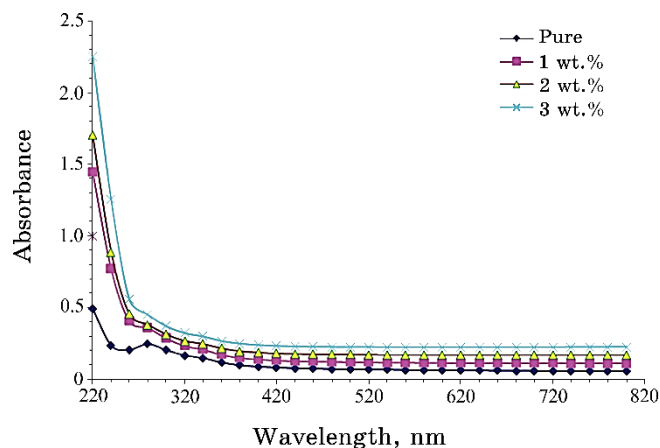


Fig. 2. The relation between absorbance and wavelength for PVA/WC nanocomposites.

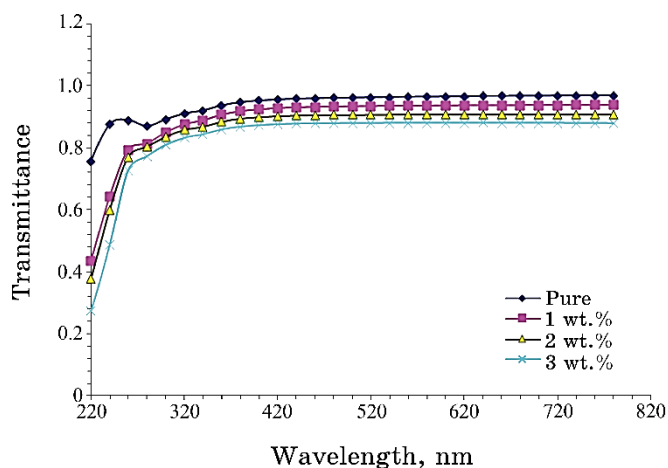


Fig. 3. Change of transmittance with wavelength for PVA/WC nanocomposites.

absorption edge, the incident photon wavelength shortens but its energy remains sufficient to interact with atoms and transmit. Because of photon interactions with the substance, absorbance rises [25, 26].

The relation between transmittance and wavelength for PVA/WC nanocomposites is shown in Fig. 3. We can see, when WC nanoparticles' concentration rises, the transmittance decreases. This procedure results in electron release in their outside orbits, which contain absorb electromagnetic energy, because the electron trans-

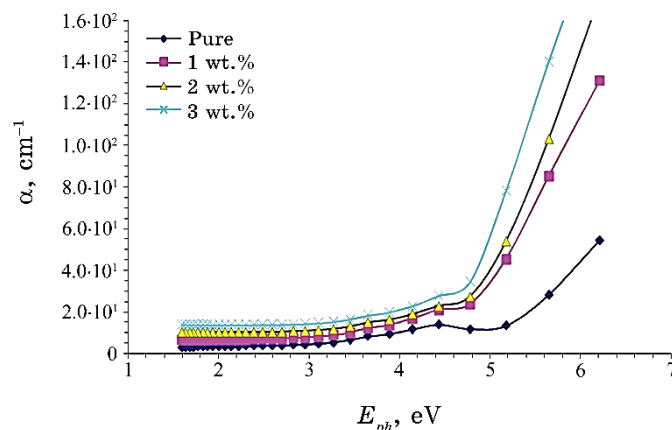


Fig. 4. Absorbance coefficient with photon energy for PVA/WC nanocomposites.

ported to a higher level has occupied vacant locations for energy band. Pure PVA has high transmittance that allows light to pass through PVA, while absorbing some of the incident lights. This is so that the electron connection can be broken, and the electron can be moved to the conduction band (C.B.) [27, 28].

Absorbance coefficient as a function of photon energy of PVA/WC nanocomposites is displayed in Fig. 4. We can see that the absorption coefficient is lowest at high wavelengths and low energies, indicating that there is a little chance for an electron transition, because the energy for the input photon is insufficient to allow the electron to pass the valence band (V.B.) to the C.B. ($h\nu > E_g$) [29]. This shows how the absorption coefficient can influence the type of electron transfer that occurs. Once the absorption coefficient is high ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$ in high energies), a direct transition of an electron is anticipated to take place; the energy moments are reserved by the electron–photon interaction. However, since the absorption coefficients are $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ at low energies, it is anticipated that an electron will make an indirect transition also that the electronic momentum will be preserved with the help of the adsorption process [30]. The PVA/WC nanocomposites' coefficient of absorbance is fewer than $<10^4 \text{ cm}^{-1}$, demonstrating that the electron transition is indirect in these nanocomposites.

Figure 5 shows difference between photon energy and the absorption edge $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for PVA/WC nanocomposites. By connecting the advanced 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 WC nanoparticles rise. The creation of localized levels

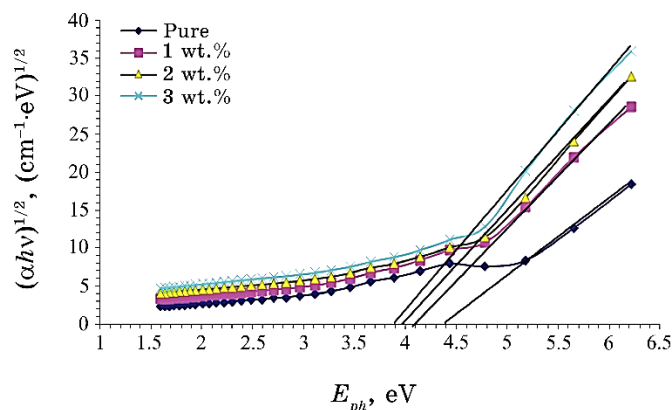


Fig. 5. The relation between absorption edge $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and photon energy for PVA/WC nanocomposites.

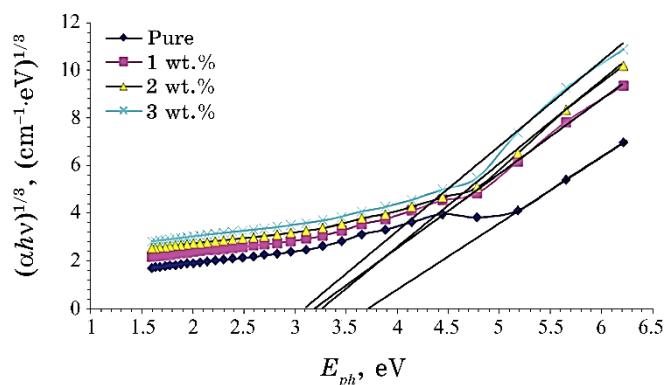


Fig. 6. The relation between $(\alpha h\nu)^{1/3}$ ($\text{cm}^{-1}.\text{eV}$) $^{1/3}$ and photon energy for PVA/WC nanocomposites.

in this prohibited energy gap was credited with causing this. In this instance, as the weight percentage of tungsten carbide nanoparticles rises, the electron ways from V.B. to these limited levels also as a result to this C.B. increase. The density of the localized state rise with concentration of nanocomposites rising because they are heterogeneous rise (*i.e.*, electronic conduction be contingent on the additional concentration) as the weight percentage for tungsten carbide nanoparticles increases [31, 32].

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

The relation between refractive index and wavelength for PVA/WC nanocomposites is displayed in Fig. 7. The graph demonstrates that, as density increases, WC nanoparticle concentration to

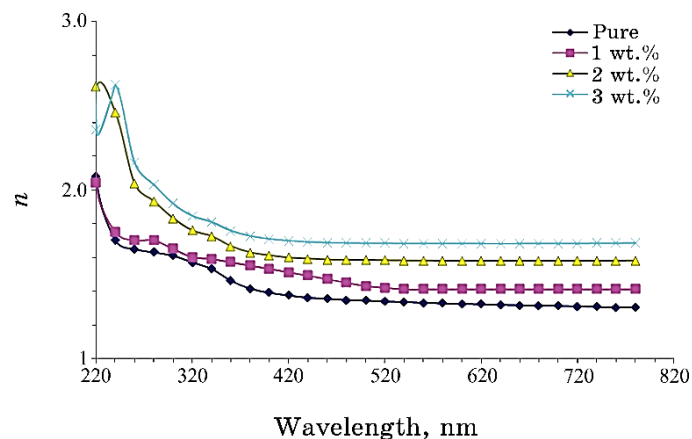


Fig. 7. Refractive index as a function of wavelength for PVA/WC nanocomposites.

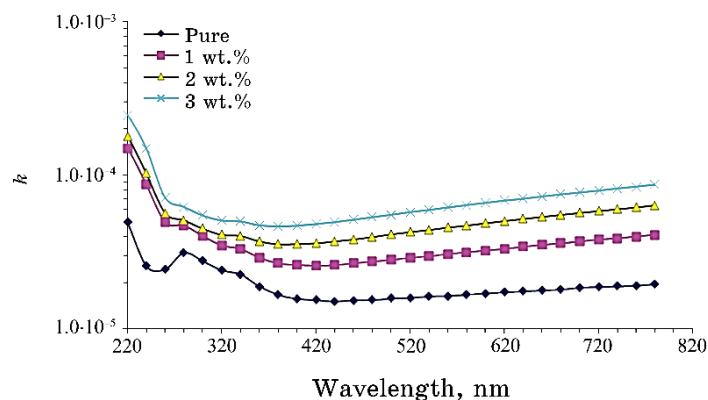


Fig. 8. The relation between extinction coefficient and wavelength for PVA/WC nanocomposites.

PVA, nanocomposites' refractive index increases. Because of its low transmittance, the UV region has high refractive index values, while the visible range has little values because of its high transmittance [33].

The relation between extinction coefficient and wavelength for PVA/WC nanocomposite is shown in Fig. 8. We can note that the extinction coefficient rises as WC nanoparticles' concentration rises. This is attributed to the increased weight percentages of WC nanoparticles and the improved absorption coefficient. This reason suggests that the host polymer structure will change because of the WC nanoparticles [34, 35].

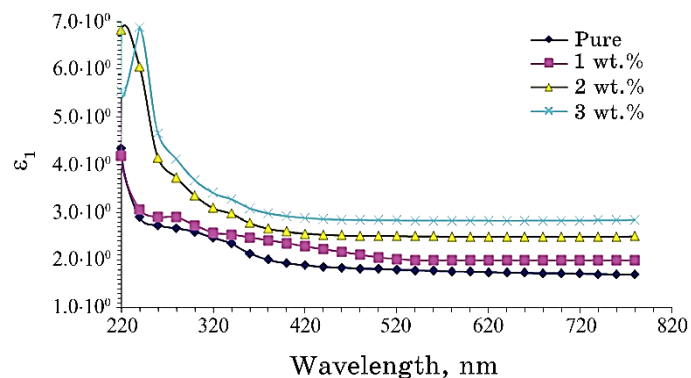


Fig. 9. Variation of real part of dielectric constant with wavelength for PVA/WC nanocomposites.

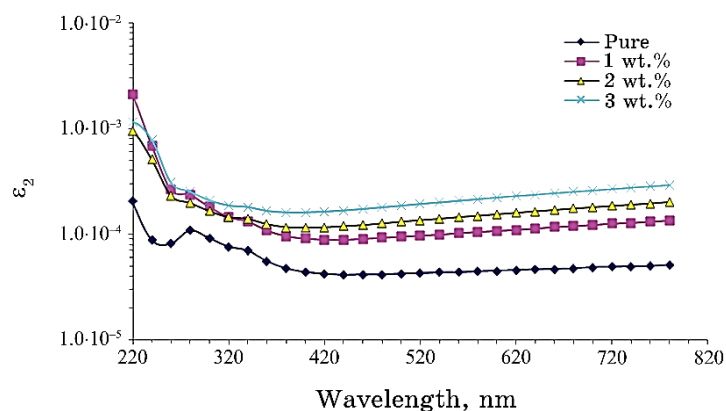


Fig. 10. Imaginary part of the dielectric constant for PVA/WC nanocomposites with wavelength.

The relation between wavelength and real part of dielectric constant for PVA/WC nanocomposites is displayed in Fig. 9. The real part of dielectric constant rises with the rise WC nanoparticles' concentration. Because of the low value of n^2 , this figure demonstrates that ε_1 is highly dependent on its k^2 [36, 37].

Figure 10 illustrate the variations of the imaginary part of the dielectric constant with wavelength for PVA/WC nanocomposites. We can see that the ε_2 values vary due to the absorption coefficient and dependent on k because of relationship between ε_2 with k [38, 39].

Figure 11 shows the change in optical conductivity of PVA/WC nanocomposites with wavelength. As the proportion of WC to the 3 wt.%, the optical conductivity of PVA rises. Because of electrons

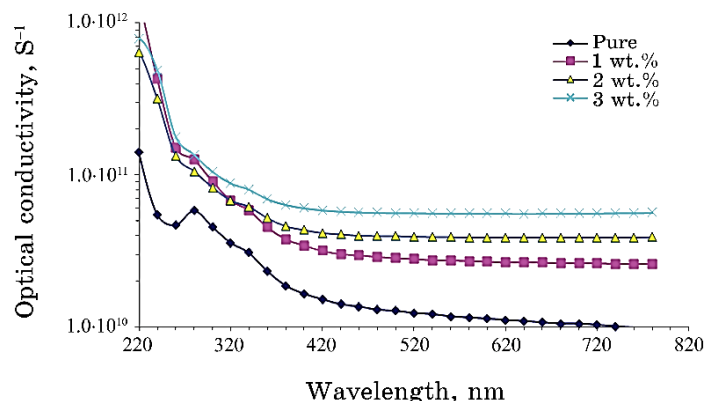


Fig. 11. Optical conductivity of PVA/WC nanocomposites.

can passage the V.B. to the local levels or to the C.B. more easily, thanks to these new levels in this band gap. Therefore, the band gap closes, and conductivity rises [40, 41].

4. CONCLUSION

The results of the optical microscope show that the nanoparticles form a continuous network in films (polyvinyl alcohol), the nanoparticles linked in this network include routes for charge carriers to transport through NCs, causing a shift in the material properties. The absorbance of PVA/WC nanocomposite rises as the concentrations of WC nanoparticles increase, while the transmittance and energy gap drop as the concentration of WC nanoparticles rises. The rise of weight percentages of WC nanoparticles, raise of the absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constant, and optical conductivity. Finally, PVA/WC nanocomposites may be considered as promise materials in optoelectronic nanodevices.

REFERENCES

1. B. S. Mudigoudra, S. P. Masti, and R. B. Chou, *Research Journal of Recent Sciences*, **1**: 83 (2012).
2. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
3. M. Ghanipour and D. Dorrani, *J. Nanomater.*, **2013**: 10 (2013).
4. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022);
<https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>

5. M. S. El-Eskandarany and M. Sherif El-Eskandarany, *J. Alloys Compd.*, **391**: 228 (2005).
6. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
7. Nhiem Tran, Aparna Mir, Dhriti Mallik, Arvind Sinha, Suprabha Nayar, and Thomas J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010); <https://doi.org/10.2147/IJN.S9220>
8. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
9. X.-H. Gao, C.-B. Wang, and Zh.-M. Guo, Q.-F. Geng, W. Theiss, and G. Liu, *Optical Materials*, **58**: 219 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.037>
10. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/mat.2023015
11. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
12. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, *J. Non-Cryst. Solids*, **519**: 119452 (2019).
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
14. T. Siddaiah, P. Ojha, N. O. Kumar, and Ch. Ramu, *Mater. Res.*, **21**, No. 5: e20170987 (2018); <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0987>
15. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
16. A. H. Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
17. S. Kramadhati and K. Thyagarajan, *Int. Journal of Engineering Research and Development*, **6**, No. 8: 15 (2013); www.ijerd.com
18. 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>
19. A. R. Farhadizadeh and H. Ghomi, *Materials Research Express*, **7**, No. 3: 36502 (2020).
20. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
21. M. Chirita, I. Grozescu, L. Taubert, H. Radulescu, and E. Princez, *Chem. Bull.*, **54**, No. 68: 1 (2009).
22. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
23. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
24. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014).
25. 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>
26. 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>
27. S. Choudhary, *J. Mater. Sci., Mater. Electron*, **29**: 10517 (2018).
28. M. A. Habeeb and W. H. Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 4: 334 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04639-6>

29. M. A. Habeeb and W.S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); [doi:10.30534/ijeter/2019/06792019](https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06792019)
30. S. Ahmad and S. A. Agnihotry, *Bull. Mater. Sci.*, **30**, No. 1: 31 (2007).
31. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
32. Mojtaba Haghighi-Yazdi and Pearl Lee-Sullivan, *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, Iss. 3: 41316 (2015); <https://doi.org/10.1002/app.41316>
33. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
34. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
35. 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>
36. R. N. Bhagat and V. S. Sangawar, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **6**: 361 (2017).
37. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
38. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**:12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
39. R. Dalven and R. Gill, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 2: 753 (1967); [doi:10.1063/1.1709406](https://doi.org/10.1063/1.1709406)
40. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); [doi:10.11591/ijeel.v6i1.511](https://doi.org/10.11591/ijeel.v6i1.511)
41. M. S. Aziz and H. M. El-Mallah, *International Journal of Polymeric Materials*, **54**, No. 12: 1157 (2005).

PACS numbers: 07.07.Df, 68.37.Hk, 77.84.Lf, 78.20.Ci, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Fabrication of Novel PEO–PVA/SrTiO₃–CoO Nanostructures for Low-Cost Pressure Sensor and Gamma-Ray Shielding

Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb

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

Nanocomposites (NCs) are used usually for different fields in an industrial application, which require minimal cost and weight. In this study, strontium–titanium trioxide (SrTiO₃)/cobalt oxide (CoO) nanoparticles (NPs) are combined with polyethylene oxide (PEO)/polyvinyl alcohol (PVA) polymer blend to create NCs. The films are made using the casting process, and different weight percentages of SrTiO₃/CoO NPs (of 0, 1, 2, 3 and 4 wt.%) are added to the polymer mixture. Scanning electron microscopy shows the surfaces of the PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs films with several randomly distributed aggregates or fragments on the top surface consistently and coherently. Images of optical microscope demonstrate that the blends' additive distribution of NPs is homogeneous, and SrTiO₃/CoO NPs form a continuous network inside the PEO/PVA blend at a concentration of 4 wt.%. The pressure-sensor application results with PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs show that the electrical capacitance (C_p) increases with rise in applied pressure; this behaviour make it suitable for many electronic and electrical applications. In addition, the NCs with high linear attenuation coefficients have γ -ray source Cs-137. It is also used to protect against radiation. As the concentration of SrTiO₃/CoO NPs increases, the transmissive radiation decreases and the attenuation coefficients increase. The results indicate that the PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs can be considered as excellent materials for pressure sensors and γ -ray shielding.

Наноккомпозити (НК) використовуються, як правило, для різних сфер промислового застосування, які вимагають мінімальних витрат і ваги. У цьому дослідженні наночастинки (НЧ) триоксиду Стронцію–Титану (SrTiO₃)/оксиду Кобальту (CoO) поєднуються з сумішшю полімерів оксиду поліетилену (ПЕО)/полівінілового спирту (ПВС) для створення НК. Плівки виготовляються за допомогою процесу лиття, а в полімерну суміш додаються різні вагові відсотки SrTiO₃/CoO НЧ (0, 1, 2, 3 і 4 мас.%). Сканівна електронна мікроскопія показує поверхні плівок ПЕО/ПВС/SrTiO₃/CoO НК з декількома хаотично розподіленими агрегатами або фрагментами на

верхній поверхні послідовно та когерентно. Зображення оптичного мікроскопа демонструють, що адитивний розподіл НЧ у сумішах є однорідним, а $\text{SrTiO}_3/\text{CoO}$ НЧ утворюють безперервну мережу всередині суміші ПЕО/ПВС за концентрації у 4 мас.%. Результати застосування датчика тиску з ПЕО/ПВС/ $\text{SrTiO}_3/\text{CoO}$ НК показують, що електрична ємність (C_p) зростає зі збільшенням прикладеного тиску; така поведінка робить його придатним для багатьох електронних та електричних застосувань. Крім того, НК з високими коефіцієнтами лінійного згасання мають джерело γ -променювання Cs-137. Також його використовують для захисту від радіації. Зі збільшенням концентрації $\text{SrTiO}_3/\text{CoO}$ НЧ пропускання випромінювання зменшується, а коефіцієнти послаблення збільшуються. Результати вказують на те, що ПЕО/ПВС/ $\text{SrTiO}_3/\text{CoO}$ НК можна розглядати як відмінні матеріали для давачів тиску й екранування γ -променів.

Key words: nanocomposites, $\text{SrTiO}_3/\text{CoO}$ nanoparticles, pressure sensors, γ -ray shielding.

Ключові слова: наноккомпозити, наночастинки $\text{SrTiO}_3/\text{CoO}$, датчики тиску, екранування γ -променів.

(Received 31 March, 2023)

1. INTRODUCTION

The production of novel polymers, mixes, composites, and sophisticated materials now necessitates altered mechanical, electric, optical, and thermal properties in order to match the required specifications [1, 2]. The development is taking place concurrently with a number of thorough researches designed to clarify the structure-property link of the modified materials. Prior to being manufactured, new polymeric films must be characterized optically, electrically, and thermally. The polarizers, absolute reflectors, optical filters, and narrow bandwidth filters are all examples of applications for transparent film. The usage of dielectric material films is successful in several optical equipment and materials [3, 4].

A new class of NCs' materials have been developed as a result of the interaction between macro- and nanocomposites for use in medical, biological, industrial, and defence applications. Since industrial, electronic, and communication technologies are now more often used for military and scientific purposes, electromagnetic interference (EMI) has emerged as the primary problem. The instruments' performance is compromised, and its lifespan is shortened by EMI from magnets. In order to prevent electromagnetic radiation from penetrating a shield, a material must either reflect or absorb the radiation. EMI shielding materials becoming lighter are needed to keep the pace of activity flowing. Although metals are frequently employed as electromagnetic protection materials, there are several drawbacks to metals, including

their high cost, heavy loading, poor adherence, propensity to corrode in severe conditions, and poor process ability [5, 6]. Even yet, due to concrete drawbacks, it is not always the best choice for γ -radiation safety. The alternate method of replacing it with material that has better mechanical strength, transfer, and no degradable qualities is to utilize material that has no visibility and has strong mechanical strength under adverse environmental circumstances [7, 8].

Additionally, adding metal to the polymer matrix enhances its mechanical, electrical, and thermal stability. Due to their unique physical, mechanical, and antibacterial characteristics, metal-polymer NCs, particularly, PVA NCs, are fascinating useful materials in many different sectors [9, 10]. The most intriguing foundation material is polyethylene oxide (PEO), which has a high level of chemical and thermal resilience. PEO is a semi crystalline polymer that, at ambient temperature, may exist in both amorphous and crystalline states. One of the most significant modern methods for creating novel polymeric materials is polymer mixing, which is also a practical method for creating materials with a wide range of characteristics [11, 12]. The indirect semiconductor material strontium titanate (SrTiO₃) is regarded as one of the most significant photocatalysts because of its superior thermal and photo corrosion resistance capabilities. CoO is very helpful and stable in the industry, and when added to polymers, it develops optical and mechanical properties connected to its strong interfacial communication linking the organic and inorganic components [13, 14].

When radiation particles fall on matter, the energy of these particles is gradually transmitted to matter through collisions with atoms of matter until they stop. Because of these collisions, the atoms of the substance are ionized, *i.e.*, the electron is completely separated from its atom. The ways for γ -ray energy loss are varying in matter, photoelectric effect, pair production and the Compton effect. A γ -photon interacts with one of the electrons in the inner levels of the atom (with electrons in the last orbit of the atom). In this interaction, the beam is dispersed. When it is fallen one, its direction is changed, and its energy decreases [15, 16]. γ -rays and x-rays have many applications in military, medical, health, scientific, and agricultural industries. Increasing the utilization of hazardous radiations, including γ -sources in hospitals and research centres for diagnostic and therapeutic applications, has provided a much more unsecured place for personnel. Therefore, there will be a need to design an appropriate shield [17, 18]. The purpose of this study is to create PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs for low-cost and lightweight pressure sensors and γ -ray shielding.

2. MATERIALS AND METHODS

By dissolving PEO/PVA in distilled water (40 ml) while employing a

magnetic stirrer for 40 minutes at temperature 70°C, the NCs were created. In concentrations of 0, 1, 2, 3, and 4 wt.%, the SrTiO₃/CoO NPs were introduced to the polymer mix solution. In order to create the NCs' samples, casting method was used.

Using a scanning electron microscope, the surface morphology of PEO/PVA/SrTiO₃/NiO NCs. Dual Bruker Flash EDS detectors and Bruker flash HD EBSD (Czech Tuscan Instrument Co.) are included in the Tuscan Mira3 SEM microscope for analytical research. The samples test in different concentrations by using an Olympus type Nikon-73346 optical microscope with a magnifying power of ×10 and equipped with a camera for microscopic photography. γ -ray shielding studies of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs were carried out to examine the γ -ray attenuation characteristics for samples with various concentrations of SrTiO₃/CoO NPs. The film of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs is positioned at a distance of 1 cm from the γ -ray source (Cs-137-5mci), which is located at a distance of 2 cm from the detector. The Geiger counter is used to detect the transmitted γ -ray fluxes through the samples and determine the linear attenuation coefficients. Using a locally produced LCR meter of the HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER type, the capacitance for various applied loads in the range of 80–160 bars is measured at 100 Hz.

The following equation may be used to get the linear attenuation coefficients (μ) from the material thicknesses [19]: $N = N_0 e^{-\mu x}$, where N_0

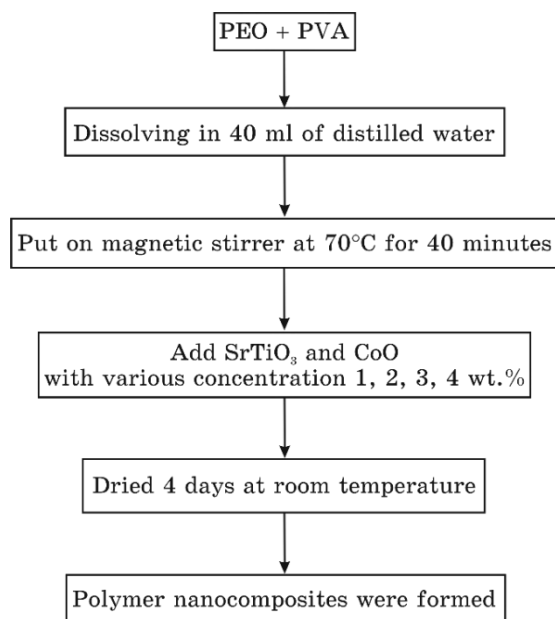


Fig. 1. Scheme of the PEO/PVA/SrTiO₃/NiO NCs' synthesizing process.

is an incident γ -ray number; N is the attenuation of the γ -rays, and x is the thickness.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Scanning Electron Microscopy (SEM) Measurements of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs

The impacts of SrTiO₃/CoO NPs' concentration and the dispersion of NCs' particles in the polymer matrix are examined using SEM. Figure 2 displays typical SEM images of the PEO/PVA blend with and without various SrTiO₃/CoO NPs' concentrations. It is discovered that image *a* for an undoped polymer combination is softer, more homogenous, and more coherent. When SrTiO₃/CoO NPs are introduced to the PEO/PVA blend, the SrTiO₃/CoO surface changes, becoming rougher and containing some tiny aggregate particles (white spot) (see image *b*). This work showed the organic surface modification of the SrTiO₃/CoO NPs as result of an adhesion between the surface of the SrTiO₃/CoO NPs and the polymer matrix as the SrTiO₃/CoO level climbs to 1 wt.% [20, 21]. As the concentration of SrTiO₃/CoO rises, white patches on the backscattered images seem to indicate clusters of SrTiO₃/CoO NPs. The coarse spherulite structure in the image is caused by SrTiO₃/CoO segregating into the blend's areas (image *c*). The hills that resemble ganglia in image *d*, also known as the longitudinal form image, are smooth with few creases (image *e*) [22–25]. Figure 3 shows particles' size for PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs calculated from SEM analysis.

3.2. Optical Microscopy for PEO/PVA/SrTiO₃/CoO Nanocomposites

Figure 4 shows the photomicrographs of the NCs made of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO. At lower concentrations, the SrTiO₃/CoO NPs are clustered together as seen in the images (*a*, *b*, *c*, *d* and *e*). SrTiO₃/CoO NPs create a continuous network inside the PEO/PVA mixture at a concentration of 4 wt.% for NCs as the concentration of NPs increases [26–29].

3.3. Application of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs for Pressure Sensors

Figure 5 depicts how pressure affects the electrical capacitance of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs. This figure shows that as the pressure is increased, the electrical capacitance of NCs rises.

A crystalline area with an internal dipole moment is assigned to the NCs' samples in the explanation of the electrical capacitance behaviour for NCs under pressure. In the absence of any mechanical or electrical

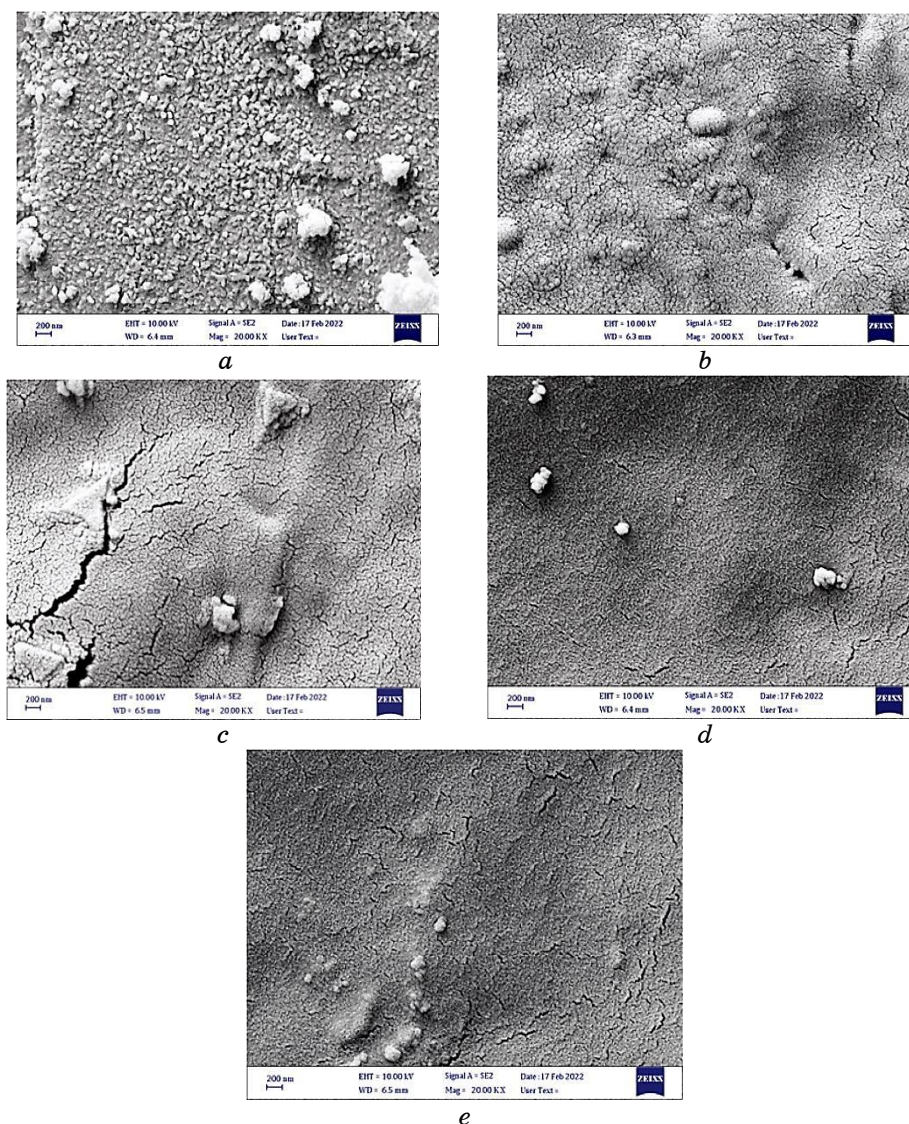


Fig. 2. SEM images (200 μm) for PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs: (a) for PEO/PVA; (b) for 1 wt.% SrTiO₃/CoO; (c) for 2 wt.% SrTiO₃/CoO; (d) for 3 wt.% SrTiO₃/CoO; (e) for 4 wt.% SrTiO₃/CoO.

activities, these dipole moments are orientated randomly, and the net dipole moment is zero.

An electric field is created as soon as pressure is applied because the local dipole distributions are altered. The charges at the top and bottom of the samples are gathered by generating an electric field [30–34].

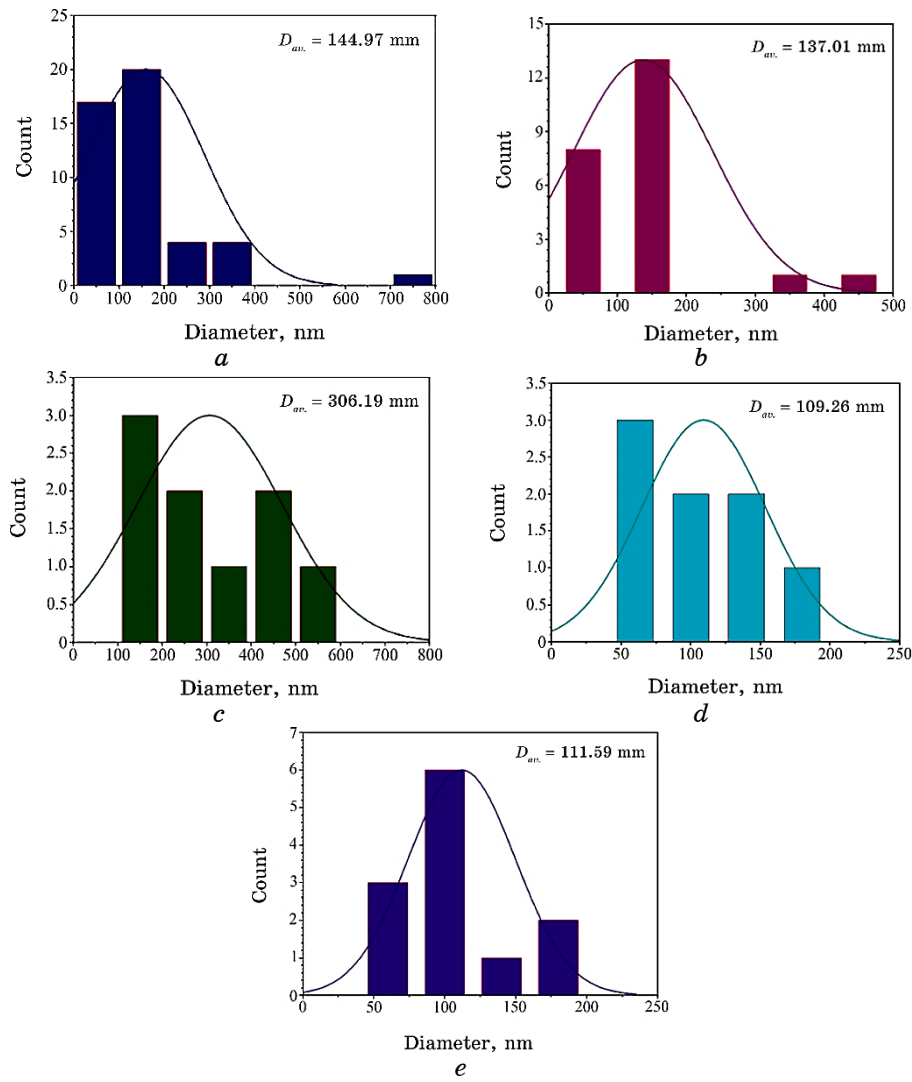


Fig. 3. Particles' size for PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs: (a) for PEO/PVA; (b) for 1 wt.% SrTiO₃/CoO; (c) for 2 wt.% SrTiO₃/CoO; (d) for 3 wt.% SrTiO₃/CoO; (e) for 4 wt.% SrTiO₃/CoO.

Figure 6 shows the electrical capacitance of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs influenced by the concentration of SrTiO₃/CoO NPs. When the concentration of SrTiO₃/CoO NPs increases, the electrical capacitance of NCs increases. Higher concentrations of SrTiO₃/CoO NPs are connected with an increase in electrical capacitance, which is due to an increase in charge carriers [35–37].

Figure 7 illustrates how SrTiO₃/CoO NPs affect the sensitivity for

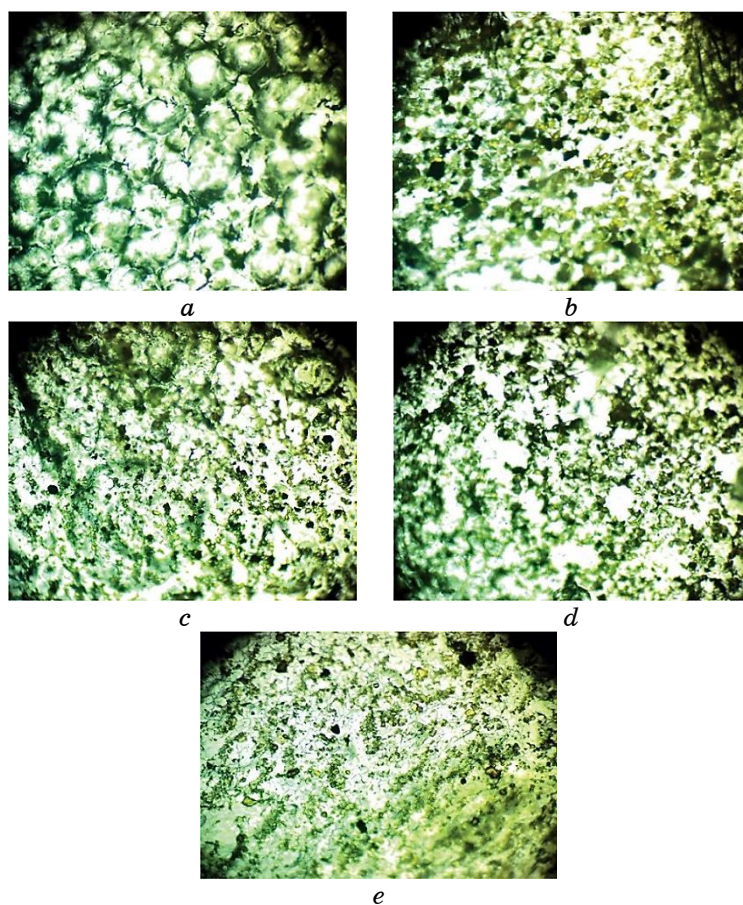


Fig. 4. Photomicrographs ($\times 10$) for PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs: (a) for PEO/PVA; (b) for 1 wt.% SrTiO₃/CoO; (c) for 2 wt.% SrTiO₃/CoO; (d) for 3 wt.% SrTiO₃/CoO; (e) for 4 wt.% SrTiO₃/CoO.

PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs. This graph shows that, due to the internal dipole moment, the sensitivity of NCs rises as the concentration of SrTiO₃/CoO NPs increases [38–40].

3.4. Application of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs for γ -Ray Shielding

The change of N/N_0 in the PEO/PVA mixture with various SrTiO₃/CoO NPs' concentrations is shown in Fig. 8. As SrTiO₃/CoO NPs' concentrations rise, N/N_0 decreases. This is due to an increase in attenuation radiation, which causes the transmission radiation to fall [41–44]. Figure 9 shows increasing $\ln(N/N_0)$ for PEO/PVA mixture with increasing SrTiO₃/CoO NPs' concentration.

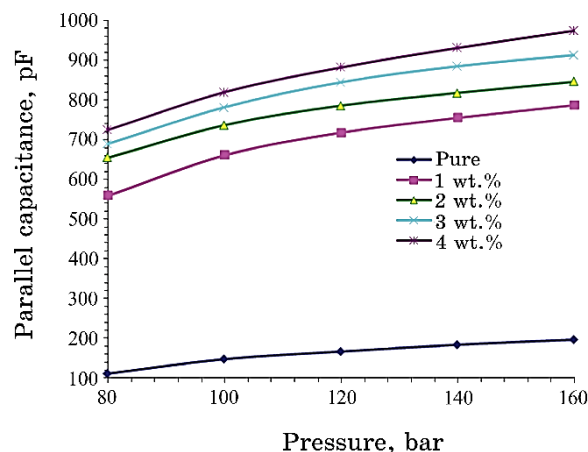


Fig. 5. Dependence of parallel capacitance of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs on pressure.

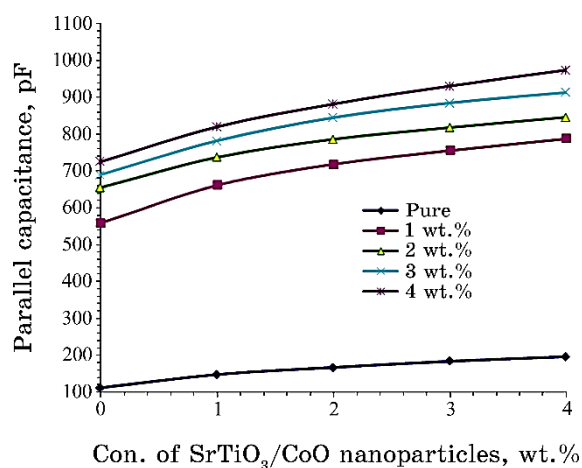


Fig. 6. Effect of SrTiO₃/CoO NPs' concentrations on parallel capacitance for PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs at 80 bars.

Figure 10 demonstrates the relationship between the concentrations of SrTiO₃/CoO NPs and γ -radiation attenuation coefficients. Due to the shielding materials in NCs either absorbing or reflecting γ -radiation, the coefficient of attenuation increases as the concentration of NPs does. The findings obtained by concrete and polymer NCs were generally comparable; however, the latter has an advantage over the former due to its mobility, lack of electrical characteristics, and capacity to inhibit neutron emission [45–47].

Figure 11 demonstrates the mass attenuation coefficient of γ -

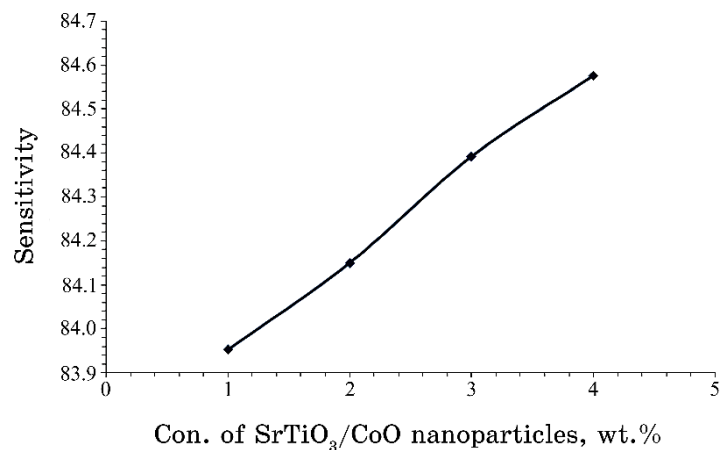


Fig. 7. The influence of SrTiO₃/CoO NPs' concentration on sensitivity for PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs.

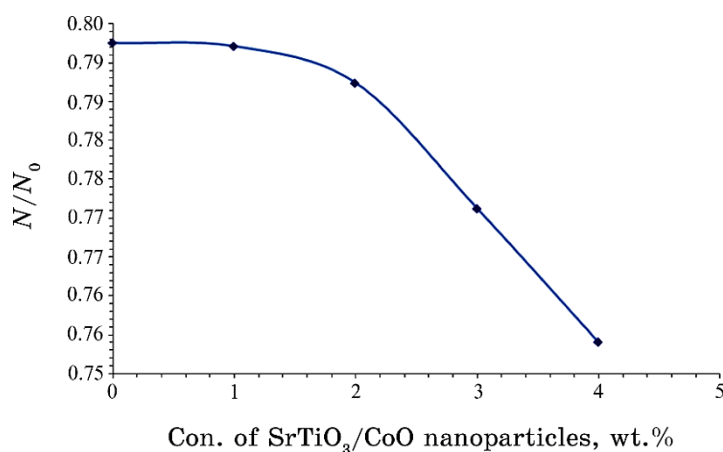


Fig. 8. Dependence of N/N_0 for PEO/PVA mixture on SrTiO₃/CoO NPs' concentration.

radiation as a function of concentration of SrTiO₃/CoO NPs. Due to the fact that shielding materials built of NCs either absorb or reflect γ -rays [48, 49], it can be seen from this figure that the mass attenuation coefficient increases as NPs' concentration increases.

4. CONCLUSIONS

This work aims to prepare of polyethylene oxide (PEO)/polyvinyl alcohol (PVA) polymer blend doped with strontium–titanium trioxide

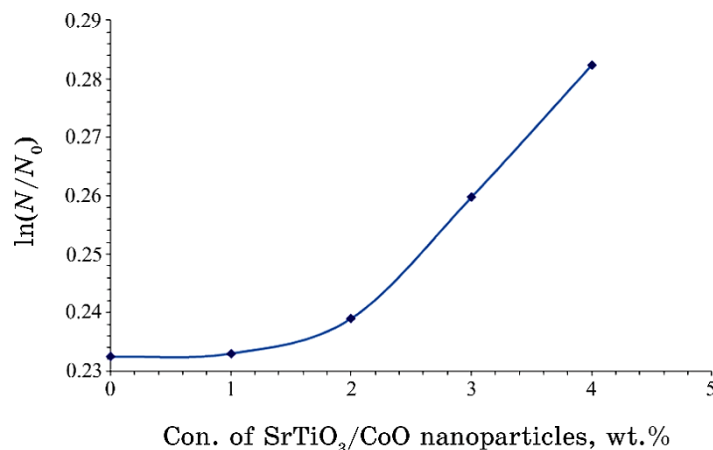


Fig. 9. Variance of $\ln(N/N_0)$ for PEO/PVA mixture with different concentrations of SrTiO₃/CoO NPs.

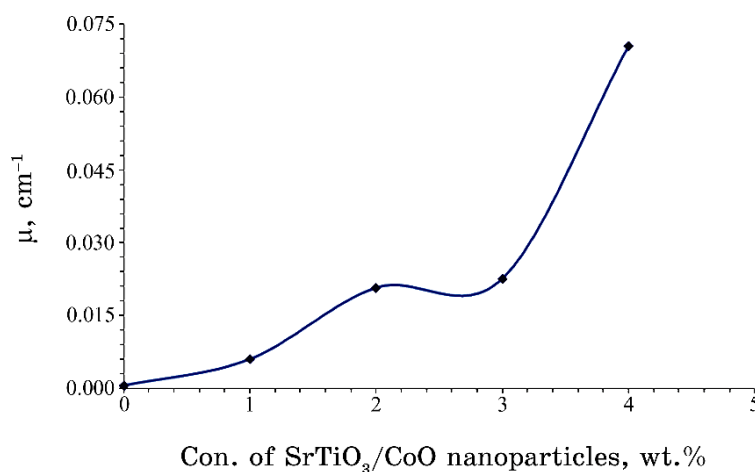


Fig. 10. Difference of attenuation coefficients of γ -radiation for PEO/PVA mixture with different concentrations of SrTiO₃/CoO NPs.

(SrTiO₃) and cobalt oxide (CoO) as new NCs, which can be utilized in different nanodevices with few cost, lightweight, excellent properties, good mechanical and chemical characteristics.

The surfaces of the PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs' films are shown by scanning electron microscopy to have many randomly dispersed aggregation or pieces on the top surface, which are consistent and coherent. The optical microscope photos demonstrate that a continuous network of SrTiO₃/CoO NPs forms inside the polymers, when the proportion is of 4 wt.%. The PEO/PVA/SrTiO₃/CoO NCs pressure-sensor applica-

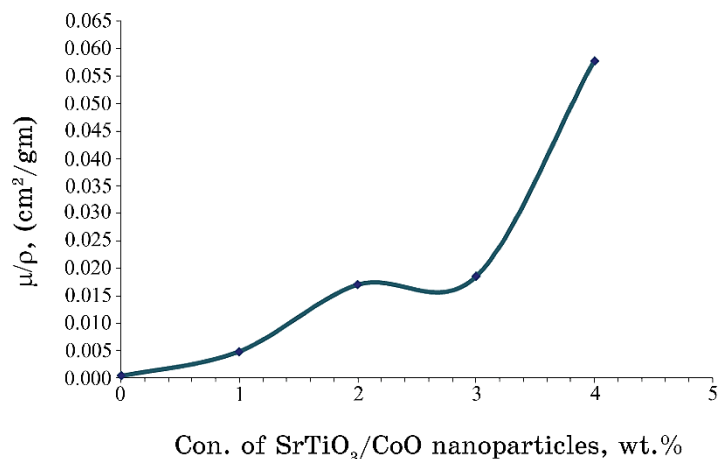


Fig. 11. Variation of mass attenuation coefficient of PEO/PVA mixture with different concentrations of SrTiO₃/NiO NPs.

tion findings show that the electrical capacitance (C_p) rises with the rise in applied pressure. The results of application for γ -ray shielding in NCs demonstrated that the transmission radiation reduces as the concentration of SrTiO₃/CoO NPs rises; on the other hand, the attenuation coefficients rise as the concentration of SrTiO₃/CoO NPs rises. The results of PEO/PVA/SrTiO₃/CoO nanostructures' applications indicated that the nanostructures' films are highly sensitive for pressure and excellent for γ -ray shielding.

REFERENCES

1. Morget Martin, Neena Prasad, Muthu Mariappan Sivalingam, D. Sastikumar, and Balasubramanian Karthikeyan, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **29**: 365 (2018); doi:10.1007/s10854-017-7925-z
2. P. Vasudevan, S. Thomas, K. Arunkumar, S. Karthika, and N. Unnikrishnan, *Journal of Materials, Science and Engineering*, **73**: 1 (2015); doi:10.1088/1757-899X/73/1/012015
3. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
4. G. Aras, E. L. Orhan, I. F. Selçuk, S. B. Ocak, and M. Ertuğrul, *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, **95**: 1740 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.295>
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. M. S. Aziz and H. M. El-Mallah, *International Journal of Polymeric Materials*, **54**, No. 12: 1157 (2005); <https://doi.org/10.1080/009140390901680>
7. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
8. K. Sardar, R. Bounds, M. Carravetta, G. Cutts, J. S. Hargreaves, A. L. Hector,

- and F. Wilson, *Dalton Transactions*, **45**, No. 13: 5765 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5DT04961J>
9. A. H. Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
 10. N. Manavizadeh, A. Khodayari, and E. Asl-Soleimani, *Proceedings of ISES World Congress (2008)*, vol. **1**, p. 1120; https://doi.org/10.1007/978-3-540-75997-3_220
 11. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
 12. A. R. Farhadizadeh and H. Ghomi, *Materials Research Express*, **7**, No. 3: 36502 (2020); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab79d2>
 13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
 14. F. A. Modine, R. W. Major, T. W. Haywood, G. R. Gruzalski, and D. Y. Smith, *Physical Review B*, **29**, No. 2: 836 (1984); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.836>
 15. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14646.1887)
 16. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014); <https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i12.6675>
 17. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
 18. H. Shivashankar, A. M. Kevin, Pavankumar R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 28674 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1>
 19. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
 20. T. S. Praveenkumar, J. S. Ashwajeet, and R. Ramanna, *Journal of Polymers*, **2015**: Article ID 893148 (2015); <https://doi.org/10.1155/2015/893148>
 21. M. A. Habeeb and W. H. Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 4: 334 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04639-6>
 22. M. Rezvanpour, M. Hasanzadeh, D. Azizi, A. Rezvanpour, and M. Alizadeh, *Mater. Chem. Phys.*, **215**: 299 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.044>
 23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); [doi:10.15330/pcss.23.4.785-792](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
 24. J. B. Ramesh and K. K. Vijaya, *Chemtech*, **7**: 171 (2014); [https://sphinxssai.com/2015/ch_vol7_no1/2/\(171-180\)%20014.pdf](https://sphinxssai.com/2015/ch_vol7_no1/2/(171-180)%20014.pdf)
 25. M. A. Habeeb, W. S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); [doi:10.30534/ijeter/2019/06792019](https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06792019)
 26. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, *J. Non-Cryst. Solids*, **519**: 119452 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028>
 27. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); [doi:10.3934/matricsci.2023015](https://doi.org/10.3934/matricsci.2023015)
 28. S. Ahmad and S. A. Agnihotry, *Bull. Mater. Sci.*, **30**, No. 1: 31 (2007); <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0006-9>
 29. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3:

- 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
30. S. Ramesh and Liew Chiam Wen, *Ionics (Kiel)*, **16**, No. 3: 255 (2010); <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0388-3>
31. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
32. Mojtaba Haghighi-Yazdi and Pearl Lee-Sullivan, *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, Iss. 3: 41316 (2015); <https://doi.org/10.1002/app.41316>
33. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
34. A. Goswami, A. K. Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**, No. 2: 781 (2018); <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2>
35. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.109.113](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.109.113)
36. K. Rajesh, Vincent Crasta, N. B. Rithin Kumar, Ganapatha Shetty, and P. D. Rekha, *Journal of Polymer Research*, **26**, No. 4: 99 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1762-0>
37. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No.4: 102 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.102.108](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.102.108)
38. Goutam Chakraborty, Kajal Gupta, Dipak Rana, and Ajit Kumar Meikap, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, No. 2: 025005 (2013); <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/2/025005>
39. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012063)
40. S. Ju, M. Chen, H. Zhang, and Z. Zhang, *Journal of Express Polymer Letters*, **8**, No. 9: 682 (2014); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.71>
41. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
42. O. Abdullah, G. M. Jamal, D. A. Tahir, and S. R. Saeed, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, **1**, No. 2: 101 (2011); <https://doi.org/10.7763/IJAPM.2011.V1.20>
43. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
44. Roshani N. Bhagat and Vijaya S. Sangawar, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **6**, Iss. 11: 361 (2017); <https://www.ijsr.net/getabstract.php?paperid=ART20177794>
45. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); [doi:10.11591/ijeei.v6i1.511](https://doi.org/10.11591/ijeei.v6i1.511)
46. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
47. R. Dalven and R. Gill, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 2: 753 (1967); [doi:10.1063/1.1709406](https://doi.org/10.1063/1.1709406)
48. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
49. C. C. Okpala, *Int. J. Eng. Res. Dev.*, **8**, No. 11: 17 (2013).

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 81.07.Pr, 83.80.Ab, 87.85.jj, 87.85.Rs

Chitosan-Modified Alumina–Zirconia–Carbonate Apatite Nanoparticles-Filled Dental Restorative Composite Materials: Characterization and Mechanical Properties

Andrie Harmaji¹, Novita Dwi Saputri^{1,2}, and Bambang Sunendar^{1,3}

¹*Advanced Materials Processing Laboratory,
Institut Teknologi Bandung,
Bandung, Indonesia*

²*Department of Dentistry,
Jendral Soedirman University,
Purwokerto, Indonesia*

³*Department of Engineering Physics,
Institut Teknologi Bandung,
Bandung, Indonesia*

In the field of restorative dentistry, composite resin is quickly overtaking other materials in terms of usage. It resolves the issue of the toxic nature brought on by the amalgams' mercury content. The mechanical properties of resin-based dental restorative composites can be enhanced with the addition of filler material. This study examines the effects of chitosan addition to dental composites with alumina, zirconia, and carbonate apatite nanoparticles on their characterization and hardness. The composite for direct restoration is prepared by mixing UDMA–TEGDMA–DMAEMA–HEMA as the matrix and alumina–zirconia–carbonate apatite as the filler in the presence of chitosan as a coupling agent. The weight ratio of filler to matrix used is 70:30. The effects of various concentrations of chitosan are varied at 2%, 4%, and 6%. Samples are prepared by a synthesizing process to obtain alumina–zirconia–carbonate apatite nanoparticles. The diffractogram from XRD shows the formation of $t\text{-ZrO}_2$ and dahllite. SEM images reveals that the particle sizes of each sample with chitosan at 2%, 4%, and 6% are of 87.5 nm, 112.5 nm, and 150 nm, respectively. The hardness values of each sample with the same chitosan concentration are of 51.3 VHN, 28.24 VHN, and 25.48 VHN, respectively. Dental composites with less chitosan concentration promote a smaller size of alumina–zirconia–carbonate apatite nanoparticles and higher mechanical properties in dental restorative composites.

У сфері реставраційної стоматології композитна смола швидко обганяє

інші матеріали за рівнем використання. Це вирішує проблему токсичної природи, викликані вмістом ртуті в амальгамах. Механічні властивості стоматологічних реставраційних композитів на основі смоли можуть бути посилені додаванням наповнювача. У цьому дослідженні вивчається вплив додавання хітозану до стоматологічних композитів з наночастинками глинозему, двоокису цирконію та карбонатного апатиту на їхні характеристики та твердість. Композит для прямої реставрації готують шляхом змішування диметакрилатних мономерів UDMA–TEGDMA–DMAEMA–HEMA як матриці та глинозему–двоокису цирконію–карбонатного апатиту як наповнювача в присутності хітозану як сполучного агента. Вагове співвідношення наповнювача до використовуваної матриці становить 70:30. Ефекти різних концентрацій хітозану варіюються на 2%, 4% і 6%. Зразки готують за допомогою синтезувального процесу для одержання наночастинок глинозему–цирконію–карбонатного апатиту. Дифрактограма з рентгенівської дифракції показує утворення $t\text{-ZrO}_2$ та далліту. Зображення сканівної електронної мікроскопії показують, що розміри частинок кожного зразка з хітозаном на 2%, 4% і 6% становлять 87,5 нм, 112,5 нм і 150 нм відповідно. Значення твердості кожного зразка з однаковою концентрацією хітозану становлять 51,3 *VHN*, 28,24 *VHN* і 25,48 *VHN* (у числах твердості за Віккерсом) відповідно. Стоматологічні композити з меншою концентрацією хітозану сприяють меншому розміру наночастинок оксиду глинозему–двоокису цирконію–карбонатного апатиту та вищим механічним властивостям стоматологічних реставраційних композитів.

Key words: chitosan, alumina, zirconia, carbonate apatite, dental restorative composite.

Ключові слова: хітозан, глинозем, діоксид цирконію, карбонатний апатит, стоматологічний реставраційний композит.

(Received 9 March, 2023)

1. INTRODUCTION

Dental caries is a disease that is still a major problem for oral health caused by cariogenic bacteria, primarily *Streptococcus mutans* [1]. This is a form of tooth decay and commonly called cavities are characterized by the demineralization of hard tissue such as bone, cementum, dentin, and enamel, as well as organic matter [2]. Dental caries can cause damage to tooth structure and decrease aesthetics; therefore, restorations are needed as an effort to repair and restore tooth function and aesthetics. The restoration consists of direct and indirect methods, with the latter are expected to have better longevity than former [3]. Although there are many different types of materials used for dental restorations, amalgam and composite fillings are the most frequently used [4]. Composite resins are typically made up of Bis-

GMA and other dimethacrylate monomers (TEGMA, UDMA, and HDDMA), a filler material, and, in most cases, a photoinitiator. For a long time, amalgam was the most frequently used material; however, composite fillings are becoming more and more popular due to their attractiveness and durability [5]. Following the addition of filler material, the composite resins can be customized to match the exact shade as the dental tissue [6]. It has the advantage of having a more natural appearance than amalgam, gold, or glass ionomer. Science and technology that continues to develop rapidly has made people more selective in choosing direct restorative materials. While composite fillings are the most popular material, up until now Indonesia has not been able to process the filler raw materials; so, the price of dental restorative composites is still relatively expensive because they have to be imported from other countries, even though Indonesia is rich in natural resources that can be used as filler materials [7, 8, 9].

Alumina and zirconia has been used as fillers for dental restorative composites [10, 11]. Alumina is an oxide ceramic that has very high strength, is hard, and is resistant to high temperatures. Zirconia is an oxide ceramic that has excellent physical, mechanical, and biological properties as a dental material. Pure zirconia cannot produce good stability; therefore, alumina is used as a zirconia stabilizer. The use of alumina together with zirconia can produce stable composite materials. Carbonate apatite can also be added as a filler to improve the mechanical properties of the composite [12, 13]. It has been reported that this material can also be used for coating of ceramic dental implant [14, 15, 16]. The value of hardness can be increased because it contains calcium phosphate, a widely used material in medical applications such as bone implants because its bioactivity and biocompatibility. The combination of the three alumina–zirconia–carbonate apatite materials is expected to have the advantages of each of these material properties to produce fillers with hardness that meet standards as direct dental restorative composite materials.

The coupling agents such are needed for dental restorative composite to increase the bond between matrix and filler, since resin is an organic material and the proposed filler are inorganic material. Chitosan can be used as coupling agents. Several fields such as health and industry use the material because it has non-toxic, biocompatible and biodegradable properties. Chitosan can encase the surface of the material, so that the particle size does not increase and agglomerate. The particles can be evenly distributed leads to increase of mechanical properties.

In this research, it was examined how the hardness and characterization of dental restorative composite materials containing alumina–zirconia–carbonate apatite with the variations of chitosan concentration.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Synthesis of Alumina–Zirconia

Synthesis of alumina and zirconia was carried out by the sol gel method. First, 9.9042 g of ZrCl_4 was dissolved in 425 ml of aqua dm and stirred using a magnetic stirrer for 10 minutes. Next, 10.616 grams $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ was added to the ZrCl_4 solution and stirred using a magnetic stirrer for 10 minutes. The solution is heated until a black crust appears using the oven followed by grinding with a mortar. The crust was calcinated using a furnace at 900°C for 2 hours.

2.2. Synthesis of Carbonate Apatite

The procedure for synthesizing apatite carbonate powder is carried out in by dissolving 2.3615 g of calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) in 500 ml of aqua dm for 10 minutes and mixed using a magnetic stirrer. Ammonia solution was dissolved to raise the pH to around 9–11 using a pipette. Di-ammonium hydrogen phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as much as 0.7923 g was put into 100 ml of aqua dm. Sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3) of 0.50406 gr was added to 100 ml of aqua dm. The $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution was added to the $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ followed by NaHCO_3 solution. The solution was covered using aluminium foil and left for 24 hours until a white precipitate formed. The white precipitate was centrifuged using a centrifugation tube for 15 minutes then transferred into a petri dish and then placed in the oven to form a paste or ointment. The paste is put into the combustion boat and calcined into powder using a furnace with a temperature of 700° for 2 hours.

2.3. Synthesis of Chitosan 2%, 4%, and 6% Solution

Synthesis of chitosan solution begins with combining 2 ml of acetic acid with 98 ml of aqua dm while stirring using a magnetic stirrer. Chitosan powder of 2 grams, 4 grams and 6 grams was dissolved in each measuring cup until homogeneous to produce chitosan 2%, 4%, and 6%, respectively.

2.4. Synthesis of Dental Restorative Composites

The dental restorative composites are consisted of matrix and filler. The matrix consisted of 17% UDMA, 6% TEGDMA, 5% DMAEMA, 10% HEMA, and 2% Champorquinone. The filler consisted of alumina–zirconia and carbonate apatite of 50:50 ratio. The filler and

matrix were mixed with ratio of 70:30. The mixture were transferred into a petri dish until homogeneous and put in an oven with a temperature below 80° to form a powder followed by grinding with a mortar. It was then mixed with 75 ml chitosan solution with the concentration of 2% (C-2%), 4% (C-4%), and 6% (C-6%) and casted into a mould with a diameter of 6 mm and a height of 3 mm conformed to American Dental Association (ADA) standards. The composite mixture is inserted layer by layer every 1 mm into the mould after which it is levelled using a plastic instrument. The composite was irradiated with light curing unit (LCU) for 40 seconds every 1–2 mm of the composite layer until the entire mould was filled. After hardened, the sample is released from the mould. Vickers microhardness testing machine is used.

2.5. Mechanical Properties and Characterization of Dental Restorative Composite

The alumina–zirconia and carbonate apatite powder were characterized using x-ray diffraction (XRD). The hardened sample of dental restorative composites were tested its hardness using micro-Vickers hardness tester to analyse the effect of chitosan concentration to hardness of composite. The instrument used is micro-Vickers hardness tester with 100 g load. Cylindrical sample was put in object table right below indenter, and the load is applied. Resulting indentation can be seen under microscope was a rectangular, which has diagonal value (d). The corresponding unit of HV is then the kilogram-force per square millimetre (kgf/mm²) or HV number:

$$HV = 1.854/d^2 .$$

Both XRD and hardness test were conducted at Solid Oxide System Laboratory, Faculty of Mining and Petroleum Engineering, Institut Teknologi Bandung. For SEM characterization, the composite was coated with carbon to form conductive layer followed by vacuum treatment since it is not a conductive material. Sample was then transferred into holder and exposed by electron. The characterization was conducted at Basic Science Center (BSC) A, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi Bandung.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. XRD Analysis

The x-ray diffraction (XRD) analysis was performed to identify the

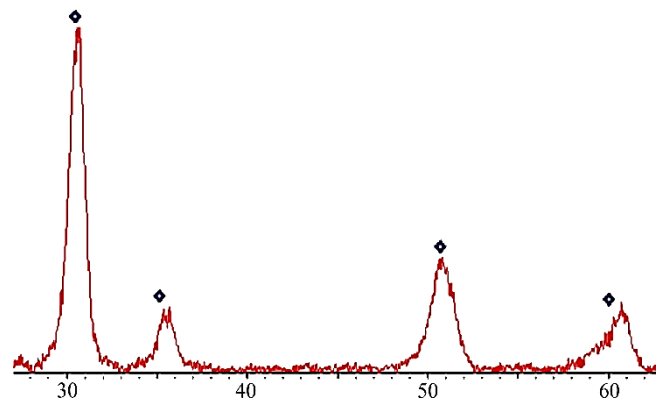


Fig. 1. XRD of alumina-zirconia (note: $\diamond = t\text{-ZrO}_2$).

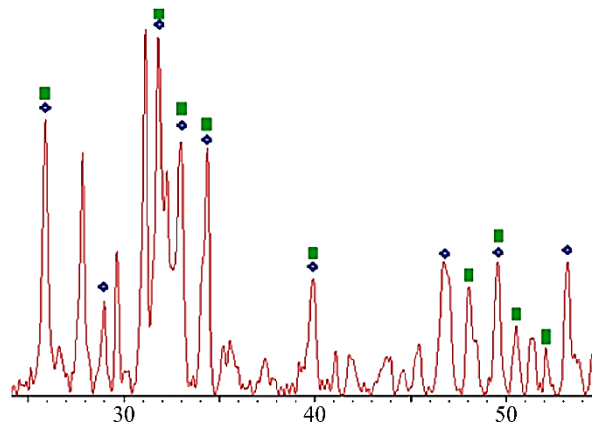


Fig. 2. XRD of carbonate apatite (note: $\diamond = \text{HAp}$, $\blacksquare = \text{CO}_3\text{Ap}$).

resulting compound of alumina-zirconia and carbonate apatite. Figure 1 shows the appearance of tetragonal phase zirconia ($t\text{-ZrO}_2$; JCPDS #27-0997) with the highest peak observed at 30.50° , 50.90° , and 60.90° , respectively. Figure 2 shows the appearances of some hydroxyapatite (HAp; JCPDS #74-0565) overlapped with dahllite (CO_3Ap ; JCPDS #02-1145).

Zirconia, unlike alumina, is a metastable ceramic with monoclinic, tetragonal, and cubic phases. Tetragonal phase zirconia has exceptional mechanical properties, including high initial hardness and fracture resistance [17]. Transformation toughening creates a transformation zone around developing cracks, slowing crack growth and producing few chips and fractures in the frame material as long as the tetragonal phase is present in zirconia. The tetragonal form is preferred in dentistry because it has the best mechanical

properties, such as high fracture toughness [18].

Dahlite is more closely related to biological apatite than hydroxyapatite and a number of studies have been done on the bulk properties of carbonated apatite [19]. This mineral can also be formed in kidney stones if one person consumed high amount of tricitrates that also increase the pH of urine. Dahlite is a form of calcium phosphate that is a naturally occurring derivative of apatite, which closely related to the inorganic constituents of bones, dental enamel, and dentin. The formation of hydroxyapatite was also visible in the synthesized carbonate apatite powder. This calcium phosphate mineral, which makes up about 65% of bone and makes an appealing choice for a synthetic bone composite that aids in natural bone regeneration and bone replacement materials [20]. The hydroxyapatite crystal arrangements can differ in terms of quantity, size, and shape. These configurations support the bone's structural capacity, hardness, and functionality. Aside from bone, hydroxyapatite is also the main component of enamel and one of the most studied biomaterials in the medical and dental fields [21].

3.2. Vickers Microhardness Analysis

Figure 3 represents the mean hardness values of C-2%, C-4%, and C-6%, which are of 51.3 *VHN*, 28.24 *VHN*, and 25.48 *VHN*, respectively. The hardness value of C-2% has reached the hardness value as a composite restoration, namely, of 30–100 *VHN*, but could not reach the dentin hardness standard of 60 *VHN* [22, 23]. Carbonate apatite is more appropriate to use compared to apatite because it not only contains calcium and phosphate but also carbonate, which is one of the enamel compounds, so that it can improve the mechanical properties of the composite material. The hardness value can also be affected by the

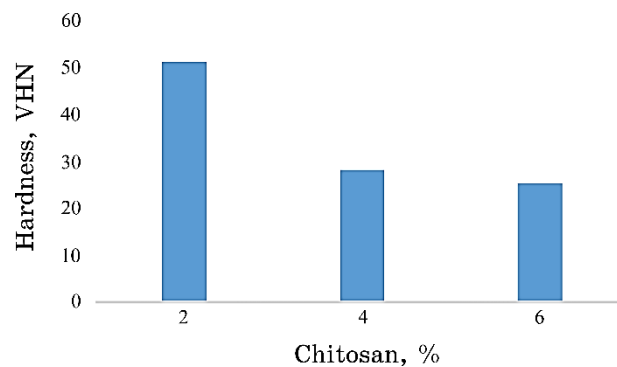


Fig. 3. Microhardness Vickers value of composite with chitosan variations.

concentration of chitosan used as a coupling agent. Chitosan with a low viscosity is more effectively used as a coupling agent than chitosan with a high viscosity. High concentrations of chitosan increase the viscosity of the mixture, which leads to inhomogeneous mixing of the composite and more distance between each filler particle. The high viscosity of a solution cannot be used clinically in the oral cavity because it cannot form homogeneous bonds. An inhomogeneous composite mixture can be susceptible to the formation of cavities, cause the composite to crack easily when exposed to pressure, and affect the hardness value. The viscosities of C-4% and C-6% were high, since they contained more chitosan powder compared, which caused the mixing process between filler and matrix to be not as good as with C-2%. Higher concentration of chitosan also makes stronger bond that occurs in chitosan solution itself rather than the bond between chitosan and composite.

3.3. SEM Analysis

Figure 4 shows the SEM results of the composite with chitosan 2% addition (C-2%) magnified by $\times 1000$ and $\times 10000$, respectively. Based on the figure, it can be seen that the particles are distributed evenly, though agglomeration is still found. Agglomeration causes the formation of gaps between composite particles. The average particle size formed is $0.0875\ \mu\text{m}$ or $87.5\ \text{nm}$.

Figure 5 shows the SEM results of the composite with chitosan 4% addition (C-4%) magnified by $\times 1000$ and $\times 10000$, respectively. Based on the figure, it can be seen that the distribution of the particles formed is less homogeneous and quite a lot of agglomeration is formed. The average particle size formed is $0.1125\ \mu\text{m}$ or $112.5\ \text{nm}$.

Figure 6 shows the SEM results of composite with chitosan 6% addition (C-6%) magnified by $\times 1000$ and $\times 10000$, respectively. Based on the figure, it can be seen that the distribution of particles is less homogeneous and there are still many agglomerations. The average particle size formed is $0.15\ \mu\text{m}$ or $150\ \text{nm}$.

The SEM results showed that different chitosan concentrations had different effects on the distribution and size of the formed nanoparticles. The C-2% with the lowest concentration had a smaller particle size and a more homogeneous particle distribution. Meanwhile, composite with chitosan concentrations of 4% and 6% produced larger particle sizes and a less homogeneous particle distribution. A good composite material can be identified by its small particle size, even distribution, and lack of agglomeration [24]. The C-2% has a mean particle size of $87.5\ \text{nm}$ and less agglomerate compared to the C-4% and C-6%. Agglomeration, which causes the particles to not be dispersed properly, occurs during the mixing process between the filler and the matrix.

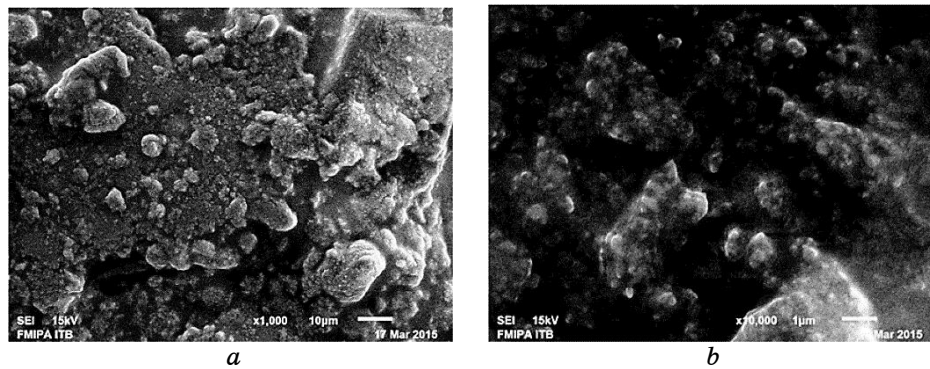


Fig. 4. SEM results of C-2% magnified by $\times 1000$ (left) and $\times 10000$ (right).

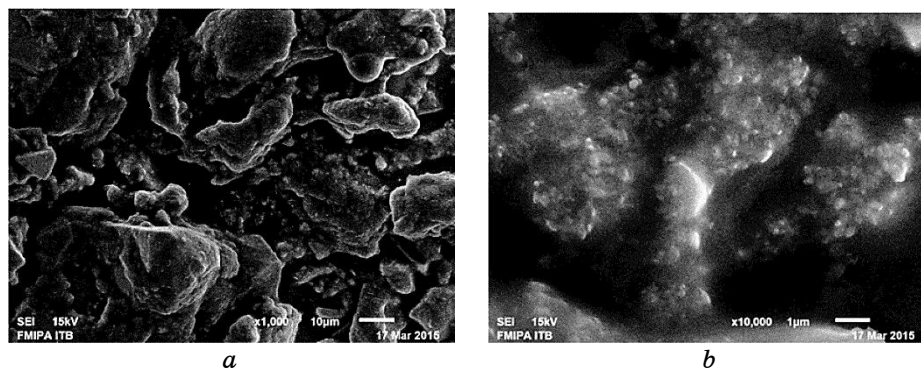


Fig. 5. SEM results of C-4% magnified by $\times 1000$ (left) and $\times 10000$ (right).

There is a visually large agglomeration in samples C-4% and C-6%, and the particle distribution is uneven because there are many cavities. This affects the mechanical properties of the composite with a lower hardness value due to the higher chitosan concentration, and their particle sizes were larger compared to C-2%. The concentration of chitosan in this study has an effect related to the number of amine groups present in the solution.

The bond formed by dissolving chitosan powder, which has a positively charged amine group, and acetic acid can cause the solution to have bioadhesive properties so that it can bond with negatively charged filler materials. The bond formed between the nanoparticle filler and chitosan causes the nanoparticles' surfaces to be enveloped by chitosan so that the particle size remains small. Chitosan 2% emerged as the best coupling agent because the bonds formed between matrix, filler, and chitosan produce a homogeneous mixture with only a small formation of agglomerates.

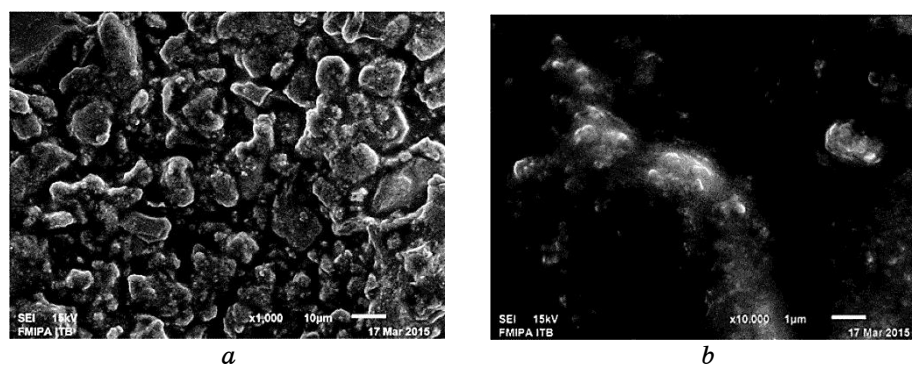


Fig. 6. SEM results of C-6% magnified by $\times 1000$ (left) and $\times 10000$ (right).

The mechanical properties of the composite are also affected by the bond formed between the matrix and the filler used during the mixing process. UDMA as the primary matrix material has a high viscosity, which makes it difficult to apply clinically, so it requires an additional matrix with a lower viscosity to be used in the oral cavity. These include triethyleneglycoldimethacrylate (TEGDMA) and dimethylamineethylmethacrylate (DMAEMA). In this study, the light curing method was used for composite polymerization. The weakness of this method is that it causes shrinkage to the composite. Observation of the distance between the beam and exposed surface and the thickness of each composite layer during the irradiation process can reduce shrinkage possibilities in the composite. High-intensity curing should be used cautiously in clinical work due to its conflicting effects on hardness and crosslinking density in flowable composites [25].

4. CONCLUSION

This study concludes that tetragonal-phase zirconia was formed after the mixing of alumina and zirconia using the sol-gel method, while the dahllite and hydroxyapatite phases appeared in the synthesized carbonate apatite. The lower concentration of chitosan resulted in smaller nanoparticle fillers. The composite with decreasing chitosan concentration produced a higher hardness value. Chitosan affects the microstructural behaviour of composites. The composite with the addition of 2%, 4%, and 6% chitosan resulted in nanoparticles with sizes of 87.5 nm, 112.5 nm, and 150 nm, respectively. The best effect of chitosan on the hardness value of composites was achieved at a concentration of 2%, which has an average hardness value of 51.3 VHN. The hardness value already meets the hardness

standard as a composite restoration for use in dentistry of 30–90 VHN. For future research, it is necessary to carry out further research on dental restorative composites with another polymerization method such as self-curing as an alternative to reduce shrinkage generated by the light curing method.

REFERENCES

1. M. Rathee and A. Sapra, *Dental Caries* (Treasure Island, FL: StatPearls Publishing LLC: 2023); <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK551699/>
2. E. A. Abou Neel, A. Aljabo, A. Strange, S. Ibrahim, M. Coathup, A. M. Young, L. Bozec, and V. Mudera, *International Journal of Nanomedicine*, **11**: 4743 (2016); <https://doi.org/10.2147/IJN.S107624>
3. N. J. M. Opdam, R. Frankenberger, and P. Magne, *Oper Dent*, **41**: S27 (2016); <https://doi.org/10.2341/15-126-LIT>
4. H. V. Worthington, S. Khangura, K. Seal, M. Mierzwinski-Urban, A. Veitz-Keenan, P. Sahrman, P. R. Schmidlin, D. Davis, Z. Ihezor-Ejiofor, and M. G. Rasines Alcaraz, *Cochrane Database of Systematic Reviews*, **8** (2021); <https://doi.org/10.1002/14651858.CD005620.PUB3/INFORMATION/EN>
5. K. Cho, G. Rajan, P. Farrar, L. Prentice, and B. G. Prusty, *Composites Part B: Engineering*, **230**: 109495 (2022); <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109495>
6. P. Mourouzis, E. A. Koulaouzidou, G. Palaghias, and M. Helvatjoglou-Antoniades, *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, **13**, No. 3: 259 (2015); <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000228>
7. Y. Faza, A. Harmaji, V. Takarini, Z. Hasratiningsih, and A. Cahyanto, *Key Engineering Materials*, **829**: 182 (2019); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.829.182>
8. B. Sunendar, A. Fathina, A. Harmaji, D. F. Mardhian, L. Asri, and H. B. Widodo, *AIP Conference Proceedings* (2017), p. 1887; <https://doi.org/10.1063/1.5003503>
9. E. Febrina, A. Evelyn, A. Harmaji, and B. Sunendar, *Dental Journal*, **56**, No. 1: 30 (2023); <https://doi.org/10.20473/j.djmk.v56.i1.p30-35>
10. J. C. Souza, J. B. Silva, A. Aladim, O. Carvalho, R. M. Nascimento, F. S. Silva, A. E. Martinelli, and B. Henriques, *The Open Dentistry Journal*, **10**: 58 (2016); <https://doi.org/10.2174/1874210601610010058>
11. G. Guo, Y. Fan, J. F. Zhang, J. L. Hagan, and X. Xu, *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, **28**, No. 4: 360 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.11.006>
12. M. N. Zakaria, A. Cahyanto, and A. El-Ghannam, *Key Engineering Materials*, **720**: 147 (2017); <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.720.147>
13. Y. D. Rakhmatia, Y. Ayukawa, A. Furuhashi, and K. Koyano, *Materials*, **11**, No. 7: 1201 (2018); <https://doi.org/10.3390/ma11071201>
14. A. Yumeisa, L. Damayanti, T. Sumarsongko, A. Harmaji, and A. Cahyanto, *Key Engineering Materials*, **829**: 145 (2019); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.829.145>
15. F. Erfin, R. Rikmasari, L. Damayanti, A. Harmaji, and A. Cahyanto, *Key*

- Engineering Materials*, **829**: 138 (2019);
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.829.138>
16. W. Awalia, T. Sumarsongko, R. Rikmasari, A. Harmaji, and A. Cahyanto, *Key Engineering Materials*, **829**: 131 (2019);
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.829.131>
 17. F. Kern, H. Reveron, J. Chevalier, and R. Gadow, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **90**: 395 (2019);
<https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2018.11.001>
 18. H. Tanaka, T. Maeda, H. Narikiyo, and T. Morimoto, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **7**, No. 4: 460 (2019);
<https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1665767>
 19. G. Xu, I. A. Aksay, and J. T. Groves, *Journal of the American Chemical Society*, **123**, No. 10: 2196 (2001); <https://doi.org/10.1021/JA002537I>
 20. H. A. Siddiqui, K. L. Pickering, and M. R. Mucalo, *Materials (Basel, Switzerland)*, **11**, No. 10: 1813 (2018); <https://doi.org/10.3390/ma11101813>
 21. S. Balhuc, R. Campian, A. Labunet, M. Negucioiu, S. Buduru, and A. Kui, *Crystals*, **11**, No. 6: 674 (2021); <https://doi.org/10.3390/cryst11060674>
 22. P. Yılmaz Atalı, B. Doğu Kaya, A. Manav Özen, B. Tarçın, A. A. Şenol, E. Tüter Bayraktar, and B. Korkut, *Polymers*, **14**, No. 22: 4987 (2022);
<https://doi.org/10.3390/polym14224987>
 23. M. del P. Gutiérrez-Salazar, and J. Reyes-Gasga, *Materials Research*, **6**, No. 3: 367 (2003); <https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000300011>
 24. S. S. Mirsasaani, M. Hemati, T. Tavasoli, E. S. Dehkord, G. T. Yazdi, and D. A. Poshtiri, *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry*, Ch. 2: 17 (2013);
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3127-5.00002-7>
 25. M. Par, D. Marovic, T. Attin, Z. Tarle, and T. T. Tauböck, *Scientific Reports*, **10**, No. 1: 1 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67641-y>

PACS numbers: 07.07.Df, 77.84.Lf, 81.05.Je, 81.05.Zx, 81.07.Bc, 81.16.Ta, 81.65.Cf

Applications of 2D Materials (MXenes) in Sensors: A Minireview

N. V. Krishna Prasad¹ and N. Madhavi²

¹*Department of Physics, G.S.S,
GITAM University,
Bengaluru, India*

²*Department of Statistics,
Govt. College (Autonomous),
Rajahmundry, India*

MXenes are a class of 2D material produced from the MAX phase structure, *e.g.*, 3D atomic laminate Ti_3AlC_2 ; they have a combination of layered carbides and nitrides. They belong to a distinctive type of structured materials with better conductivity than metals, increased ionic conductivity, flexible mechanical properties, and being hydrophilic. MXenes can be structured to form nanoparticles, multi- and single-layered nanosheets, which exhibit large specific surface areas enhancing their efficiency of sensing in MXene sensors. In addition, they are capable of forming composites with other materials with ease. Their morphology enhances their mechanical flexibility and stretchability enabling them to have wide applications in energy-storage devices, wearable sensors, and for electromagnetic shielding. Considering this, an attempt is made to review the recent advances in MXenes with emphasis on their applications in the area of wearable sensors that include pressure, strain, biochemical, temperature and gas sensing.

Максени — це клас двовимірних матеріалів, виготовлених із МАХ-фазової структури, наприклад, тривимірного атомарного ламінату Ti_3AlC_2 ; вони містять комбінацію шаруватих карбідів і нітридів. Вони належать до особливого типу структурованих матеріалів з ліпшою провідністю, ніж метали, підвищеною йонною провідністю, гнучкими механічними властивостями та гідрофільними. Максени можуть бути структуровані для формування наночастинок, багато- або одношарових нанолістів, які мають великі питомі площі поверхні, що підвищує їхню ефективність зондування в максенових сенсорах. Крім того, вони здатні з легкістю формувати композити з іншими матеріалами. Їхня морфологія підвищує їхню механічну гнучкість і розтягливість (тобто еластичність), що уможливорює широко застосовувати їх у пристроях накопичення енергії, переносних давачах, а також для електромагнетного екранування. У зв'язку з цим робиться спроба розглянути останні досягнення в дослідженнях мак-

сенів з акцентом на застосуванні їх в області переносних давачів тиску та деформації, біохемічних, температурних і газових давачів.

Key words: MXenes, gas sensor, temperature sensor, pressure sensor, bio-sensor.

Ключові слова: максени, датчик газу, датчик температури, датчик тиску, біосенсор.

(Received 25 April, 2023; in revised form, 27 April, 2023)

1. INTRODUCTION

MXenes are (2D) two-dimensional nanomaterials first ascertained in 2011 and are pronounced as ‘max-eens’. They are ceramics comprising the big family of 2D materials. MAX phase was the bulk crystal, from which MXenes are made of. Their inherent conductivity and volumetric capacitance is more than other 2D materials. This is due to their structure consisting of molecular sheets derived from the nitrides and carbides of titanium. MXenes are signified for their applications in various sectors like sensing, energy storage and medicine. The main interest in MXenes lies in the fact that this material could feasibly be structured with large millions of possible ordering of transition metals, carbon and nitrogen. We need to investigate stable arrangement. It is reported that still a large number of MXene compounds are likely to be discovered in near future [1]. The discovery of MXene started with ceramics known as MAX phases that consist of layered carbides and nitrides. These ceramics produced 3D materials, which, when substituted with Ti_3AlC_2 powder in hydrofluoric acid, selectively removes aluminium. This chemical process (exfoliation) yield 2D Ti_3C_2 nanosheets called MXene, which is similar to graphene with different properties. MXene was first demonstrated in 2011 by transforming the three-dimensional materials Ti_3AlC_2 representing MAX phase into a 2D material [2]. Figure 1 displays the journey of MXenes during the last decade.

The structure of MXenes emerged them to be distinctive with attractive features such as high conductivity, ionic conductivity and mechanical flexibility as compared to other materials. The size, shape and structure of MXenes can be altered, so that to form nanoparticles, nanosheets of single- and multilayers exhibiting large and specific surface areas, making them favourable for enhanced sensing. In addition, MXenes easily form composites with other materials. The structures of MXenes enhance their mechanical flexibility and stretchability making them feasible for wearable sensors (pressure, temperature, biochemical and gas sensors), energy storage and electromagnetic shielding.

MXenes are derived from MAX phases, whose formula is given as

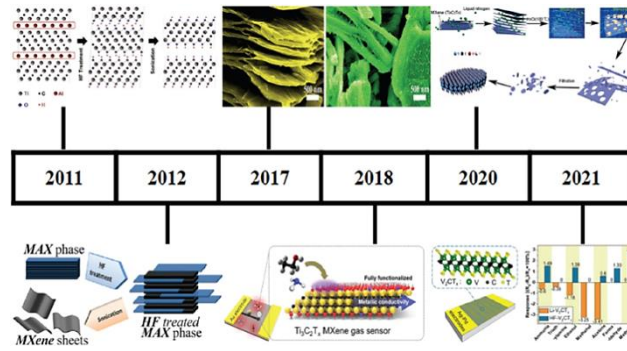


Fig. 1. Journey of MXenes from (2011–2021) by courtesy of Ref. [3].

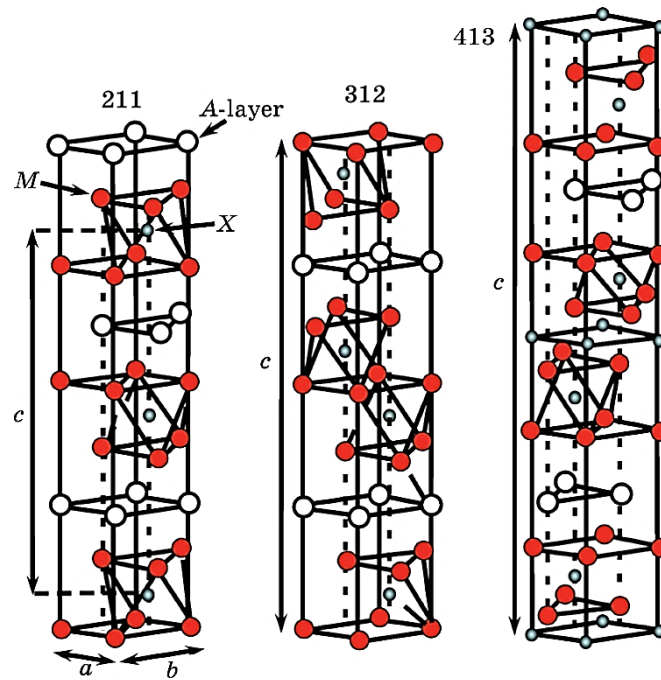


Fig. 2. Crystal structure of MAX phases [5].

$M_{n+1}AX_n$, where $n = 1, \dots, 4$; M is early d -block transition metal; A is main group sp -element (specifically groups 13 and 14); X is N or C atom.

They have edge-sharing structure with distorted XM_6 octahedral loaded by single planar layers of A -group element [4]. Figure 2 displays 3D MAX phase structure.

MXenes can be derived from MAX phases through selective etching of A layers. Synthesis of MXenes effectively controls their mor-

phology, influencing the sensory functions. Different preparation methods of MXenes are reported in Refs. [6, 7]. However, wet etching method is significant in case of sensors [8, 9], where the morphology is altered through varying the quantity of etching solution, time of etching, ultrasonic time [10] and experimental temperature [11, 12]. Using this technique, various compositions of single and multilayered stacks of MXenes are obtained. Apart from various synthesis methods, being used [13–16] wet selective etching is preferred for fabrication of MXenes-based sensors.

2. WEARABLE SENSORS

Wearables are devices embedded into items worn on a body. Information tracking on real time basis is one of the major applications in today's life. They mainly use sensors, which comply with mechanical and sensing capabilities in robotics, monitoring of health and motion detection, *etc.* [18–20]. Based on the complexity of object, flexible devices with accurate electrical output are required during daily movements [21], which might not be achieved with traditional electronic devices. In this regard, many researchers reported various strategies to design microstructured devices instead of external circuit structural design [22].

However, these strategies could not fill the gap between mechanical flexibility and electrical performance leading to develop various wearable applications.

As mentioned, MXenes proved to be favourable as wearable sensors. Figure 3 shows the application of MXenes in various sensors.

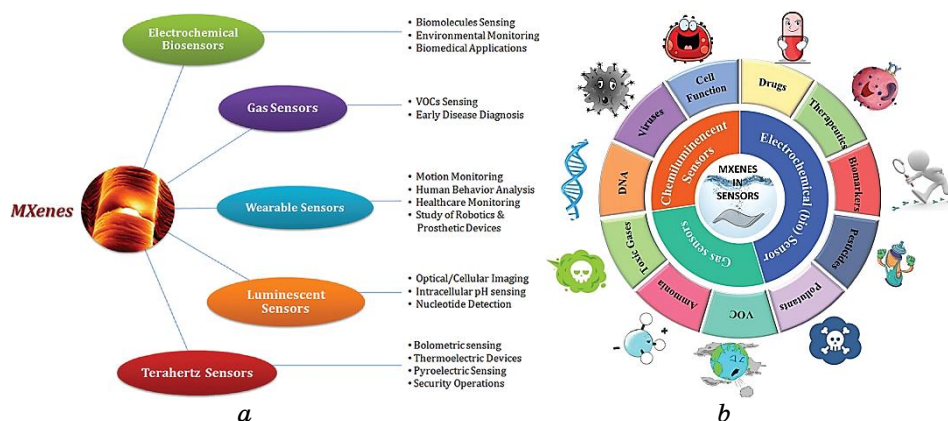


Fig. 3. (a) MXenes-based sensors [17]; (b) MXenes in various sensors including their area of applications [23].

2.1. Physical Sensors

A device capable of sensing physical quantities (pressure, temperature, *etc.*), converting it into a signal that can be analysed by an observer is known as physical sensor. It is evident that different nanostructured materials are used to construct various physical sensors. This include nanowires, nanoparticles, nanoribbons, nanotubes and graphene. However, MXenes prepared by chemical liquid etching are found to be superior as compared to graphene with excellent properties and ease in chemical modification [24]. MXenes are being used in stress sensors for detection of tiny shaped variables. Their accordion-like shaped structure can be used in piezoresistive sensors. As mentioned earlier, enhanced sensor performance, due to mixing with other materials, make MXenes more significant as physical sensors.

2.2. Strain Sensors

A device capable of converting the applied force into variable resistance is known as strain sensor. It can be used to convert force, pressure, tension, weight, *etc.* into a variable resistance and can be measured [25]. Application of external force on the sensor cracks the internal conductive materials, causing the electrical characteristics to change accordingly. These materials are made of closely stacked 2D sheets with van der Waals forces existing between adjacent sheets. On application of an external stress, the sheets get large cracks whose dimensions are proportional to applied stress. Blockage of conductive on application of large force limits the stability and sensing range. To avoid this drawback, different phases of 3D materials with different dimensions are added into 2D materials. This could achieve a sensitivity of 64.6 for 0–30% strain and 772.60 for 40–70% strain. Similarly, silver nanowire combined with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with introduction of dopamine and nickel ions lead to strain sensor [26]. This yielded a sensor with GF 256.1, 433.3, 1160.8, 2209.1, and 8767.4 in strain ranges of 0–15%, 15%–35%, 35%–60%, 60%–77% and 77%–83%, respectively. It is reported that highest sensing range is above fifty percent with sensitivity greater than 200, which exceeds many of the reported strain sensors [27]. It is reported that one-dimensional materials if used to connect MXenes sheets, make the device enhance sensitivity and strain sensing range [28]. In a similar way, composite films with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets derived from $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MAX phase through MXenes and poly [29] reported conductivity up to 2000 S/m. By altering the morphology of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ materials through alteration of etchant, etching time and ultrasonic time, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanoparticles and

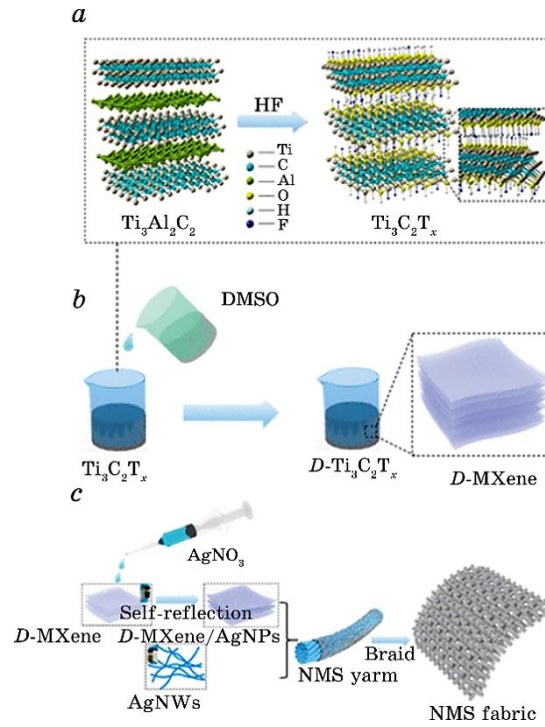


Fig. 4. Experimental process of HF etching [32].

nanosheets increased the synergistic effect. The maximum sensing range of the sensor is more than fifty percent and suitable for the whole body [30]. To obtain the MXenes for strain sensing, combination of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with hydrogels is used and leads to antifreeze, self-healing and high-sensitivity ($\text{GF} = 44.85$) [31].

Apart from that we discussed above, zero dimensional silver nanoparticles were loaded on two-dimensional MXene nanosheets and are compounded with one-dimensional silver nanowires. This method is reported to ensure high GF and continuity at large strain of yarn (200%). Figure 4 represents process, in which aluminium is etched directly by hydrofluoric acid (Fig. 4, a), adding DMSO solution to delaminate MXene nanoblocks into nanosheets (Fig. 4, b) and silver nanoparticles [32].

2.3. Pressure Sensors

A device capable of sensing pressure and converts it into an electric signal proportional to the applied pressure. Various pressure sensors are developed for transient electronic skins, flexible displays, intelli-

gent robotics, real-time sensing performance decreasing electronic waste and environmental impact. However, the real challenge in achieving a high sensitivity and high range of sensing, quick response, durability was intact. Apart from conventional techniques, sensors developed with MXenes are proved to exhibit high GF values. A sensor with GF 180.1–94.8 and 94.8–45.9 in the range of 0.19–0.82 and 0.82–2.13% was reported [33]. This sensor was used to explore human activities like throat swallowing, eye blinking, *etc.* The sensor has a shape of musical instrument accordion when multiple layers of MXenes were used. It is a piezoresistive sensor, in which the applied pressure on the device is converted to by material deformation. In a similar way, high sensitive degradable pressure sensor with low detection limit, broad range, fast response (11 ms), low power consumption and excellent degradability was fabricated. This is used to monitor the health of patients duplicating E-skin in clinical diagnoses, personal healthcare monitoring and artificial skins.

Figure 5 demonstrate the steps involved in fabricating MXene

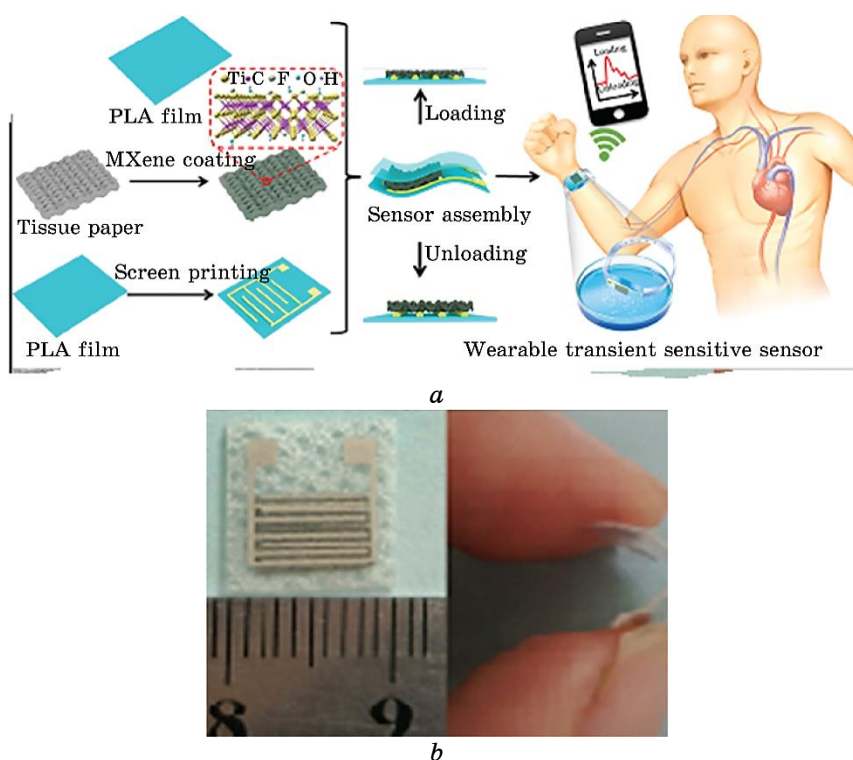


Fig. 5. (a) Steps involved in fabrication of flexible wearable transient pressure sensors with MXene nanosheets [34]; (b) flexible wearable transient pressure sensor [34].

nanosheets into flexible wearable transient pressure sensor (Fig. 5, *a*) and its photograph (Fig. 5, *b*).

Due to fragility of MXenes, they cannot sustain high pressure. This drawback can be overcome by mixing them with high strength materials that support stress on the sensor. MXenes based flexible piezo-resistive sensors are mainly of two types given by aerogel and elastic matrix sensors. Aerogels exhibit high porosity and super elasticity, which signify them for fabrication of flexible piezoresistive sensors. In this context, various pressure sensors with this principle have been reported [35–39].

2.4. Chemical Sensors

These are devices capable for converting the property of a particular analyte into a measurable signal, which is proportional to analyte concentration. It is capable for recognizing the molecule of the analyte through selection by converting the response into an electrical signal. These sensors are capable of measuring and analysing chemical compounds. The property of MXenes being hydrophilic in nature made them significant to be used in wearable sensors. They can adsorb biomolecules and gas molecules by controlling the morphology and surface modification, hence bringing a change in their electrical properties. In MXenes, *M*-layer elements are transition metals that include Ti, Nb, Ta, *etc.*, which are inert to biological organisms. This characteristic of inertness equips compounds of MXenes excellent biocompatibility. It is shown that MXenes can be eliminated from mice through degradation [40].

2.5. Gas Sensors

These are devices, which detect the presence and concentration of hazardous vapours and gases that include explosive gases, VOCs, humidity, *etc.* Gas sensors are essentially required to sense environmental parameters, which is a challenging task in wearable sensors [41]. MXenes has a suitable surface structure for adsorption of different gas molecules, which affects its overall conductivity [42]. MXenes-based composite in sensing of gases such as H₂, O₂, CO₂, CH₄, NH₃, *etc.* was demonstrated [43]. First principles simulation was used to infer that Ti₂C monolayer with O₂ termination was more suitable for NH₃ than other gas molecules. Similarly, reaction between NH₃ and O terminated semiconducting MXenes with different charge states was reported using the same principle [44]. TiC₂T_{*x*} embedded flexible polyimide platforms using solution-casting method lead to high performance sensor for detection of NH₃. Ti₃C₂T_{*x*}–

graphene hybrid fibres made by scalable wet-spinning process exhibited excellent mechanical and high electrical conductivity improved NH_3 sensing significantly [45]. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes films as metallic channels for volatile organic compounds (VOCs) gas sensors were demonstrated with high signal-to-noise ratio [46]. Flexible polyimide substrate with V_2CT_x solution formed a gas sensor with high sensitivity toward non-polar gas [47].

It is reported that literature related to MXenes based gas sensors was limited. Generally, MXenes in combination with certain gas-sensitive materials forming composite material can be used as gas sensors with high performance. These sensors contain vacant spaces in the middle layers of MXenes, which adhere to gas molecules [48].

Table shows the gas sensitivity exhibited by various MXene-based composite materials.

Different types of gas sensors using MXenes were reported such as hydrogen peroxide (H_2O_2) sensor up to a concentration of 0.7 nM with response time of nearly 10 seconds [50]. In a similar way, a Pt/PANI/MXene nanocomposite was used to fabricate H_2O_2 sensor, which demonstrated a magnified current response and low detection of 1.0 μM [51]. Similarly, NH_3 gas was sensed with the help of MXene-based sensors. The reaction between NH_3 and O-terminal MXenes with various charges was studied to know the adsorption of NH_3 molecules on M_2CO_2 with evident electron transfer [52]. In this context, sensors reported for detection of ethanol, acetone along with NH_3 are of importance [53]. Even though merging of MXene materials with other gas-sensitive materials lead to development of

TABLE. Gas sensitivity exhibited by various MXene-based composite materials [49].

Material	Gas	Operating temperature, $^{\circ}\text{C}$	Response time	Gas response, R_g/R_a
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	acetone	RT	NA	0.125/200 ppm
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	acetone	300	4.6 s/20 ppm	11.6/20 ppm
$\text{CuO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene	toluene	250	270 s/50 ppm	11.4/50 ppm
MXene/ SnO_2	NH_3	RT	36 s/50 ppm	40/50 ppm
MXene/ TiO_2	NH_3	RT	60 s/10 ppm	3.1/10 ppm
$\text{Li}-\text{V}_2\text{CT}_x$	NH_3	RT	41 s/50 ppm	3.41/500 ppm
$\text{HF}-\text{V}_2\text{CT}_x$	CH_4	RT	169 s/500 ppm	1.49/500 ppm
$\text{Cl}-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	NH_3	RT	98 s/500 ppm	13.2/500 ppm
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PEI}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	NO_x	RT	27.9 s/30 ppb	N/A
MXene/ Co_3O_4	HCHO	RT	83 s/10 ppm	9.2/10 ppm
$\text{SnO}-\text{SnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	acetone	RT	18 s/100 ppm	12.1/100 ppm
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	NH_3	RT	78 s/50 ppm	6.2/10 ppm

high-performance gas sensors, they are less and limited to NH_3 detection and certain VOC gases.

2.5. Biosensors

These are devices capable of measuring chemical or biological reactions through signal generation proportional to analyte concentration. They measure and characterize organic materials. These sensors include enzyme sensors and DNA analysis systems. Recently, MXenes are proved as strong intracellular pH sensors. pH-sensitive Ti_3C_2 quantum dots were fabricated [54] and used to develop a ratio metric photoluminescence probes that monitor intracellular pH. This can be applied to develop wearable fluorescent nanosensors. Apart from intracellular pH monitoring, MXenes can be used to detect glucose and phenol molecules. A biosensor made from gold and MXenes composite for detection of glucose was reported [55]. The device exhibited good range of glucose detection from 0 to 18 mM. Three-dimensional porous composite of MXenes for non-enzymatic glucose sensor was fabricated and reported in Ref. [56]. Similarly, MXenes/DNA/Pd/Pt material was used for developing sensitive DA sensor [57]. A mediator free biosensor was fabricated through TiO_2 - Ti_3C_2 nanocomposite of accordion shape that disable haemoglobin was developed [58]. A sensing platform was formed by loading TiO_2 nanoparticles on Ti_3C_2 substrate suitable for enzyme immobilization [59]. Studies on electrochemical response of MXenes for detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Hg^{2+} for new platform were proposed to detect heavy metal ions [60]. Apart from detection of heavy metal ions, MXenes nanosheets are capable of removing heavy metals like copper, lithium, sodium, *etc.* [61].

3. CONCLUSION

MXenes and their applications in the field of wearable sensors were reviewed. The ease, with which the morphology of MXenes is controlled, makes them significant in the field of wearable sensors. Their mechanical properties, conductivity and hydrophilicity play key role in their applications. Different sensors with MXenes proved to be exhibiting high sensing performance with good GF values. Reviewing the lead taken by MXenes in the field of sensors, new sensing devices may be fabricated with combination of various materials and MXenes. This combination may improve synergistic effect between various materials and MXenes leading to efficient sensors with more response range and sensitivity. At the same time, it is noteworthy to realize the role of MXenes based sensors in med-

ical detection, wearable devices and electronic skin as many problems persist. Synthesis of MXenes poses toxicity to environment, which need to be addressed. In addition, human body will be affected due to HF etching. In view of this, safety measures need to be considered. As linear induction cannot be realized for high strain in practical MXenes-based sensors, it affects sensors program setting. Hence, the microstructures of MXenes need to be redesigned in improving the linearity of the sensor. Literature shows that MXenes used in biomedical applications are biocompatible but no references of systematic evaluation. Hence, lot of understanding the surface chemistry of MXenes and its synthesis and their applications in wearable sensors is essential. Hence, it is of prime importance to explore ways to improve the role of MXenes for further exploration.

REFERENCES

1. T. L. Tan, H. M. Jin, M. B. Sullivan, B. Anasori, and Y. Gogotsi, *ACS Nano*, **11**, No. 5: 4407 (2017); <http://doi.org/10.1021/acsnano.6b08227>
2. Michael Naguib, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum, *Advanced Materials*, **23**, No. 37: 4248 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
3. Qixun Xia, Yulong Fan, Shiwen Li, Aiguo Zhou, Nanasaheb Shinde, Rajaram S. Mane, *Diamond and Related Materials*, **131**: 109557 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109557>
4. Grayson Deysher, Christopher Eugene Shuck, Kanit Hantanasirisakul, Nathan C. Frey, Alexandre C. Foucher, Kathleen Maleski, Asia Sarycheva, Vivek B. Shenoy, Eric A. Stach, Babak Anasori, and Yury Gogotsi, *ACS Nano*, **14**, No. 1: 204 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07594>
5. Martin Magnuson and Maurizio Mattesini, *Thin Solid Films*, **621**, No. 1: 108 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.005>
6. Rahele Meshkian, Lars-Eke Näslund, Joseph Halim, Jun Lu, Michel W. Barsoum, and Johanna Rosen, *J. Scr. Mater.*, **108**: 147 (2015); <http://doi:10.1016/j.scriptamat.2015.07.003>
7. Faisal Shahzad, Mohamed Alhabeb, Christine B. Hatter, Babak Anasori, Soon Man Hong, Chong Min Koo, and Yury Gogotsi, *Science*, **353**, Iss. 6304: 1137 (2016); <http://doi:10.1126/science.aag2421>
8. Michael Naguib, Vadym N. Mochalin, Michel W. Barsoum, and Yury Gogotsi, *Adv. Mater.*, **26**, No. 7: 992 (2014); <doi:10.1002/adma.201304138>
9. Mohamed Alhabeb, Kathleen Maleski, Babak Anasori, Pavel Lelyukh, Leah Clark, Saleesha Sin, and Yury Gogotsi, *Chem. Mater.*, **29**: 7633 (2017); <doi:10.1021/acs.chemmater.7b02847>
10. Massoud Malaki, Aziz Maleki, and Rajender S. Varma, *J. Mater. Chem.*, **7**, No. 18: 51 (2016); <doi:10.1039/C9TA01850F>
11. Michael Naguib, Olha Mashtalir, Joshua Carle, Volker Presser, Jun Lu, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum, *ACS Nano*, **6**, No. 2: 1322 (2012); <doi:10.1021/nn204153h>

12. Ingemar Persson, Ahmed el Ghazaly, Quanzheng Tao, Joseph Halim, Sankalp Kota, Vanya Darakchieva, Justinas Palisaitis, Michel W. Barsoum, Johanna Rosen, and Per O. Å. Persson, *Small*, **14**, No. 17: 1703676 (2018); doi:10.1002/sml.201703676
13. Z. A. M. Rasid, M. F. Omar, M. F. M. Nazeri, M. A. A. A'ziz, and M. Szota, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **209**, No. 1: 012001 (2017); doi:10.1088/1757-899X/209/1/012001
14. Jin Jia, Tanli Xiong, Lili Zhao, Fulei Wang, Hong Liu, Renzong Hu, Jian Zhou, Weijia Zhou, and Shaowei Chen, *ACS Nano*, **11**, No. 12: 12509 (2017); <http://doi:10.1021/acsnano.7b06607>
15. Xu Xiao, Huimin Yu, Huanyu Jin, Menghao Wu, Yunsheng Fang, Jiyu Sun, Zhimi Hu, Tianqi Li, Jiabin Wu, Liang Huang, Yury Gogotsi, and Jun Zhou, *ACS Nano*, **11**, No. 2: 2180 (2017); doi:10.1021/acsnano.6b08534
16. Zixing Wang, Vidya Kochat, Prafull Pandey, Sanjay Kashyap, Soham Chattopadhyay, Atanu Samanta, Suman Sarkar, Praveena Manimunda, Xiang Zhang, Syed Asif, Abhisek K. Singh, Kamanio Chattopadhyay, Chandra Sekhar Tiwary, and Pulickel M. Ajayan, *Adv. Mater.*, **29**, No. 29: 1700364 (2017); doi:10.1002/adma.201700364
17. Ankita Sinhaa, Dhanjai, Huimin Zhao, Yujin Huang, Xianbo Lu, Jiping Chen, and Rajeev Jain, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **105**: 424 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.021>
18. Jun Chang Yang, Jaewan Mun, Se Young Kwon, Seongjun Park, Zhenan Bao, and Steve Park, *Adv. Mater.*, **31**, No. 48: 1904765 (2019); doi:10.1002/adma.201904765
19. Ning Li, Yue Jiang, Chuanhong Zhou, Yan Xiao, Bo Meng, Ziya Wang, Dazhou Huang, Chenyang Xing, and Zhengchun Peng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, No. 41: 38116 (2019); doi:10.1021/acsaami.9b12168
20. Amay J. Bandodkar, William J. Jeang, Roozbeh Ghaffari, and John A. Rogers, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **12**, No. 1: 1 (2019); doi:10.1146/annurev-anchem-061318-114910
21. Tyler Ray, Jungil Choi, Jonathan Reeder, Stephen P. Lee, Alexander J. Aranyosi, Roozbeh Ghaffari, and John A. Rogers, *Curr. Opin. Biomed. Eng.*, **9**: 47 (2019); doi:10.1016/j.cobme.2019.01.003
22. Sheng Xu, Yihui Zhang, Lin Jia, Kyle E. Mathewson, Kyung-In Jang, Jeonghyun Kim, Haoran Fu, Xian Huang, Pranav Chava, Renhan Wang, Sanat Bhole, Lizhe Wang, Yoon Joo Na, Yue Guan, Matthew Flavin, Zheshen Han, Yonggang Huang, and John A. Rogers, *Science*, **344**, No. 6179: 70 (2014); doi:10.1126/science.1250169
23. Razium Ali Soomro, Sana Jawaid, Qizhen Zhu, Zaheer Abbas, and Bin Xu, *Chinese Chemical Letters*, **31**, No. 4: 922 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.12.005>
24. Babak Anasori, Yu Xie, Majid Beidaghi, Jun Lu, Brian C. Hosler, Lars Hultman, Paul R. C. Kent, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum, *ACS Nano*, **9**, No. 10: 9507 (2015); <http://doi:10.1021/acsnano.5b03591>
25. Zhong Ma, Sheng Li, Huiting Wang, Wen Cheng, Yun Li, Lijia Pan, and Yi Shi, *J. Mater. Chem. B*, **7**, No. 2: 173 (2019); doi:10.1039/C8TB02862A
26. Xinlei Shi, Huike Wang, Xueting Xie, Qingwen Xue, Jingyu Zhang, Siqi Kang, Conghui Wang, Jiajie Liang, and Yongsheng Chen, *ACS Nano*, **13**, No. 1: 649 (2019); doi:10.1021/acsnano.8b07805

27. Yichen Cai, Jie Shen, Gang Ge, Yizhou Zhang, Wanqin Jin, Wei Huang, Jinjun Shao, Jian Yang, and Xiaochen Dong, *ACS Nano*, **12**, No. 1: 56: (2018); doi:10.1021/acs.nano.7b06251
28. Zheng Linga, Chang E. Rena, Meng-Qiang Zhaoa, Jian Yanga, James M. Giammarco, Jieshan Qiuc, Michel W. Barsouma, and Yury Gogotsi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **111**, No. 47: 16676 (2014); doi:10.1073/pnas.1414215111
29. Hyosung An, Touseef Habi, Smit Shah, Huili Gao, Miladin Radovic, Micah J. Green, and Jodie L. Lutkenhaus, *Sci. Adv.*, **4**, No. 3: 4652 (2018); doi:10.1126/sciadv.aag0118
30. Yina Yang, Liangjing Shi, Zherui Cao, Ranran Wang, and Jing Sun, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, No. 14: 1807882 (2019); doi:10.1002/adfm.201807882
31. Hui Liao, Xuelin Guo, Pengbo Wan, and Guihua Yu, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, No. 39: 1904507 (2019); doi:10.1002/adfm.201904507
32. Han Li and Zhaoqun Du, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, No. 49: 45930 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19242>
33. Yanan Ma, Nishuang Liu, Luying Li, Xiaokang Hu, Zhengguang Zou, Jianbo Wang, Shijun Luo, and Yihua Gao, *Nat. Commun.*, **8**, No. 1207 (2017); doi:10.1038/s41467-017-01136-9
34. Ying Guo, Mengjuan Zhong, Zhiwei Fang, Pengbo Wan, and Guihua Yu, *NanoLetters*, **19**, No. 2: 1143 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04514>
35. Hao Zhuo, Yijie Hu, Zehong Chen, Xinwen Peng, Linxiang Liu, Qingsong Luo, Jiwang Yi, Chuanfu Liu, and Linxin Zhong, *J. Mater. Chem. A*, **7**: 8092 (2019); doi:10.1039/C9TA00596J
36. Kang Wang, Zheng Lou, Lili Wang, Lianjia Zhao, Shufang Zhao, Dongyi Wang, Wei Han, Kai Jiang, and Guozhen Shen, *ACS Nano*, **13**, No. 8: 9139 (2019); doi:10.1021/acs.nano.9b03454
37. Xiao-Peng Li, Yue Li, Xiaofeng Li, Dekui Song, Peng Min, Chen Hu, Hao-Bin Zhang, Nikhil Koratkar, and Zhong-Zhen Yu, *J. Coll. Interface Sci.*, **542**: 54 (2019); doi:10.1016/j.jcis.2019.01.123
38. Ying Guo, Mengjuan Zhong, Zhiwei Fang, Pengbo Wan, and Guihua Yu, *Nano Letters*, **19**, No. 2: 1143 (2019); doi:10.1021/acs.nanolett.8b04514
39. Zehong Chen, Yijie Hu, Hao Zhuo, Linxiang Liu, Shuangshuang Jing, Linxin Zhong, Xinwen Peng, and Run-cang Sun, *Chem. Mater.*, **31**, No. 9: 3301 (2019); doi:10.1021/acs.chemmater.9b00259
40. Han Lin, Shanshan Gao, Chen Dai, Yu Chen, and Jianlin Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, No. 45: 16235 (2017); doi:10.1021/jacs.7b07818
41. Zhong Ma, Ping Chen, Wen Cheng, Kun Yan, Lijia Pan, Yi Shi, and Guihua Yu, *Nano Lett.*, **18**, No. 7: 4570 (2018); doi:10.1021/acs.nanolett.8b01825
42. Ruma Ghosh, Arvinder Singh, Sumita Santra, Samit K. Ray, Amreesh Chandra, and Prasanta K. Guha, *Actuat. B Chem.*, **205**: 67 (2014); doi:10.1016/j.snb.2014.08.044
43. Xue-fang Yu, Yanchun Li, Jian-Bo Cheng, Zhen-Bo Liu, Qing-Zhong Li, Wen-Zuo Li, Xin Yang, and Bo Xiao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, No. 24: 13707 (2015); doi:10.1021/acsami.5b03737
44. Bo Xiao, Yan-chun Li, Xue-fang Yu, and Jian-bo Cheng, *Sens. Actuat. B Chem.*, **235**: 103 (2016); doi:10.1016/j.snb.2016.05.062
45. Sang Hoon Lee, Wonsik Eom, Hwansoo Shin, Rohan B. Ambade, Jae Hoon

- Bang, Hyoun Woo Kim, and Tae Hee Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, No. 9: 10434: (2020); doi:10.1021/acsami.9b21765
46. Seon Joon Kim, Hyeong-Jun Koh, Chang E. Ren, Ohmin Kwon, Kathleen Maleski, Soo-Yeon Cho, Babak Anasori, Choong-Ki Kim, Yang-Kyu Choi, Jihan Kim, Yury Gogotsi, and Hee-Tae Jung, *ACS Nano*, **12**, No. 2: 986 (2018); doi:10.1021/acs.nano.7b07460
47. Eunji Lee, Armin Vahid Mohammadi, Young Soo Yoon, Majid Beidaghi, and Dong-Joo Kim, *ACS Sens.*, **4**, No. 6: 1603 (2019); doi:10.1021/acssensors.9b00303
48. Feitian Ran, Tianlin Wang, Siyu Chen, Yuyan Liu, and Lu Shao, *Appl. Surf. Sci.*, **511**: 145627 (2020); <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145627>
49. Qixun Xia, Yulong Fan, Shiwen Li, Aiguo Zhou, Nanasaheb Shinde, Rajaram S. Mane, *Diamond and Related Materials*, **131**: 109557: (2023); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109557>
50. L. Lorencova, T. Bertok, E. Dosekova, A. Holazova, D. Paprckova, A. Vikartovska, V. Sasinkova, J. Filip, P. Kasak, M. Jerigova, D. Velic, Kh. A. Mahmoud, and J. Tkac, *Electrochimica Acta*, **235**: 471 (2017); DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.073
51. S. Neampet, N. Ruecha, J. Qin, W. Wonsawat, O. Chailapakul, and N. Rodthongkum, *Microchim. Acta*, **186**: 752 (2019); <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3845-3>
52. B. Xiao, Y.-C. Li, X.-F. Yu, and J.-B. Cheng, *Sensors Actuators B Chem.*, **235**: 103 (2016); <http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.062>
53. Ankita Sinha, Dhanjai, Huimin Zhao, Yujin Huang, Xianbo Lu, Jiping Chen, and Rajeev Jain, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **105**: 424 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.021>
54. Xu Chen, Xueke Sun, Wen Xu, Gencai Pan, Donglei Zhou, Jinyang Zhu, He Wang, Xue Bai, Biao Dong, and Hongwei Song, *Nanoscale*, **10**: 1111 (2018); doi:10.1039/C7NR06958H
55. R. B. Rakhi, Pranati Nayuk, Chuan Xia, and Husam N. Alshareef, *Sci. Rep.*, **6**: 36422 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep36422>
56. Menghui Lia, Liang Fang, Hua Zhou, Fang Wua, Yi Lu, Haijun Luo, Yuxin Zhang, and Baoshan Hu, *Appl. Surf. Sci.*, **495**: 143554 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143554>
57. Jiushang Zheng, Bin Wang, Ailing Ding, Bo Weng, and Jiucun Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **816**: 189 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.056>
58. Fen Wang, ChenHui Yang, Max Duan, Yi Tang, and JianFeng Zhu, *Biosens. Bioelectron.*, **74**: 1022 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.08.004>
59. Hui Liu, Congyue Duan, Chenhui Yang, Wanqiu Shen, Fen Wang, and Zhenfeng Zhu, *Sens. Actuat. B Chem.*, **218**: 60 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.090>
60. Xiaolei Zhu, Bingchuan Liu, Huijie Houa, Zhenying Huang, Kemal Mohammed, Zeinua, Long Huang, Xiqing Yuan, Dabin Guo, Jingping Hu, and Jiakuan Yang, *Electrochimica Acta*, **248**: 46 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.084>
61. Asif Shahzad, Kashif Rasool, Waheed Miran, Mohsin Nawaz, Jiseon Jang, Khaled A. Mahmoud, and Dae Sung Lee, *ACS Sust. Chem. Eng.*, **5**: 11481 (2017); <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02695>

PACS numbers: 07.07.Df, 68.37.Lp, 68.37.Ps, 77.55.F-, 81.16.-c, 83.80.Mc, 92.60.jk

Capacitive Humidity Sensors Based on Nanocellulose Obtained from Various Non-Wood Raw Materials

Vladyslav Lapshuda, Viktoriia Koval, Valerii Barbash,
Mykhailo Dusheiko, and Olga Yashchenko

*National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremohy Prosp.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Humidity sensors are fabricated on base of nanocellulose (NC) using different initial raw materials (reed stalks or wheat straw) and by means of different extraction methods (TEMPO-oxidation or acid hydrolysis). In addition, nanocomposites from NC with addition of polyvinyl alcohol (PVA) are used to improve the mechanical characteristics of nanocellulose films obtained by hydrolysis method. The static and dynamic characteristics of humidity sensors are measured, and their sensitivity, response, hysteresis, response and recovery times, as well as short- and long-term stability are determined. The influence of initial materials and extraction methods for NC, as well as amount of humidity-sensitive material, on device parameters is established. The dependence of sensor sensitivity on the NC mass is determined. In particular, it is shown that NC sensors made of reed have higher sensitivity, but worse stability and dynamic parameters compared to sensors made of wheat. The maximum value of sensitivity ($0.204 (\%RH)^{-1}$) is observed for sensor based on the NC film obtained of reed by TEMPO-oxidation method. Minimal signal fluctuations (10%) during continuous operation for 1 h are observed for NC sensors obtained of wheat by the hydrolysis technique. Improved response time and recovery time (7 s and 6 s) are available for NC sensors obtained of wheat by the TEMPO-oxidation method. As shown, the NC film mass of 0.3 mg is favourable for all sensors. The effect of test signal frequency is as follows: improving of sensitivity occurs at 100 Hz, and of all other parameters—at 1000 Hz.

Створено сенсори вологості на основі наноцелюлози (НЦ) із використанням різної сировини (стебел очерету чи то соломи пшениці) та різними методами (ТЕМПО-окисненням і кислотною гідролізою). Також було використано НЦ-нанокомпозити з додаванням полівінілового спирту (ПВС) для поліпшення механічних характеристик плівок наноцелюлози, одержаних методом гідролізи. Було виміряно статичні та динамічні характе-

ристики сенсорів вологості та визначено їхні чутливість, відгук, гістерезу, час відгуку та відновлення, а також коротко- та довгочасну стабільність. Встановлено вплив природи сировини та методу синтезу НЦ, а також кількості вологочутливого матеріалу на поверхні сенсора на його параметри. Визначено залежність чутливості сенсорів від маси НЦ. Зокрема, було показано, що сенсори, виготовлені на основі НЦ з очерету, мають вищу чутливість, однак гіршу стабільність і динамічні параметри порівняно з сенсорами, виготовленими на основі НЦ з пшениці. Максимальна чутливість ($0,204 (\% \text{RH})^{-1}$) спостерігається для сенсора на основі плівки НЦ, одержаної з очерету методом ТЕМПО-окиснення. Мінімальні флюктуації сигналу (10%) сенсора під час неперервної роботи упродовж 1 год спостерігалися для сенсорів, одержаних методом гідролізу з пшениці. Поліпшені час відгуку та час відновлення (7 с і 6 с) мають місце для сенсорів на основі НЦ, одержаної з пшениці методом ТЕМПО-окиснення. Показано, що найліпші параметри спостерігаються для сенсорів з масою вологочутливої плівки у 0,3 мг. Вплив частоти тестового сигналу був наступний: поліпшення чутливості має місце на частоті у 100 Гц, а всіх інших параметрів — на 1000 Гц.

Key words: nanocellulose, humidity sensors, biodegradable sensors.

Ключові слова: наноцелюлоза, сенсори вологості, біорозкладні сенсори.

(Received 7 April, 2023; in revised form, 10 April, 2023)

1. INTRODUCTION

The control of the relative humidity (RH) of surrounding environment is needed in many areas of modern human life: agriculture, medicine, food industry, electronics industry, automotive industry and everyday life. For example, it needs to keep the relative humidity at 80–90% for plants' growth in agriculture. The food industry needs to keep a high level of RH in order to avoid of food mass loss during storage. In addition, it is known that RH at 1% is strongly recommended in microelectronic industry for preventing corrosion of terminals. In medicine, the control of RH is used for a few purposes: control of air conditions in the hospitals (department of surgery, incubators for newborns, *etc.*) and sweat or breath monitoring in sport training and diagnose of some illness (sleep apnoea, cardiovascular diseases, asthma, *etc.*). Besides, it is important to keep RH at the level of 50–60% for human well-being [1–5].

There are several types of humidity sensors converting directly relative humidity into an electrical signal: resistive sensors, capacitive sensors, thermal conductometric sensors, and oscillator-based sensors. Other types of sensors include cold mirror and a fibre optic humidity sensor that operate with an optical signal [6–8]. Among them, capacitive-type sensors have huge advantages: low response

and recovery times, small size, possibility of to be integrated into an IC's with a processing part. This type of sensor converts value of RH into a capacitance that can be measured [8].

The popular materials for humidity-sensitive layers in capacitive sensors are nanoporous silica/silica oxide, metal oxides (ZnO, Al₂O₃, BaTiO₃, In₂O₃, *etc.*) [9–12], polymers (PI, PDMS, PVA, *etc.*) [13–16], carbon nanomaterials (nanorods, graphene) [15, 17, 18]. Today, the newest trend in electronics is the use of biodegradable materials (nanocellulose, chitin, *etc.*). Such materials are very promising for both single-use devices and short-life devices, because they do not need to be disposed. Instead of intent recycling, these devices simply rot in the soil and do not pollute the environment.

Nanocellulose (NC) is a natural polymer that can be obtained from wood and non-wood plant raw materials. This material has good humidity absorption characteristics due to its developed surface and the presence of free hydroxyl groups in cellulose molecules [4, 19]. It is possible to obtain nanocellulose by the method of oxidation in a TEMPO solution (TEMPO-oxidation method), or by the method of acid hydrolysis [20, 21]. Currently, NC is made of reed [4, 22, 23], wheat [4], miscanthus [19], kenaf [4] and hemp [24]. However, there is a lack of complete information concerning the influence of different types of raw materials and methods of NC extraction from them, as well as the amount of NC on the sensor surface on the characteristics of humidity sensors.

Therefore, the purpose of this paper is to study the influence of the initial material (reed and wheat) and extraction technique of NC (TEMPO-oxidation and acid hydrolysis), as well as its amount (0.3–3 mg) on sensor characteristics.

2. EXPERIMENTAL PART

Preparation of Nanocellulose. For the transformation of the plant material into nanocellulose, we first obtained cellulose from wheat straw and reed stalks using an environmentally friendly method of organosolv delignification of raw materials, which is carried out at low temperature and in a relatively short time, and then nanocellulose was extracted from it by oxidation and hydrolysis methods. Briefly, the process of nanocellulose obtaining from wheat straw and reed stalks can be represented by such three stages. At the first stage, the chopped stalks of the raw material were delignified for 90 min at a temperature of $97 \pm 2^\circ\text{C}$ in a solution containing glacial acetic acid and 35% hydrogen peroxide in a volume ratio of 7:3, when the ratio of liquid to solid was equal 10:1. At the second stage, alkaline treatment of cellulose was carried out at a temperature $97 \pm 2^\circ\text{C}$ with a 7% NaOH solution at a liquid-to-solid ratio of

12:1 for 90 min. At the third stage, nanocellulose was extracted from the obtained cellulose by hydrolysis or oxidation methods.

The acid hydrolysis of the cellulose was carried out in 43% sulfuric acids at the liquid to solid ratio 10:1, at temperatures of 60°C for 60 min, to obtain a suspension of hydrolysed nanocellulose. Then this suspension rinsed with distilled water three times by means of centrifugation at 4000 rev/min and subsequent dialysis, until it reached pH 7. To form a homogeneous suspension, nanocellulose was treated with ultrasound at 22 kHz for 60 min [20].

To obtain nanocellulose by means of the oxidation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), the prepared cellulose was transferred into a beaker, filled with distilled water, and the obtained aqueous cellulose suspension was mixed with sodium bromide 16 wt.% and TEMPO 1.6 wt.%. To uniformly impregnate cellulose suspension with these reagents, we used sonication in the ultrasound disintegrator UZDN-A (SEMI) at 22 kHz for 5 min. Then a sodium hypochlorite solution was poured into suspension, wherein the pH was controlled within 10–11 by adding solution of sodium hydroxide 0.5 M NaOH. The duration of the TEMPO-oxidation was 24 hours. To stop the TEMPO-oxidation process, we added ethanol C₂H₅OH and 0.5 M HCl to the slurry until the pH reached 7. Then the slurry was centrifuged three times at 3000 rpm for 30 min each, and the ultrasonic treatment of the TEMPO-oxidized nanocellulose suspension was carried out for 10 min [21].

Sensor Fabrication. Sensor fabrication process consists of the following steps (Fig. 1). The first operation was the metal film deposition on sital substrate. The deposition was done using RF sputtering technique with the next parameters: pressure in the chamber $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, operating voltage of 600 V and operating current of 1 A. As a result, two-layered Ti/Ni film of 0.25 µm thick was obtained. The second step was the photolithography process in order to obtain the interdigital electrodes from continuous Ti/Ni film. After that, plate with transducers was cut down into separate samples. Electrical wires to the electrodes were soldered. The last operation was the deposition of a humidity-sensitive film top on the surface of transducers by drop-casting method using NC hydrogel. Then nanocellulose was dried in the thermal chamber at 50°C for 1 hour. This step was repeated several times in order to obtain NC of different thickness. We used 4 kinds of pure nanocellulose and 2 kinds of NC-based composites: nanocellulose, produced from reed and wheat using TEMPO (NC-RT and NC-WT, accordingly) and hydrolysis (NC-RG and NC-WG, accordingly), and mixture of NC and PVA (1:1), obtained by hydrolysis. We used composites because RG and WG NC-films have weak adhesion to the surface and are capable of cracking. PVA was used to improve adhesion and plastic-

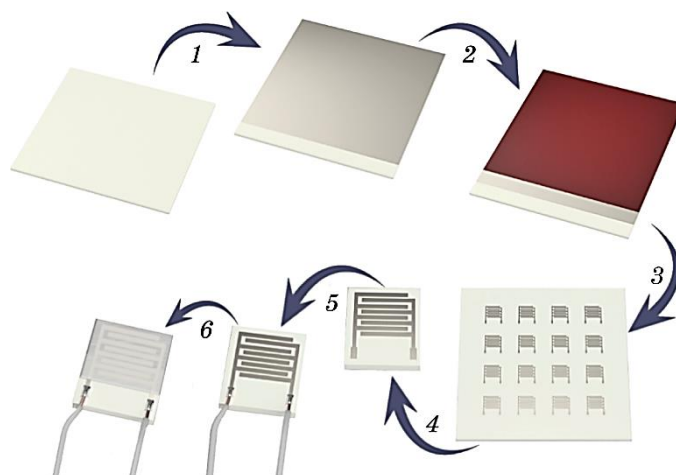


Fig. 1. The manufacturing process of humidity sensors based on nanocellulose: deposition of a Ti/Ni film on sitall substrate (1); coating and drying of photoresist (2); photolithography process (3); cutting the plate into separate sensors (4); soldering wires to sensor electrodes (5); drop-casting of NC sensitive layer (6).

ity of NC films.

Characterization Technique. Hygrostats based on saturated salt solutions were used to measure the characteristics of humidity sensors. According to Raoult's law, a saturated solution of salt will generate a stable relative humidity in the near-surface air. We used the following salts that generated the certain values of RH: LiCl—12%, MgCl_2 —33%, NaBr—60%, NaCl—75%, KCl—85%, H_2O —98%. An EZODO HT-390 thermohygrometer was used to control humidity in hygrostats. The P-5030 RLC meter was used to measure sensor parameters at frequencies of 100 Hz and 1 kHz. Investigation of sensors was done by measuring of static (response, sensitivity, hysteresis) and dynamic characteristics (repeatability, response time and recovery time, short- and long-term stability). In particular, the value of response and sensitivity was determined from the adsorption curve, that is, the dependence of capacitance on the level of RH, when it increases from 12 to 85%. The response was defined as the difference between the maximum and minimum capacitance values in the studied RH range. Since the adsorption curve of sensors has an exponential dependence, the sensitivity was determined as a power of exponent in equation of approximating curve. To study the hysteresis of obtained sensors, the adsorption and desorption curves were measured in one cycle (RH changed from 12 to 98% and from 98 to 12%, respectively). The value of hysteresis was determined due the next equation:

$$H = \pm \frac{\Delta C_{\max}}{C_{\max} - C_{\min}} \cdot 100\%,$$

where $\Delta C_{\max}$ is the maximum difference of capacitance on the adsorption–desorption curves at the same RH, $(C_{\max} - C_{\min})$ is sensor response in the whole range of RH. The repeatability of sensor signals was investigated by 6-times cycling between RH levels of 12 and 60%. The deviation of capacitance values between adjacent cycles was determined. The response time and recovery time were measured during change in relative humidity from 12 to 60% and from 60 to 12%, when the value of the sensor signal reached 90% or 10% of the initial value accordingly. The short-term stability of the sensors was evaluated during their continuous operation for 1 h at constant relative humidity (12 and 60%). The short-term stability is presented as signal fluctuation near the average value. Long-term stability (ageing) was determined after 6–12 months of storage, after that the relative change of device sensitivity was calculated.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Structure and Chemical Composition of NC. To analyse the size of nanocellulose particles obtained by TEMPO-oxidation and acid hydrolysis of organosolv celluloses from reed stalks and wheat straw, we used TEM (Fig. 2) and AFM (Fig. 3).

As can be seen in Fig. 2 and Fig. 3, nanoparticles with a diameter of 5–45 nm (NC–RT), 12–43 nm (NC–RG), 6–13 nm (NC–WT) and 10–30 nm (NC–WG) were obtained.

Sensitivity of NC Humidity Sensors. The principle operation of capacitive humidity sensors is to increase of capacitance when humid-

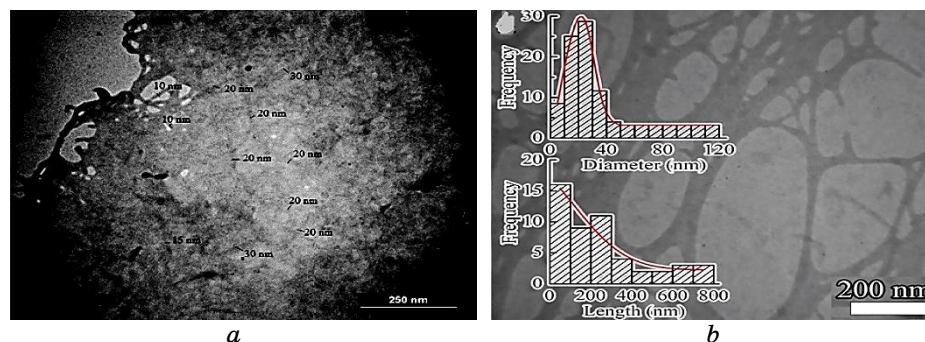


Fig. 2. TEM images of nanocellulose prepared by hydrolysis of organosolv wheat straw cellulose (*a*) and by TEMPO-oxidation of organosolv reed cellulose (*b*).

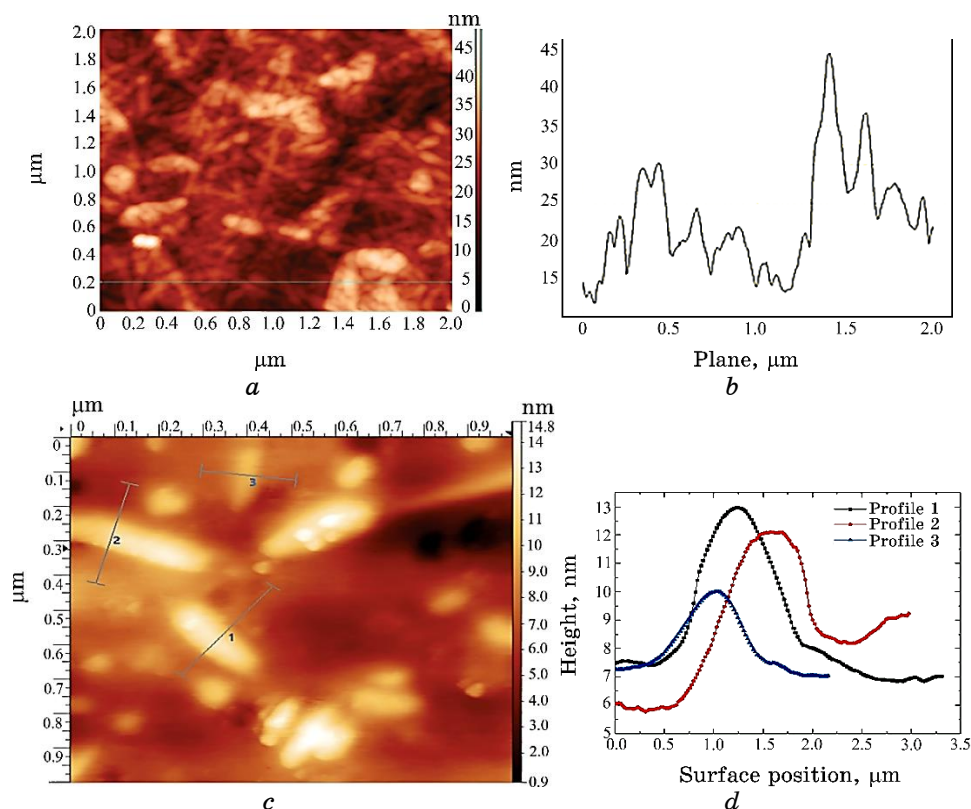


Fig. 3. AFM images of nanocellulose prepared by hydrolysis of organosolv reed cellulose (a) and by TEMPO-oxidation of organosolv wheat straw cellulose (b).

ity increases in the environment. This phenomenon is observed because the dielectric constant of nanocellulose increases due to adsorbed water molecules. It was shown that capacitance of the device increases with increasing of RH exponentially (adsorption curve) (Fig. 4, a). The mechanism of water adsorption is explained by the presence of a large number of free hydroxyl groups in nanocellulose macromolecules. Besides, well-developed surface of NC allows obtaining sensors with a significant response.

Comparison of different NC synthesis methods for the same initial material and mass of NC film (0.3 mg) revealed that sensor sensitivity is higher for TEMPO-oxidation method than for acid hydrolysis one: $0.204 (\% \text{ RH})^{-1}$ vs. $0.190 (\% \text{ RH})^{-1}$ for reed and $0.168 (\% \text{ RH})^{-1}$ vs. $0.134 (\% \text{ RH})^{-1}$ for wheat. In addition, it can be seen from the data in Fig. 4, b, regardless of synthesis method, the sensitivity of NC films obtained from reed is higher than that from wheat. This dependence is

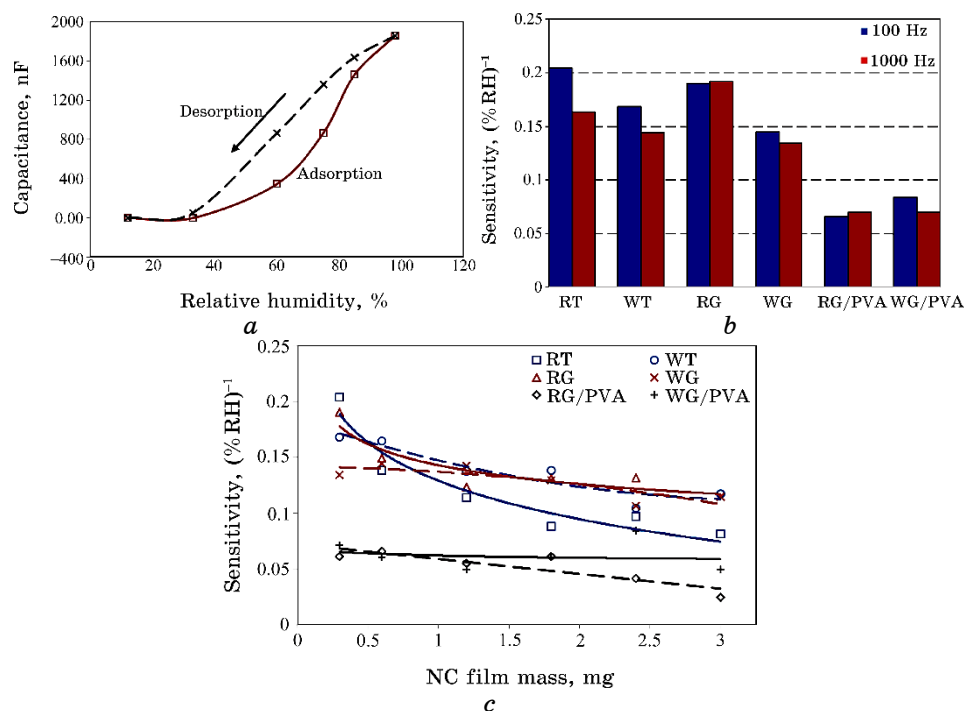


Fig. 4. Adsorption and desorption curves for NC humidity sensor (a), diagram of maximal sensitivity (b) and dependence of sensitivity on NC mass for each NC composition (c).

related to different diameter of nanofibers in obtained nanocellulose. We can see that the diameter of nanofibers obtained from reed is larger compared to nanofibers from wheat for both nanocellulose extraction methods. One can conclude that thicker nanofibers are able to adsorb a larger amount of humidity.

Obtained sensors can be placed according to the decrease of sensitivity in the following sequence: RT–RG–WT–WG, *i.e.*, the most preferable NC suspension for humidity sensors is RT, which provides maximum value of sensitivity. Such sequence can be explained by the different surface structure of nanocellulose nanofibers. NC particles obtained by the TEMPO-oxidation method have carboxyl groups on the surface of cellulose macromolecules (Fig. 5, a), which create fewer spatial complications for the penetration of water molecules to the hydroxyl groups of the 2nd and 3rd carbon atoms in neighbouring pyranose chains, than ester sulphate groups on the surface of nanocellulose obtained by acid hydrolysis (Fig. 5, b).

Ester sulphate groups cover a larger surface area of nanocellulose, reducing the possibility of interaction with water molecules, which de-

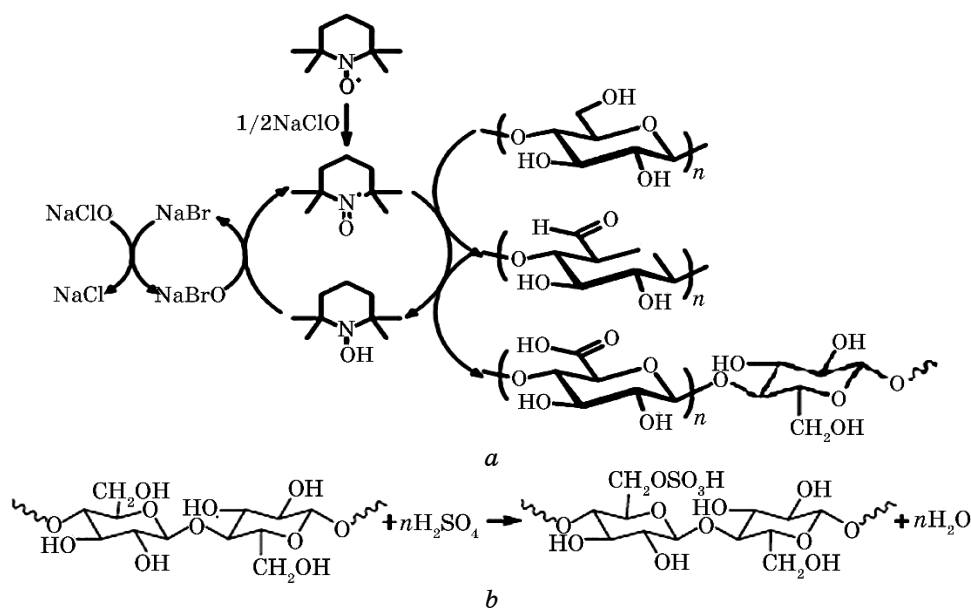


Fig. 5. Mechanism of TEMPO-oxidation (a) and acid hydrolysis (b) methods of nanocellulose obtaining.

teriorates its hydrophilicity. At the same time, the sensitivity of sensors based on PVA/NC composites is significantly lower than that of pure nanocellulose. This behaviour can be explained by the fact that PVA forms smooth films with small specific surface area.

In addition, it was established that sensitivity of humidity sensors decreases with the increase in NC mass on their surface for all types of initial materials and regardless of nanocellulose extraction techniques (Fig. 4, c). This behaviour is because as mass of humidity-sensitive film increases, its thickness increases too (sample area was the same). It is known, the electric field is mainly concentrated between the ends of adjacent electrodes and near of them. With increasing of NC-layer thickness, the adsorbed water is further away from the surface of electrodes and, accordingly, from the action area of electric field. It should be noted that the magnitude of device sensitivity decrease with increasing of NC mass depends on the type of initial NC suspension. For NC from reed this drop is 2 times more than for NC from wheat for both synthesis methods. The same ratio is observed for different NC extraction methods: the drop is more for TEMPO than for hydrolysis technique. Thus, the lowest influence of NC film mass on device sensitivity is observed for NC-WG (14.5%), and the highest one is for NC-RT (60%). A similar dependence is determined for composites: the drop in sensitivity with NC mass growth was much greater for

RG/PVA than for WG/PVA.

One can see that as test signal frequency increases, the device sensitivity decreases for pure cellulose and almost does not change for the composites. The decrease in device sensitivity with an increase of test signal frequency can be explained by the frequency dispersion of dielectric constant of nanocellulose: polarization rate of water molecules is lower than change rate of test signal. Therefore, water molecules do not have enough time to polarize completely, which results in the decrease of dielectric constant for nanocellulose as well as device response.

Hysteresis of NC Humidity Sensors. One can see in Fig. 6, *a* that humidity adsorption and desorption curves forms a hysteresis loop, which is due to different speeds of adsorption and desorption processes. Adsorption is an endothermic process, so it is faster than desorption, which is an exothermic process. The diagram in Fig. 6, *b* shows the average values of device hysteresis for each NC composition for two frequencies of test signal (100 and 1000 Hz). One can see that magnitude of hysteresis is affected by both the initial material and the technique of NC extracting. In particular, NC obtained from wheat provides a lower device hysteresis compared to NC obtained from reed: 22% vs. 32% for TEMPO-oxidation method and 20% vs. 25% for acid hydrolysis method. As for technique of NC extracting, there is a decrease in hysteresis when replacing TEMPO with hydrolysis: from 32% to 25% for reed and from 22% to 20% for wheat. Obtained sensors can be placed according to the decrease of hysteresis in the following sequence: RT–RG–WT–WG. That is, the most preferable NC suspension for humidity sensors is WG, which provides minimal value of hysteresis. The point is that the NC from reed has a larger fibre diameter than the NC from wheat. We can assume that the thinner NC nanofibers desorb a hu-

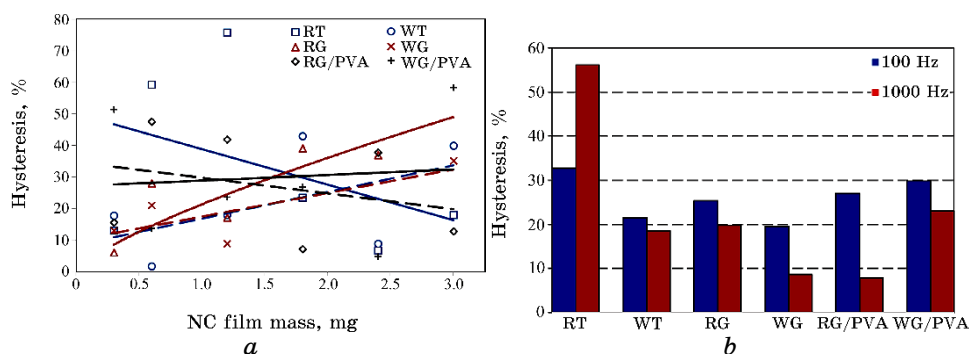


Fig. 6. Dependence of hysteresis on NC mass (*a*) and diagram of average hysteresis for each NC composition (*b*).

midity faster, which results in a smaller hysteresis value. In addition, it was determined that less hydrophilic NC, obtained by the acid hydrolysis technique, has a lower value of hysteresis compared to TEMPO-oxidation method. Adding PVA to NC, we can observe a noticeable increase in device hysteresis, which can be explained by both the effect of PVA itself and the interaction with NC.

Figure 6, *a* shows the dependence of hysteresis on NC film mass: the greater the mass of humidity-sensitive film, the greater the device hysteresis. This can be explained by the fact that desorption lasts longer from a thicker film. The frequency dependence is also clearly visible (Fig. 6, *b*): when the frequency of test signal increases, the hysteresis of obtained sensors decreases. This behaviour can be explained by the fact that certain processes, affecting hysteresis, stop to work due to their slowness at higher frequency.

Cycling of NC Humidity Sensors. The repeatability of sensor parameters was studied with a cyclic change in relative humidity from 12% to 60% and *vice versa*. As can be seen in Fig. 7, *a*, sensor repeatability depends on initial material for the synthesis of NC: nanocellulose obtained from reeds provides worse repeatability than NC from wheat (27% *vs.* 6% for the TEMPO-oxidation method and 24% *vs.* 13% for

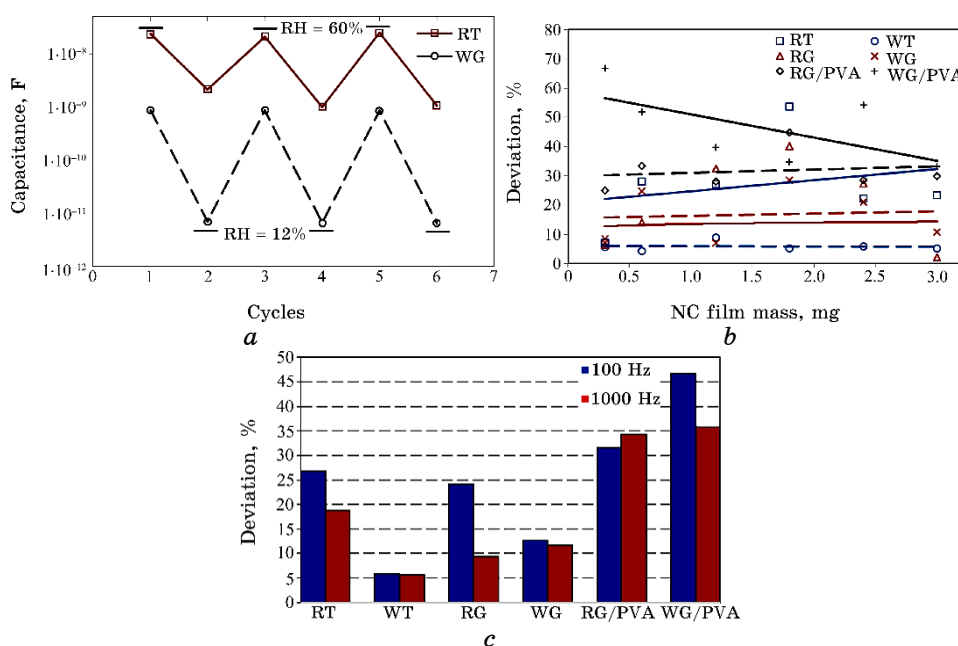


Fig. 7. Response curves for NC humidity sensor under humidity cycling (*a*), dependence of sensor signal deviation on NC mass (*b*) and diagram of average deviation for each NC composition (*c*).

the acid hydrolysis method). The most repeatable measurement results are demonstrated by sensors based on WT (the value of the deviation between cycles is 6%). This behaviour is explained by much smaller thickness of nanofibers in NC–WT compared to NC from reed. The difference in nanofibre thickness can affect the rate of adsorption–desorption processes. NC–PVA composites show an increase in instability compared to pure nanocellulose (31% and 47% for RG/PVA and WG/PVA, respectively).

Figure 7, *b* shows the influence of NC mass on the deviation of sensor signal during the cycling measurements and, namely, for the most NC solutions, including NC/PVA composites, there is no effect of mass on sensor repeatability. Besides, it was determined when the frequency of test signal increases from 100 to 1000 Hz, the value of the deviations decreases for all samples. At the same time, the most influence of signal frequency on the device deviations is observed for sensors based on NC–RT (from 27% to 19%).

Short-Term Stability of NC Humidity Sensors. Figure 8, *a* shows the change in sensor signal during 1 hour of exposure in an environment with the constant humidity (RH of 60%). Based on these

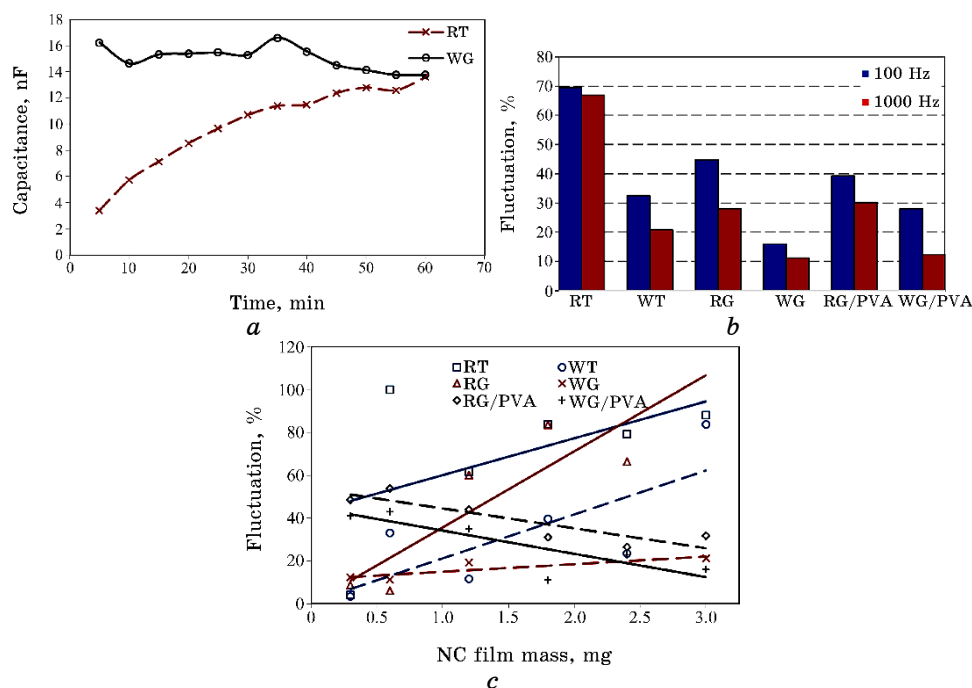


Fig. 8. Short-time stability curves for NC–RT and NC–WG sensors (*a*), diagram of average sensor signal fluctuation for each NC composition (*b*) and dependence of fluctuation on NC mass (*c*).

dependencies, the short-term stability of the devices was evaluated. There are two cases of unstable sensor behaviour: random fluctuations near the equilibrium value (for WG, WT) or a gradual increase of the signal (RT, RG) (Fig. 8, *a*). The observed random fluctuations of the signal can be due to the temporal instability of humidity absorption process by NC film because of its well-developed surface. The gradual increase of the signal means that thermodynamic equilibrium does not have enough time to be fully established. Due to the large diameter of nanofibres, process of adsorption is continued for NC-RT and NC-RG. Small size of WT and WG nanofibres allows the thermodynamic processes to occur faster.

If we compare the NC extracting techniques, we will get an improvement in device stability from 70 to 45% for reed and from 32 to 16% for wheat when comparing the TEMPO and hydrolysis methods. Obtained sensors can be placed according to the increase of short-term stability in the following sequence: RT-RG-WT-WG. That is, the most preferable NC suspension for humidity sensors is WG, which provides minimal value of signal fluctuations. At the same time, the stability of WG/PVA composites is significantly improved, and RG/PVA composites are slightly worsened in comparison with pure NC solutions that need further research. Figure 8, *a* illustrates the influence of NC film mass on signal fluctuations during these measurements. As we can see, all sensors based on pure NC show an increase in instability as the mass of humidity-sensitive film increases, while sensors made of PVA/NC composites, on the contrary, demonstrate an improvement in stability.

From Figure 9, *a* one can evaluate response and recovery speed for obtained sensors: the smaller NC mass, the shorter device response time. The minimum response time for different initial raw materials and NC extracting techniques lies within 7–27 s for pure nanocellulose and 95–280 s for NC-PVA composites. In addition,

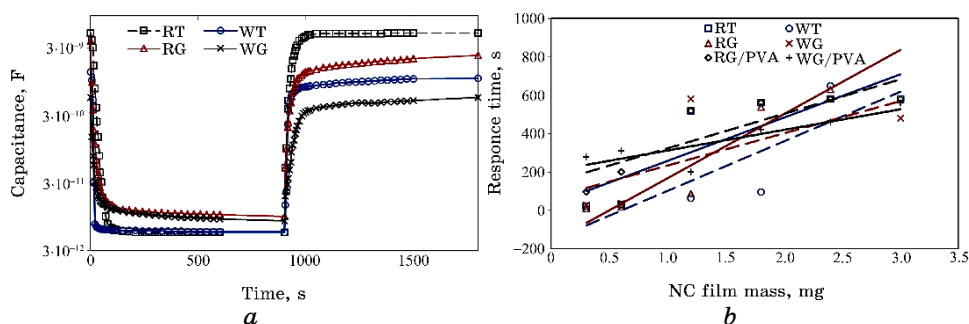


Fig. 9. Response and recovery time characteristics (*a*) and dependence of response time on NC mass for each NC compositions (*b*).

we can observe that the recovery time is less than the response time for all devices: 6–22 s for pure nanocellulose and 22–135 s for NC–PVA composites. As known, the desorption is slower process than the adsorption and, accordingly, the recovery time should be longer. Similar behaviour occurred for capacitive sensors in [19] and perhaps related to the fact that NC expands in volume during adsorption, which forms new adsorption centres and increase of response time. In addition, it was established that the response and recovery times are larger for NC–PVA composites. This behaviour can be explained by the fact that adding of PVA to NC deteriorates pore-like morphology of NC, due to which the diffusion rate of humidity in the depth and out of material slows down.

Long-Term Stability of NC Humidity Sensors. Long-term stability was investigated by measuring the capacitance of obtained sensors with a certain period (2, 6 and 12 months) and fewer than two levels of relative humidity (12 and 60%). It was established that the capacitance of all sensors decreased over time. The value of aging was estimated as the relative change in device signal between the extreme time points of the study. Since different sensors were measured during various periods, the relative change in capacitance over 1 day was calculated. For obtained sensors, the amount of aging varied from 0.23%/day to 1.24%/day. For sensors made of NC–RT and NC–WT this parameter is of 0.25%/day and 0.23%/day, which is several times less compared to the sensors based on NC–RG and NC–WG (0.73%/day and 1.24%/day, respectively). Thus, it is possible to conclude that the higher long-term stability is observed for NC obtained by TEMPO-oxidation method, regardless of initial raw material.

4. CONCLUSION

In this study, humidity sensors were made based on nanocellulose extracted from various initial raw materials (reed and wheat), using different extraction methods (TEMPO-oxidation and acid hydrolysis), with different mass of humidity-sensitive film on sensor surface (from 0.3 mg to 3.0 mg). Sensors based on PVA/NC bionanocomposite in a ratio of 1:1 were also obtained to improve the adhesion and plasticity of NC films extracted by hydrolysis.

It was shown that sensors based on NC made of reed have better response and sensitivity than those from wheat. In addition, the use of TEMPO-oxidation method provides improved sensor sensitivity compared to the acid hydrolysis method. However, short-term stability, reversibility, repeatability are significantly worse for reed compared to wheat. If high sensitivity is needed, it is advisable to use sensors from NC–RT. If it is necessary to ensure better stability

of the sensors, then it is more appropriate to use NC–WG. It was also shown that the best parameters are observed for the sensors with NC mass of 0.3–0.6 mg.

The addition of PVA significantly made better the mechanical characteristics of nanocellulose films extracted by hydrolysis method, but at the same time worsened the device parameters. Therefore, the direction of further research is the synthesis of a PVA-based nanocomposite with a lower PVA content in order to obtain a NC film with improved parameters.

REFERENCES

1. A. Yamamoto, H. Nakamoto, T. Yamaguchi, H. Sakai, M. Kaneko, S. Ohnishi, T. Nishiuma, K. Sawada, Y. Iwata, S. Osawa, K. Ono, and A. Ishikawa, *Respir. Med.*, **190**: 106675 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rmed.2021.106675>
2. H. Tai, S. Wang, Z. Duan, and Y. Jiang, *Sens. Actuators B*, **318**: 128104 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128104>
3. J. Wu, Y. Chen, W. Shen, Y. Wu, and J.-P. Corriou, *Ceram. Int.*, **49**, No. 2: 2204 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.187>
4. V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, and Y. Yakimenko, *Proc. of Symp. '2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)' (Nov. 9–13, 2020)* (Sumy: SumDU), p. 1; <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.930959>
5. H. Niu, W. Yue, Y. Li, F. Yin, S. Gao, C. Zhang, H. Kan, Z. Yao, C. Jiang, and C. Wang, *Sens. Actuators B*, **334**: 129637 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129637>
6. G. M. Patel, V. R. Shah, G. J. Bhatt, and P. T. Deota, *Nanosensors for Smart Manufacturing* (Eds. S. Thomas, T. A. Nguyen, M. Ahmadi, A. Farmani, and G. Yasin) (Kerala, India: Elsevier: 2021), p. 555.
7. J. Fontes, *Sensor Technology: Handbook* (Ed. John S. Wilson) (Burlington, MA, U.S.A.: Elsevier: 2005), p. 271.
8. G. Urban, *Anal. Bioanal. Chem.*, **408**, No. 21: 5667 (2016); <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9637-2>
9. C. K. Chung, C. A. Ku, and Z. E. Wu, *Sens. Actuators B*, **343**: 130156 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130156>
10. S. Das, M. L. Rahman, P. P. Mondal, P. L. Mahapatra, and D. Saha, *Ceram. Int.*, **47**, No. 23: 33515 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.260>
11. F. D. M. Fernandez, M. Bissannagari, and J. Kim, *Ceram. Int.*, **47**, No. 17: 24693 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.191>
12. V. Manikandan, F. Tudorache, I. Petrila, R. S. Mane, V. Kuncser, B. Vasile, D. Morgan, S. Vigneselvan, and A. Mirzaei, *J. Magn. Magn. Mater.*, **474**: 563 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.072>
13. S. Ali, M. A. Jameel, A. Gupta, S. J. Langford, and M. Shafiei, *Synth. Met.*, **275**: 116739 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116739>
14. I. Rahim, M. Shah, A. Khan, J. Luo, A. Zhong, M. Li, R. Ahmed, H. Li, Q. Wei, and Y. Fu, *Sens. Actuators B*, **267**: 42 (2018);

- <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.069>
15. X. Li, W. Feng, X. Zhang, S. Lin, Y. Chen, C. Chen, W. Wang, and Y. Zhang, *Sens. Actuators B*, **321**: 128483 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128483>
 16. H. Zhao, Z. Wang, Y. Li, and M. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **607**: 367 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.214>
 17. R. Guo, W. Tang, C. Shen, and X. Wang, *Comput. Mater. Sci.*, **111**: 289 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.09.032>
 18. A. Kafy, A. Akther, Md. I. R. Shishir, H. C. Kim, Y. Yun, and J. Kim, *Sens. Actuators A*, **247**: 221 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.045>
 19. V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, and S. Malyuta, *Proc. of Symp. '2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)' (October 10–14, 2022)* (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute), p. 208; <https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927092>
 20. V. Barbash and O. Yashchenko, *Novel. Nanomaterials* (Ed. K. Krishnamoorthy) (London, UK: IntechOpen: 2021); <https://doi.org/10.5772/intechopen.94272>
 21. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, A. S. Gondovska, and I. M. Deykun, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 4: 835 (2022); <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01749-z>
 22. V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, and A. Naidonov, *Proc. of Symp. '2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)' (November 9–13, 2020)* (Sumy: SumDU), p. 1; <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568610>
 23. A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko, and O. Yakymenko, *Proc. of Symp. '2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)' (October 10–14, 2022)* (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute), p. 292; <https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927070>
 24. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, O. S. Yakymenko, R. M. Zakharko, and V. D. Myshak, *Cellulose*, **29**, No. 18: 8305 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04773-6>

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 81.05.Lg, 83.80.Mc, 87.64.Ee, 87.64.km, 87.85.Rs

Biosynthesis of Nanocellulose and Study of Its Properties

Shaimaa H. Rabah

*Middle East University College,
Abu Ghraib Road, Baghdad, Iraq*

Nanocellulose is an important material with many applications. This work presents an easy and environmentally friendly way to prepare nanocellulose. The method is based on anaerobic fermentation of agricultural waste. The resulting cellulose has nanoscale with a size of about 18 nm and crystals with a size of 15 nm. Compared to the acid hydrolysis method, this method gave better results. As found, the dimensions and crystallization rate are decreased with increasing fermentation time. 37°C is the optimum temperature for the fermentation preparation process. The yield of nanocellulose is 23% of the amount of cellulose-rich residue added at the beginning of the process.

Наноцелюлоза є важливим матеріалом з багатьма застосуваннями. У даній роботі представлено простий і екологічно чистий спосіб приготування наноцелюлози. Метод заснований на анаеробному бродінні відходів сільського господарства. Одержана целюлоза має наномасштаб величиною близько 18 нм і кристали розміром у 15 нм. У порівнянні з методом кислотної гідролізи цей метод дав ліпші результати. Встановлено, що розміри та швидкість кристалізації зменшуються зі збільшенням часу бродіння. 37°C — оптимальна температура для процесу приготування бродінням. Вихід наноцелюлози становить 23% від кількості багатого целюлозою залишку, доданого на початку процесу.

Key words: nanocellulose, fermentation, XRD, SEM, wheat straw.

Ключові слова: наноцелюлоза, ферментація, рентгенівська дифракція, сканівна електронна мікроскопія, пшенична солома.

(Received 19 April, 2023; in revised form, 3 June, 2023)

1. INTRODUCTION

Cellulose is an important material with many good properties [1]. It is an organic substance of natural origin, which forms the sheaths

of plant cells [2]. Cellulose is found in most plant wastes. It is widely used in many fields such as textiles, medicine and other fields [4, 5]. Nanocellulose is more important than cellulose because it forms a crystalline nanostructure with special properties [6, 7]. Nanocellulose and nanomaterials have many applications in fields such as medicine, pharmacy, agriculture, analytical chemistry and water purification [8–13]. Nanocellulose was synthesized from the acid hydrolysis of cellulosic materials (wastes such as paper, tissues, cotton waste, *etc.*) [14]. Many researchers synthesized nanocellulose by applying concentrated sulphuric acid to cellulose at a temperature (such as 50°C) for several hours [15]. The acid hydrolysis methods are simple for preparation and possibility of use with various starters [16]. However, getting rid of acid after nipping is difficult and time consuming. Traces of the acid remain even after various treatments [17]. Many researchers have developed better methods for preparing nanocellulose, such as hydrolysis using bacteria or enzyme [18]. The developed methods are more efficient in the synthesis of nanocellulose with good properties, but they are more expensive and more complex [19]. Fermentation of organic waste is an efficient way to dispose of organic waste in a safe manner and to benefit from it as much as possible [20]. During anaerobic fermentation, bacteria work to decompose organic matter. Cellulose is hydrolysed dynamically, giving chains that are shorter and shorter until they end in sugar units that bacteria feed on [21]. In this paper, we will try to isolate nanocellulose formed during the anaerobic fermentation process of wheat straw waste, characterize it and adjust its conditions.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Apparatus

H₂SO₄ 98% acid Sigma; IR spectrometer of JASCO model M4100; SEM of TESCAN model MIRA3; x-ray diffraction by Philips model PW1370, Cu (0.154056 nm), step size 0.05 deg.

2.2. Biosynthesis of Nanocellulose

We take the starters (wheat straw) and mix them with a live mixture that contains anaerobic fermentation bacteria and nitrogen-rich substances to help the self-growth of the bacteria and leave the mixture for 30 days to complete the fermentation while maintaining the temperature around 38°C (warning: methane gas is formed during fermentation and is a suffocating and flammable gas; the pres-

sure of the experiment vessel must be relieved under the tug or in an open place every once in a while). The mixture is transferred to a beaker and boiled in order to sterilize it from bacteria and get rid of residual ammonia and dissolved gases. The mixture was filtered with plain filter paper to separate large particles and undissolved residues. The filtrate is concentrated to half and then rested for 24 hours. The clear part is separated and the remaining cellulose is washed several times.

2.3. Chemical Synthesis of Nanocellulose [15]

Nanocellulose crystals were prepared by acid hydrolysis of cotton. 40 g of cotton (cut with scissors into small pieces) and weighed accurately; then, add to it with stirring 400 ml of sulphuric acid 40%, the reaction mixture was stirred at 50°C for 48 hours. The mixture was transferred to a 6-litre Becher, and the cotton residue was washed well several times and excluded, fill the human volume with distilled water and boil the solution for 5 minutes, then leave for the next day and separate the clear liquid by clearing. Repeat washing until the pH value has risen to medium moderate. The resulting mixture was dried at 110°C for 48 hours. The resulting mixture was preserved for later use and study.

3. RESULTS AND DISCUSSION

During this work, a study was conducted on samples of wheat straw as an organic starter for the anaerobic fermentation process. Nanocellulose was prepared, and we obtained nanocellulose with a yield of approximately 17%. The resulting nanocellulose is a dirty white to yellowish powder. Figure 1 shows pictures of different samples



Fig. 1. Pictures of different samples of prepared nanocellulose.

of prepared nanocellulose. Table presents synthesis conditions of the studied nanocellulose.

3.1. FTIR of Nanocellulose

Figure 2 shows FTIR spectra of the synthesized nanocellulose. The broad peaks after 3500 cm^{-1} are due to the OH group in the cellulose structure. In addition, the peaks around 2900 cm^{-1} belong to

TABLE. Properties of the studied nanocellulose and synthesis conditions.

No.	Particles' size nm	Crystal size, nm	Crystallization percentage, %	Synthesis method	Temperature, °C	Time, day	Yield, %
<i>a</i>	350	85.1	63.0%	Hydrolysis H_2SO_4 40%	50	2	58
<i>b</i>	35	23.6	32.0%	Fermentation 4% solid	37	25	15
<i>c</i>	25	18.0	52.5%		37	30	19
<i>d</i>	18	14.7	12.8%		37	40	23
<i>e</i>	110	72.4	33.2%		35	30	11
<i>f</i>	180	110.5	15.8%		40	30	10

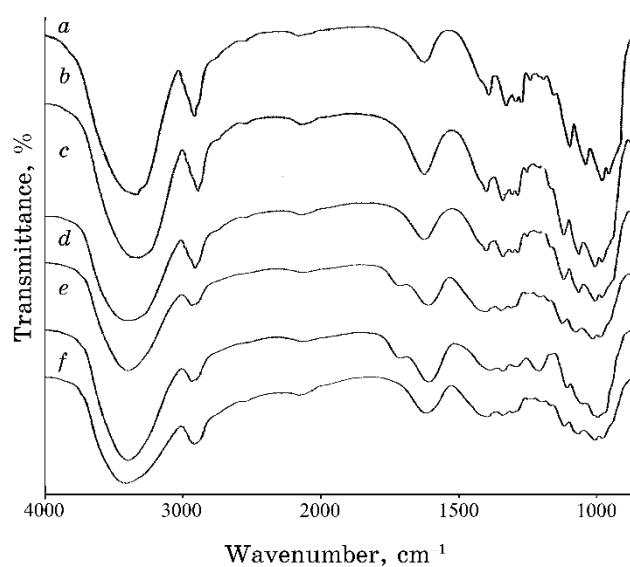


Fig. 2. FTIR spectra of the synthesized nanocellulose.

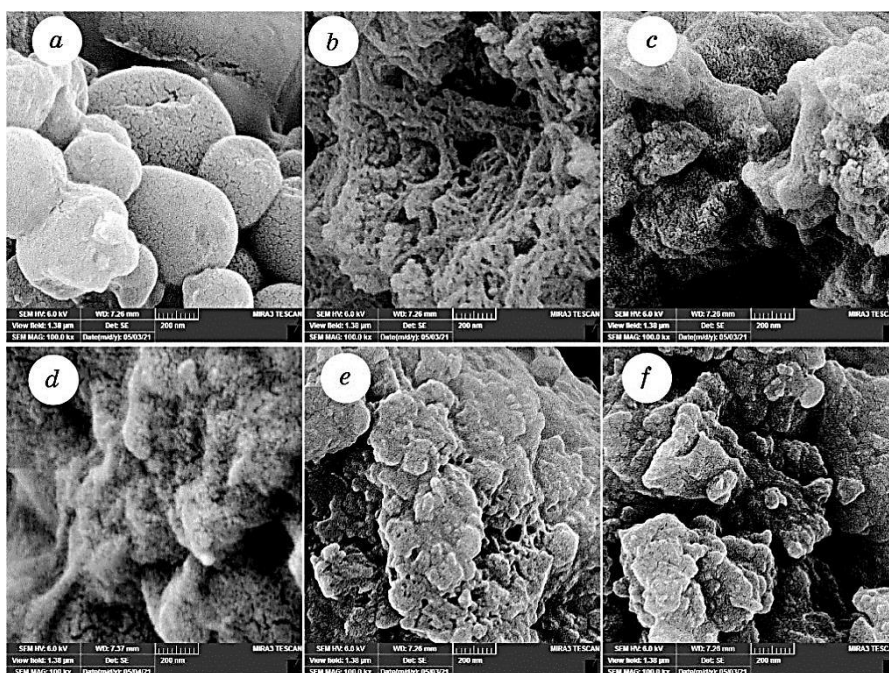


Fig. 3. Nanocellulose prepared by hydrolysis.

the C–H bond. The peak at 1600 cm^{-1} may belong to the C–O bond. The peaks around 1200 cm^{-1} belong to the C–H bonds.

3.2. SEM of Nanocellulose

Morphology of nanocellulose was studied by scanning electron microscopy (SEM). Figure 3 shows SEM image of nanocellulose. Figure 3, *a* shows nanocellulose prepared by hydrolysis with a size of 350 nm and a distinctive crystalline shape. Figure 2, *b, c, d, e, f* shows cellulose prepared by the biological method; all samples are fibres with relatively small dimensions (35, 25, 18, 110, 180 nm, respectively). The method of preparation greatly affects the shape of the sample and the size of its particles. The longer time corresponds to the minutes of smaller size, and the conditions were ideal for bacteria to work at 37°C .

3.3. XRD of Nanocellulose

Figure 4 shows the XRD spectrum of the prepared material. The x-ray diffraction spectrum of the samples is useful in determining the size

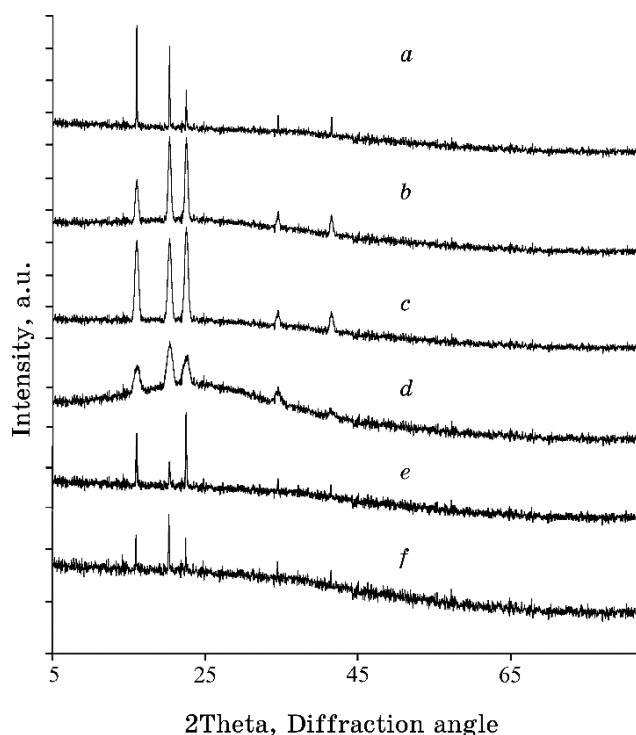


Fig. 4. XRD spectrum of the studied nanocellulose.

of the particles and the percentage of crystallinity. Figure 4 shows the XRD spectrum of the studied nanocellulose. Spectrum (in Fig. 4, *a*) represents the nanocellulose prepared by acid hydrolysis. It is noticed a high crystallinity rate and sharp peaks indicating relatively large crystals, while the samples are prepared by the biological method. Figure 4, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* had less sharp peaks and more noise. Its crystal size is relatively small with a low crystallinity rate. Crystallization percentage and crystal size decrease with increasing fermentation time. This corresponds to a decrease in volume in SEM.

4. CONCLUSIONS

The biopreparation method is an effective method that can produce nanocellulose samples easily and with great efficiency. The fermentation method is a green method that depends on bacteria and does not need chemicals. The fermentation preparation method helps to get rid of some agricultural waste. Nanocellulose prepared by the biological method has a smaller size of up to 50 nanometres with crystals up to 33 nanometres and a low crystallinity rate of less

than 40%. The method can be used for industrial preparation in large quantities, and there is no difficulty in isolating the prepared cellulose.

5. HIGHLIGHTS

A green biosynthesis method of nanocellulose from agricultural waste.

Adjusting the preparation conditions of nanocellulose preparation, the effect of heat and time, and comparing them with acid hydrolysis preparation by a green method.

ACKNOWLEDGEMENTS

We extend our thanks and gratitude to Prof. Salah Al-Kadri for support this work.

REFERENCES

1. B. McGlasson, *TOMATOES*, **1**, Iss. 2: 5800 (2003); doi:10.1016/b0-12-227055-x/01198-6
2. G. Mateus, *Agricultural Residues as Animal Feed*, **3**, Iss. 2: 235 (2018); doi:10.1016/B978-0-444-63990-5.00012-8
3. B. Renby, *Natural Cellulose Fibers and Membranes: Biosynthesis*, **1**, Iss. 2: 1 (2017); doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02268-2
4. D. V. Van and G. M. Theo, *Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Pharmaceutical Industries*, **1**, Iss. 1: 1 (2013); doi:10.5772/55178
5. S. Gopi, P. Balakrishnan, D. Chandradhara, D. Poovathankandy, and S. Thomas, *Materials Today Chemistry*, **13**, Iss. 2: 59 (2019); doi:10.1016/j.mtchem.2019.04.012
6. H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S. Zainudin, and R. M. Sheltami, *Cellulose*, **19**, Iss. 3: 855 (2012); doi:10.1007/s10570-012-9684-6
7. Tiffany Abitbol, Amit Rivkin, Yifeng Cao, Yuval Nevo, Eldho Abraham, Tal Ben-Shalom, Shaul Lapidot, and Oded Shoseyov, *Current Opinion in Biotechnology*, **1**, Iss. 39: 76 (2016); doi:10.1016/j.copbio.2016.01.002
8. A. Balea, M. Monte, N. Merayo, C. Campano, C. Negro, and A. Blanco, *Molecules*, **3**, Iss. 25: 526 (2020); doi:10.3390/molecules25030526
9. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, F. Al-Deri, and I. Al-Ghoraibi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 195 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.195
10. V. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, and D. B. Levin, *Biotechnol. Adv.*, **5**, Iss. 29: 675 (2011); doi:10.1016/j.biotechadv.2011.05.005
11. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, and F. Al-Deri, *Kuwait Journal of Science*, **48**, No. 3: 1 (2021); doi:10.48129/kjs.v48i3.9624
12. M. A. Akhlaghi, R. Bagherpour, and H. Kalhori, *Build. Mater.*, **1**, Iss. 1:

- 241 (2020); doi:11806110.1016/j.conbuildmat.2020.118061
13. A. Al-Hamdan, A. Al-Falah, F. Al-Deri, and M. Al-Kheder, *Polym. Sci. Ser. B*, **63**, No. 3: 191 (2021); doi:10.1134/S1560090421030015
 14. M. Alavi, *E Polymers*, **2**, Iss. 19: 103 (2019); doi:10.1515/epoly-2019-0013
 15. D. Beyene, M. Chae, J. Dai, C. Danumah, F. Tosto, and G. Demesa, *Materials*, **3**, Iss. 11: 1272 (2018); doi:10.3390/ma11081272
 16. C. S. Espinosa, T. Kuhnt, E. J. Foster, and C. Weder, *Biomacromolecules*, **1**, Iss. 14: 1223 (2013); doi:10.1021/bm400219u
 17. M. Cheng, Z. Qin, J. Hu, Q. Liu, T. Wei, and W. Li, *Polym.*, **2**, Iss. 31: 1157 (2020); doi:10.1016/j.carbpol.2019.115701
 18. M. Islam, M. Alam, and M. Zoccola, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, **1**, Iss. 2: 5444 (2013).
 19. D. Beyene, M. Chae, J. Dai, C. Danumah, F. Tosto, and A. Demesa, *Materials*, **2**, Iss. 11: 1272 (2018); doi:10.3390/ma11081272
 20. C. Campano, A. Balea, A. Blanco, and C. Negro, *Cellulose*, **4**, Iss. 23: 57 (2016); doi:10.1007/s10570-015-0802-0
 21. T. Bauchop and D. Mountfort, *Cellulose*, **42**, Iss. 6: 1103 (1981).

PACS numbers: 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.55.N-, 87.64.M-, 87.85.Rs

Preparation of New PMMA/PEG/Si₃N₄ Nanocomposites for Biological Applications

Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim

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

The PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites' films are fabricated by casting method with different ratios of Si₃N₄ nanoparticles (NPs) of 0, 1.6, 3.2, 4.8 and 6.4 wt.% to use for antibacterial defence and γ -radiation shielding. The PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites' films are tested for antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The results show that the PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites have high antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. In addition, the PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites' films are tested for γ -radiation shielding. The results show that the PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites' films have high linear attenuation coefficients for γ -rays.

Плівки нанокompозитів поліметилметакрилат–поліетиленгліколь–Si₃N₄ (ПММА–ПЕГ–Si₃N₄) виготовляються методом лиття з різними співвідношеннями наночастинок Si₃N₄ у 0, 1,6, 3,2, 4,8 і 6,4 мас.% для використання для антибактеріального захисту та захисту від γ -випромінювання. Плівки нанокompозитів ПММА–ПЕГ–Si₃N₄ перевірено на антибактеріальну активність проти золотистого стафілокока та кишкової палички. Результати показують, що нанокompозити ПММА–ПЕГ–Si₃N₄ мають високу антибактеріальну активність проти золотистого стафілокока та кишкової палички. Крім того, плівки нанокompозитів ПММА–ПЕГ–Si₃N₄ проходять випробування на екранування γ -випромінювання. Одержані результати показують, що плівки нанокompозитів ПММА–ПЕГ–Si₃N₄ мають високі коефіцієнти лінійного згасання для γ -променів.

Key words: polymethyl methacrylate, polyethylene glycol, Si₃N₄, nanocomposites, antibacterial defence, radiation shielding.

Ключові слова: поліметилметакрилат, поліетиленгліколь, Si₃N₄, нанокompозити, антибактеріальний захист, радіаційний захист.

(Received 19 March, 2023; in revised form, 2 June, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanocomposites are materials with at least one nanometer of dimension. It demonstrates high-level performance, and composite combinations have unusual properties and uniqueness in design possibilities. They are made up of two or more different composites with varying physical and chemical properties, and they usually have different phases separated by an interface [1].

PMMA (polymethyl methacrylate) is a transparent, rigid thermoplastic polymer that is widely used as a shatterproof substitute for glass. Because of the numerous technical advantages, which it has over other transparent polymers, it is frequently used as a lightweight or shatter-resistant alternative to glass in sheet form. Because of its moderate physical and mechanical properties, ease of processing, and low cost, PMMA is widely used. Non-modified PMMA is brittle, when subjected to a load, particularly an impact force, and is more prone to scratching than conventional inorganic glass, whereas, modified PMMA can achieve high scratch and influence resistance under certain conditions [2]. PMMA has been a popular choice for the preparation of polymer-inorganic composites, and it was chosen as a supporting matrix in this study because of its lightweight, smoothness, flexibility, environmental durability, high clarity, light transmission, milder processing conditions, and biocompatibility [3]. PMMA can withstand temperatures ranging from 70°C to 100°C. Furthermore, it has very good optical properties with a refractive index ranging between 1.3 and 1.7. PMMA is one of the best organic optical materials, and it is widely used as a substitute for inorganic glass due to its high impact strength, lightweight, and shatter resistance [4]. PMMA has numerous applications in manufacturing, and several technologies benefit from its unique combination of excellent optical properties with chemical inertness, good spectroscopic properties, thermal stability, electrical properties, and ease of forming and shaping [5].

Because polyethylene glycol (PEG) has important properties such as excellent water solubility, good protein adsorption resistance, and low toxicity, it is used in a variety of applications, including as a coating material for biotechnical applications, the optical band gaps, refractive indices, and optical dielectric constant imaginary part [6]. PEG is a type of polymer that is highly biocompatible and is widely used in contamination-resistant surfaces, medicine, and antibacterial activities [7].

Silicon nitride Si_3N_4 is a material with excellent mechanical and wear properties, as well as high thermal-shock resistance and ther-

mal conductivity. Silicon nitride-based composites have the potential to be used as an advanced structural material due to their excellent property combinations, such as high mechanical strength and resistance to wear and corrosion, as well as high chemical and thermal stability at normal and elevated temperatures [8]. Si₃N₄ is used in a variety of applications, including passive and active devices, as well as nonlinear optics. Broadband light sources from near-IR to mid-IR wavelengths have also been realized using silicon nitride [9]. Si₃N₄ chemical inertness also makes it useful as a shielding layer for magnetic thin films in disk drives [10].

There are numerous studies on the composites and nanocomposites applications like optical, electronics and optoelectronics applications [11–31], piezoelectric and sensors [32–42]. This work aims to preparation of PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites films to use for antibacterial and gamma-radiation shielding.

2. EXPERIMENTAL PART

The nanocomposites of PMMA–PEG blend as matrix and silicon-nitride (Si₃N₄) nanoparticles as additives were prepared by the casting method with concentration of polymer blend (PMMA 85%, and PEG 15%) were dissolved in 30 ml of chloroform and mixed with a magnetic stirrer. Different concentrations of silicon-nitride nanoparticles 0, 1.6, 3.2, 4.8 and 6.4 wt.% are added to the blend. The samples were examined by optical microscope. The antibacterial activity of the PMMA–PEG/Si₃N₄ nanocomposites is measured using the disc diffusion method. Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Escherichia coli*) organisms were used to perform antibacterial activities. The diameters of the inhibition zones in all samples of PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites were measured. The gamma-ray shielding application was investigated. A gamma-radiation source (Cs-137) was used, samples were placed at 3 cm in front of the radiation source, and attenuation factors were measured using a Geiger meter.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The optical microscopic images of PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites are shown in Fig. 1. At lower concentrations, the Si₃N₄ nanoparticles aggregate as clusters. When the concentrations of nanoparticles are increased, the nanoparticles form a network of paths inside the polymer matrix [43–46].

Figure 2 depicts the antibacterial properties of the PMMA–PEG–Si₃N₄ nanocomposites against gram-positive bacteria (*Staphylococ-*

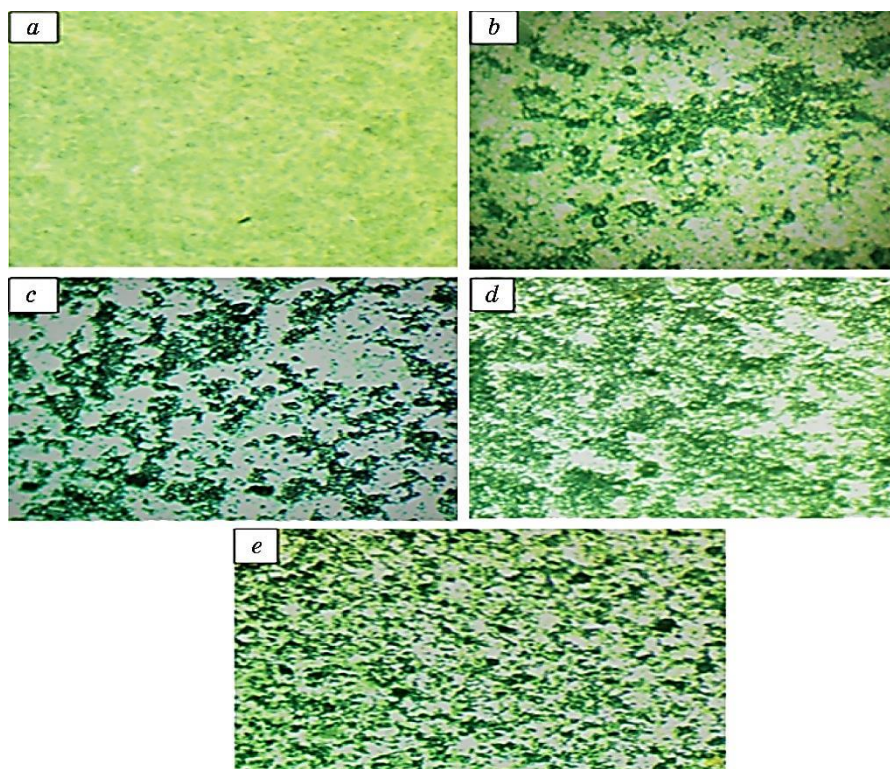


Fig. 1. Microscopic images of PMMA-PEG/Si₃N₄ nanocomposites: (a) for pure PMMA-PEG, (b) 1.6 wt.% Si₃N₄ NPs, (c) 3.2 wt.% Si₃N₄ NPs, (d) 4.8 wt.% Si₃N₄ NPs, (e) 6.4 wt.% Si₃N₄ NPs.

cus aureus). Figure 3 depicts the antibacterial properties of the PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites against gram-negative bacteria (*Escherichia coli*). As shown in these figures, the diameter of the inhibition zone increases as the concentration of Si₃N₄ nanoparticles increases.

The presence of reactive oxygen species (ROS) generated by various nanoparticles may be the cause of nanocomposites' antibacterial activity. The chemical interaction between hydrogen peroxide and membrane proteins, or the chemicals produced in the presence of nanocomposites, and the outer bilayer of bacteria, could be the cause of nanocomposites' antibacterial activity.

The hydrogen peroxide produced enters bacterial cell membranes and kills them. Once the hydrogen peroxide is produced, the nanocomposites continue to interact with dead bacteria, preventing further bacterial action and continuing to produce and release hydrogen peroxide into the medium. The nanoparticles in nanocomposites

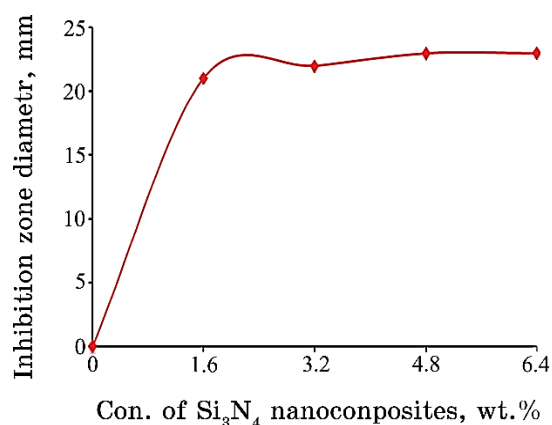


Fig. 2. Antibacterial properties of the PMMA–PEG/Si₃N₄ nanocomposites against gram-positive *Staphylococcus aureus*.

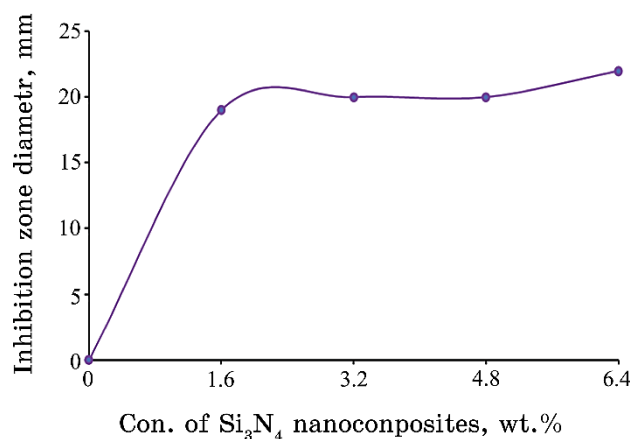


Fig. 3. Antibacterial properties of the PMMA–PEG/Si₃N₄ nanocomposites against gram-negative *Escherichia coli*.

may be negatively charged, creating an electromagnetic attraction between the nanoparticles and the microbes. When the attraction is formed, the microbes oxidize and die. The main mechanism causing the antibacterial properties of nanocomposites caused by nanoparticles could be oxidative stress caused by ROS. ROS includes radicals such as superoxide radicals (O_2^-), hydroxyl radicals ($-OH$), and hydrogen peroxide (H_2O_2); and singlet oxygen ($^1O_2$) may be the cause of protein and DNA damage in bacteria. The current metal oxide could have produced ROS, resulting in the inhibition of most pathogenic bacteria [47–51].

Figure 4 shows the N/N_0 variation with Si₃N₄ nanoparticles in

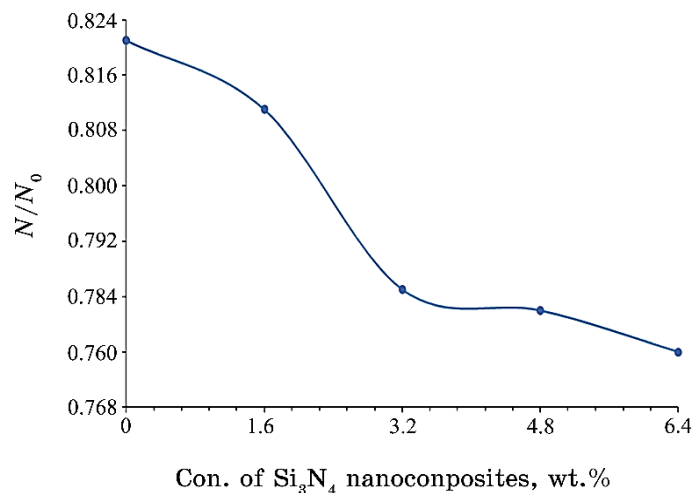


Fig. 4. N/N_0 variation for the PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites with different concentrations of Si₃N₄ nanoparticles.

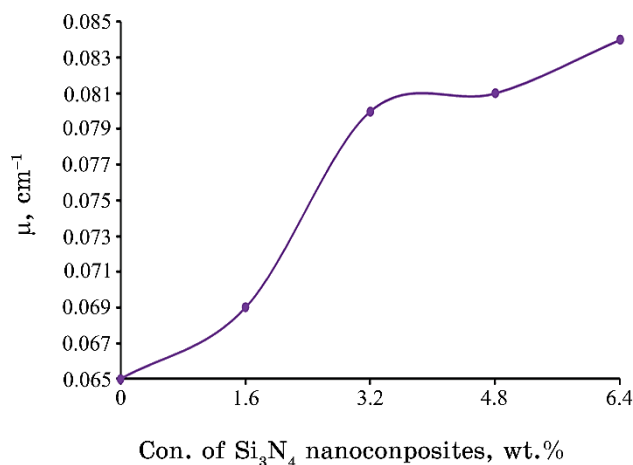


Fig. 5. Variation of gamma attenuation coefficient of PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites with concentration of Si₃N₄ nanoparticles.

various concentrations. The transmission radiation decreases as the attenuation of radioactive radiation increases as the Si₃N₄ nanoparticles increase.

Figure 5 depicts the gamma-radiation attenuation coefficients for the PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites. As the number of nanoparticles increases, the attenuation coefficient increases. This behaviour is because the gamma-radiation is absorbed or reflected by the nanocomposite shielding material [52–57].

4. CONCLUSIONS

In this study, the PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites' films were fabricated to employ for antibacterial defence and gamma-radiation shielding. The PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites' films were tested for antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The results showed that the PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites have high antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. In addition, the PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites' films were tested for gamma-radiation shielding. The results showed that the PMMA-PEG-Si₃N₄ nanocomposites' films have high linear attenuation coefficients for gamma-ray.

REFERENCES

1. M. M. Shameem, S. M. Sasikanth, R. Annamalai, and R. G. Raman, *Materials Today: Proceedings*, **45**: 2536 (2021); doi:10.1016/j.matpr.2020.11.254
2. H. M. Alhusaiki-Alghamdi, *Results Phys.*, **24**: 104125 (2021); doi:10.1016/j.rinp.2021.104125
3. J. Bagawade, *Int. J. Curr. Sci. Res. Rev.*, **4**, No. 4: 246 (2021); doi:10.47191/ijcsrr/V4-i4-01
4. A. M. Alsaad, A. A. Ahmad, I. A. Qattan, A. R. El-Ali, S. A. Al Fawares, and Q. M. Al-Bataineh, *Polymers (Basel)*, **13**: 1 (2021); doi:10.3390/polym13111715
5. N. S. Alghunaim, *Results Phys.*, **5**: 331 (2015); doi:10.1016/j.rinp.2015.11.003
6. Z. K. Heiba, M. Bakr Mohamed, and S. I. Ahmed, *Alexandria Eng. J.*, **61**, No. 5: 3375 (2022); doi:10.1016/j.aej.2021.08.051
7. D. Tekin, D. Birhan, and H. Kiziltas, *Mater. Chem. Phys.*, **251**: 1 (2020); doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123067
8. R. K. Arya and A. Telang, *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, **9**, No. 3: 3366 (2020); doi:10.35940/ijeat.C6032.029320
9. T. Sharma, J. Wang, B. K. Kaushik, Z. Cheng, R. Kumar, Z. Wei, and X. Li, *IEEE Access*, **8**: 195436 (2020); doi:10.1109/ACCESS.2020.3032186
10. V. M. Bermudez and F. K. Perkins, *Appl. Surf. Sci.*, **235**, No. 4: 406 (2004); doi:10.1016/j.apsusc.2004.02.065
11. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0.
12. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533
13. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: 1659 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590
14. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x
15. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593
16. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020);

- <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
17. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
 18. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
 19. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 20. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
 21. 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>
 22. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 23. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639(2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
 24. 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>
 25. 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>
 26. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
 27. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 28. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
 29. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 30. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 31. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
 32. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 883 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883>
 33. A. Hashim and Q. Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 873 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873>
 34. A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 865 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865>
 35. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
 36. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, No. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 37. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).

38. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
39. 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>
40. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
41. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
42. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 893 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893>
43. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
44. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
45. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
46. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
47. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580
48. H. B. Hassan, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 3: 821 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.821>
49. H. B. Hassan, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 3: 815 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.815>
50. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
51. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
52. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
53. B. Abbas and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 131 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
54. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
55. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
56. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
57. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 364 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537

PACS numbers: 81.07.Pr, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.55.N-, 87.64.M-, 87.85.Rs, 89.60.Ec

Synthesis of New Films From SiO_2 – SrTiO_3 -Nanoparticles-Doped Polystyrene for Environmental and Biomedical Applications

Arshad Fadhil Kadhim and Ahmed Hashim

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

The PS/ SiO_2 – SrTiO_3 nanocomposites are prepared by casting method with different concentrations of SiO_2 – SrTiO_3 nanoparticles of 0, 1.6, 3.4, 4.8, 6.4 wt.%. The PS/ SiO_2 – SrTiO_3 nanocomposites are tested for antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The results show that the PS/ SiO_2 – SrTiO_3 nanocomposites have high antibacterial activity. The gamma-ray shielding application of PS/ SiO_2 – SrTiO_3 nanocomposites is also tested. The results indicate that the PS/ SiO_2 – SrTiO_3 nanocomposites have the high attenuation coefficients for gamma-rays. The attenuation coefficients increase with the increase of the SiO_2 – SrTiO_3 nanoparticles' concentration.

Наноккомпозити полістирол/наночастинки SiO_2 – SrTiO_3 (ПС/ SiO_2 – SrTiO_3) одержують методом лиття з різними концентраціями наночастинок SiO_2 – SrTiO_3 : 0, 1,6, 3,4, 4,8, 6,4 мас.%. Наноккомпозити ПС/ SiO_2 – SrTiO_3 перевірено на антибактеріальну активність проти золотистого стафілокока та кишкової палички. Результати показують, що наноккомпозити ПС/ SiO_2 – SrTiO_3 мають високу антибактеріальну активність. Також протестовано застосування наноккомпозитів ПС/ SiO_2 – SrTiO_3 для екранування γ -променів. Одержані результати свідчать про те, що наноккомпозити ПС/ SiO_2 – SrTiO_3 мають високі коефіцієнти згасання для γ -променів. Коефіцієнти згасання зростають зі збільшенням концентрації наночастинок SiO_2 – SrTiO_3 .

Key words: nanocomposites, polystyrene, SiO_2 , SrTiO_3 , antibacterial defence, radiation shielding.

Ключові слова: наноккомпозити, полістирол, SiO_2 , SrTiO_3 , антибактеріальний захист, радіаційний захист.

(Received 19 March, 2023; in revised form, 2 June, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanocomposites are generally more advantageous than conventional composites in many aspects; they have several advantages including improving the physical, electrical, optical, and thermal properties, *etc.* [1].

One of the greatest polymers, polystyrene (PS), finds use in a wide range of products, including packaging, electronics, household appliances, Petri dishes, test tubes, and medical devices like test kit housing. Its properties may be altered in a variety of ways, including physical mixing with other materials and copolymerization. Currently, physical alteration is frequently accomplished by combining several polymers. The styrene component of PS has a variety of characteristics, including solvent resistance, toughening, and flame resistance. Since it is amorphous in form and is being chemically attacked by aromatic and chlorinated hydrocarbons, which present several issues in application areas, its applications are limited. In medicine, test tubes, diagnostic components, and other medical equipment are sterilized using it [2].

PS is valued for its acceptable dimensional stability, acceptable density, adaptability of processing techniques, the potential for food contact for particular grades, *etc.* PS for general use is atactic and incapable of crystallizing. The comparatively high glass-transition temperature (T_g) and high refractive-index value are caused by the presence of phenyl groups (about 1.57 to 1.6). Additionally, the presence of phenyl groups in the polymer structure prevents the chain from rotating, which makes the polymer rigid and brittle. 1.05 g/cm³ is the density of polystyrene [3], which has a density that is greater than both polyethylene and polypropylene. PS lacks an obvious melting point since it is amorphous. This is shown in the material gradually weakening across a large temperature range. The PS T_g ranges from 74°C to 105°C. Heating-sensitive properties include impact strength and elongation at break. PS has fair mechanical characteristics that include modest elongations at break and brittle behaviour at room temperature. Because general-purpose PS is inherently quite transparent, several grades are expressly created for suitable optical applications. Haze can have a concentration as low as 0.65 and light transmission ranges from 80% to 98%. Polystyrene is a weak gas barrier and has poor moisture barrier properties [4].

Due to their chemical and thermal stability, low toxicity, capacity to be functionalized with a variety of chemicals and polymers, biocompatibility, physiological degradability, low cost, *etc.*, silica nanoparticles (SiO₂ NPs) are an appealing material. The scientific biomedical community is paying increasing attention to mesoporous silica NPs for their application in cell imaging, diagnostics, and

drug/gene/protein delivery systems because of their enormous surface area and pores, which allow entrapping of huge numbers of cargo molecules. Nanosilica may also be utilized extensively in many other industries of environmental protection, including batteries, paints, adhesives, cosmetics, glass, steel, chemical fibres, plexiglass, and many more. Rubber and polymers that have silica nanoparticles scattered in them have much better strength, hardness, wear, and ageing resistance [5].

The ferroelectricity of strontium titanate (SrTiO_3) nanoparticles is maintained at low temperatures by quantum functions, making them incipient ferroelectric materials. They are renowned for their capacity to function as resistive high-temperature oxygen sensors and take on a transitional state to non-ferroelectric properties at lower temperatures. From 104 K to 2300 K, strontium titanate is stable without recrystallizing across a large temperature range. A high dielectric constant characterizes SrTiO_3 . These characteristics are explained by their special characteristics, which include high breakdown strength, low leakage current density, low dielectric loss, tunability, and high dielectric constant [6].

Potential uses for SrTiO_3 include environmental clean-up and renewable energy generation. It also functions as a photocatalyst. These photocatalysts create electron/hole (e^-/h^+), when they are activated. With a gap energy of around 3.2 eV, it can absorb UV light [7], has superior corrosion resistance, a stronger flat band potential, and other advantages. SrTiO_3 can be used in oxygen sensors, photocatalysis, organic thin film transistors, dye-sensitized solar cells (DSSCs), and other applications because of its exceptional features [8]. There are several studies on applications of nanocomposites and composites included sensors and piezoelectric [9–19], optical, electronics and optoelectronics applications [20–40].

This work deals with preparation of PS/SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites' films for antibacterial and gamma-ray shielding.

2. MATERIALS AND METHODS

The PS/SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites were prepared by dissolving 1 gm of polystyrene (PS) in 30 ml of chloroform alcohol, and a magnetic stirrer was used to mix the material and obtain a complete dissolution of the solution. Thus, the first sample (pure) was prepared, and then, the SiO_2 and SrTiO_3 nanoparticles were added to polymer with different concentrations, which are of 1.6, 3.2, 4.8 and 6.4 wt.%. The casting method is used to prepare the samples of PS/SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites in the template (Petri dish) and left to dry. The PS/SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites' films were tested by optical microscope. The antibacterial activity was done against of

gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Escherichia coli*) organisms.

Gamma-ray shielding measurements of PS/SiO₂-SrTiO₃ nanocomposites have been carried out to examine gamma-ray attenuation for the samples with various concentrations of SiO₂-SrTiO₃ nanoparticles. The gamma-ray source (Cs-137, 5 μ ci) was placed in front of test samples, which were set up in various concentrations. The nanocomposite sample is placed at a distance of 1 cm from the gamma-ray source, which is located at 3 cm away from the detector. Geiger counter measurements of the transmitted gamma-ray fluxes

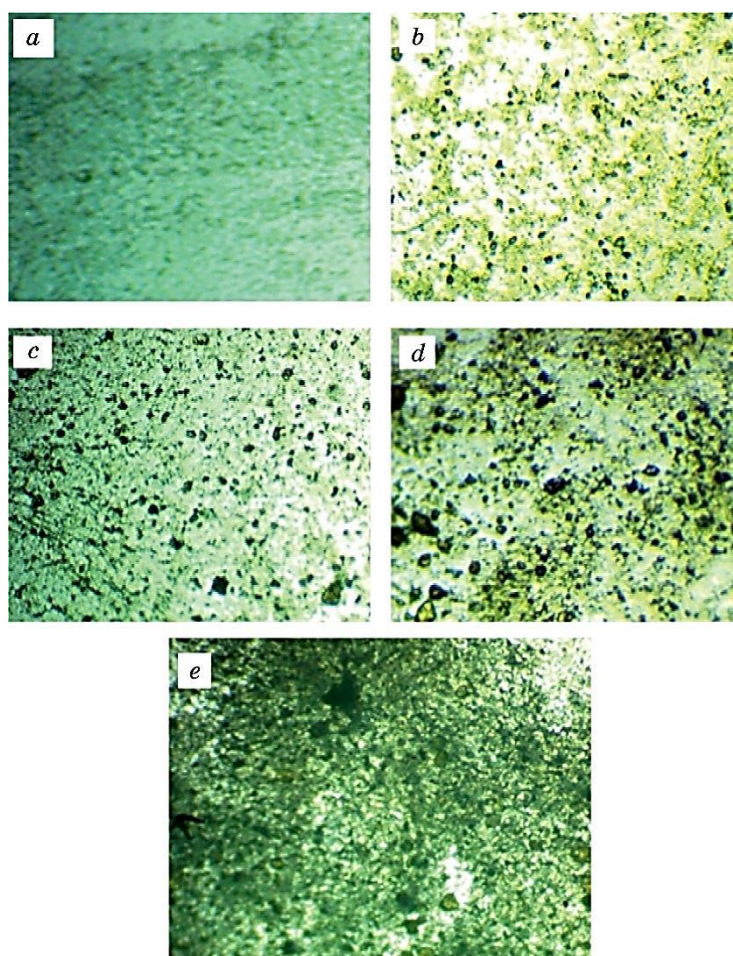


Fig. 1. Microscopy images of PS/SiO₂-SrTiO₃ nanocomposites: (a) for PS, (b) 1.6 wt.% SiO₂-SrTiO₃, (c) 3.2 wt.% SiO₂-SrTiO₃, (d) 4.8 wt.% SiO₂-SrTiO₃, and (e) 6.4 wt.% SiO₂-SrTiO₃.

through the samples were used to calculate the linear attenuation coefficients.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the optical microscopy of PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites. It can be noticed that, at the low concentrations, the SiO_2 - SrTiO_3 NPs form of clusters. With increasing concentrations of NPs, a connected network will form inside the nanocomposites [41–44].

Figures 2, 3 show the antibacterial properties of the PS/ SiO_2 -

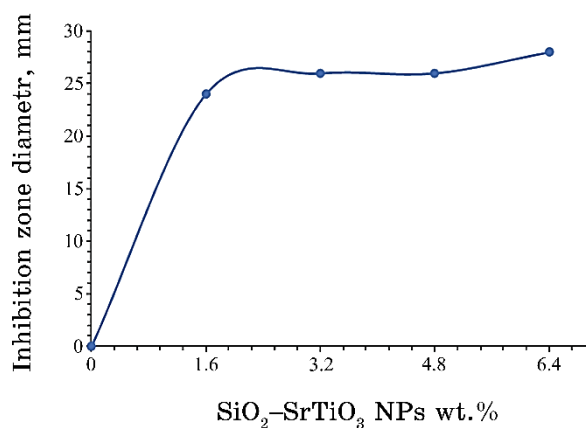


Fig. 2. Antibacterial activity of the PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites against *S. aureus*.

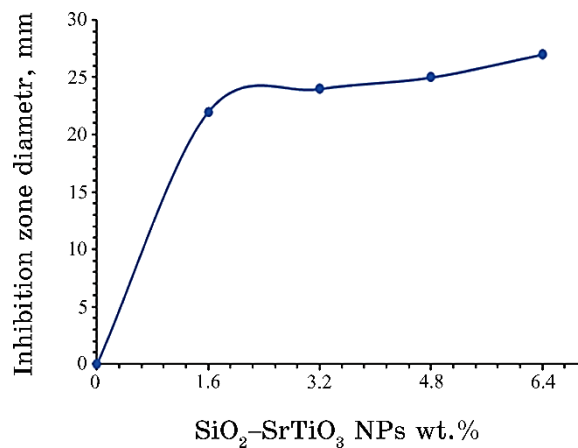


Fig. 3. Antibacterial activity of the PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites against *E. coli*.

SrTiO₃ nanocomposites against gram-positive *Staphylococcus aureus* and gram-negative *Escherichia coli*. As shown in these figures, the inhibition zone diameter increases with the increase in SiO₂-SrTiO₃ nanoparticles' concentrations. The reason for the antibacterial activity of nanocomposites may be due to the presence of reactive oxygen species (ROS) generated by the concentrations of SiO₂ and SrTiO₃ nanoparticles that could damage DNA and proteins in bacteria. The possible mechanism of action is that PS/SiO₂-SrTiO₃ nanocomposites carry positive charges and bacteria have negative charges that create electromagnetic attraction between microbes and nanoparticles of nanocomposites. When the interaction takes place, the microbes oxidize and die instantly [45–49].

Table shows the inhibition-zone diameter of PS/SiO₂-SrTiO₃ nanocomposites against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacteria.

Figure 4 depicts the variation of N/N_0 with concentrations of PS/SiO₂-SrTiO₃ NPs. The attenuation of radiation increases as SiO₂-SrTiO₃ nanoparticles' concentrations rise that is why the transmission radiation drops.

TABLE. Inhibition zone diameter of PS/SiO₂-SrTiO₃ nanocomposites.

Concentrations of NPs, wt. %	<i>Staphylococcus aureus</i> , mm	<i>Escherichia coli</i> , mm
0	0	0
1.6	24	22
3.2	26	24
4.8	26	25
6.4	28	27

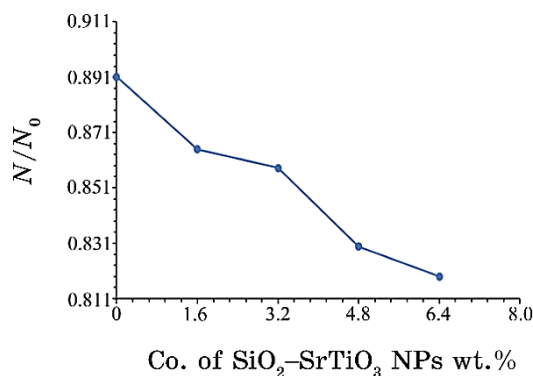


Fig. 4. Variation of N/N_0 for the PS/SiO₂-SrTiO₃ nanocomposites with different concentrations of SiO₂-SrTiO₃ nanoparticles.

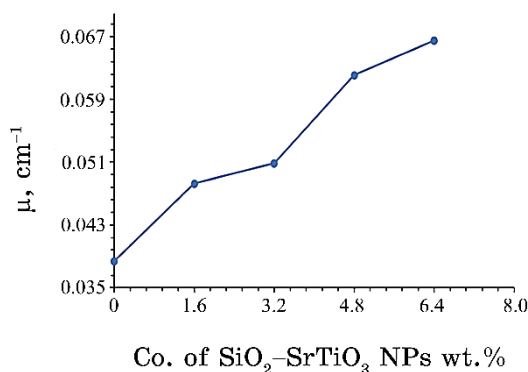


Fig. 5. Variation of attenuation coefficients of gamma-radiation for the PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites with different concentrations of SiO_2 - SrTiO_3 nanoparticles.

The attenuation coefficients of gamma-rays for the PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites are shown in Fig. 5. The attenuation coefficients rise as SiO_2 - SrTiO_3 nanoparticles' concentrations rise because shielding materials used in nanocomposites either reflect or absorb gamma-radiation [50–55].

4. CONCLUSIONS

This work included preparation of PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites' films for antibacterial and gamma-ray shielding applications. The PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites were tested for antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The results showed that the PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites have high antibacterial activity. The gamma-ray shielding application of PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites was also tested. The results indicated that the PS/ SiO_2 - SrTiO_3 nanocomposites have high attenuation coefficients of gamma-rays. The attenuation coefficients increased with the increase of the SiO_2 - SrTiO_3 nanoparticles' concentrations.

REFERENCES

1. A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, *Res. J. Agric. Biol. Sci.*, **14**, No. 1: 8 (2019); doi:10.22587/rjabs.2019.14.1.2
2. K. Kik, B. Bukowska, and P. Sicińska, *Environmental Pollution*, **262**: 114297 (2020); doi:10.1016/j.envpol.2020.114297
3. A. Hashim and Basim Abbas, *Res. J. Agric. Biol. Sci.*, **14**, No. 3: 6 (2019); doi:10.22587/rjabs.2019.14.3.2
4. B. H. Rabee and I. Oreibi, *Bull. Electr. Eng. Informatics*, **7**, No. 4: 538

- (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.924
5. V. Vodnik, Enis S. Džunuzović, and Jasna V. Džunuzović, *Polystyrene Based Nanocomposites* (Nova Science Publishers, Inc.: 2014), pp. 202–206.
 6. N. F. Muhamad and R. A. Maulat Osman, *EPJ Web of Conferences*, **162**: 01052 (2017); doi:10.1051/epjconf/201716201052
 7. Mary O. Olagunju, Xavier Poole, Patricia Blackwelder, Melonie P. Thomas, Beth S. Guiton, Dharmendra Shukla, Joshua L. Cohn, Bapurao Surnar, Shanta Dhar, Elsayed M. Zahran, Leonidas G. Bachas, and Marc R. Knecht, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, No. 5: 4904 (2020); doi:10.1021/acsanm.0c01086
 8. U. K. H. Bangi, V. M. Prakshale, W. Han, H. H. Park, N. M. N. Maldar, and L. P. Deshmukh, *Micro Nano Lett.*, **11**, No. 5: 273 (2016); doi:10.1049/mnl.2015.0531
 9. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
 10. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
 11. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
 12. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
 13. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
 14. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 893 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893>
 15. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 883 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883>
 16. A. Hashim and Q. Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 873 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873>
 17. A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 865 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865>
 18. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
 19. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, No. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 20. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
 21. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 22. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
 23. 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>
 24. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144

25. H. Ahmed, A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
26. 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>
27. 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>
28. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); [doi:10.1007/s00894-020-04479-1](https://doi.org/10.1007/s00894-020-04479-1)
29. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
30. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
31. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
32. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
33. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
34. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
35. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
36. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: 1659 (2019); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590)
37. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **12**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
38. 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)
39. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
40. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
41. N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
42. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
43. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
44. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
45. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
46. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
47. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019);

- <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
48. H. B. Hassan, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 3: 821 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.821>
 49. H. B. Hassan, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 3: 815 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.815>
 50. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
 51. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 364 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
 52. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
 53. B. Abbas and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 131 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
 54. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 2: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
 55. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533

PACS numbers: 81.07.Wx, 83.80.Nb, 89.60.Ec, 91.62.Rt, 91.62.Mn, 91.65.Rg, 92.40.Lg

Зв'язок між наночастинками глинистих мінералів і забрудненням ґрунту: перспективи для екологічної стійкості

О. М. Семерня¹, О. І. Любинський¹, І. В. Федорчук¹,
Н. М. Гордій¹, О. С. Тютюнник¹, В. Г. Слободяник²

¹Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка,
вул. Огієнка, 61,
32302 Кам'янець-Подільський, Україна

²Українська академія друкарства,
вул. Під Голоском, 19,
79000 Львів, Україна

У статті розглядається можливість використання наночастинок глинистих мінералів для поліпшення екологічної стійкості ґрунту та зменшення ризику його забруднення, що є важливим завданням у сучасній науці й екології загалом. Забруднення ґрунту є серйозною проблемою, яка може негативно впливати на здоров'я людей, тварин та екосистем в цілому. У статті розглядається вплив наночастинок на фізико-хімічні властивості ґрунту, зокрема на його здатність утримувати воду та хімічні речовини, які можуть стати джерелом забруднення. Досліджується прогнозована можливість використання наночастинок глинистих мінералів для зменшення ризику забруднення ґрунту токсичними металами й іншими шкідливими речовинами, що може стати ефективним способом поліпшення екологічної стійкості ґрунту. Розробка такої теми уможливорює зрозуміти механізми взаємодії між наночастинками та ґрунтом і розробити нові технології (зокрема як елементи зелених нанотехнологій) для очищення, збереження та захисту ґрунту, зменшення забруднення навколишнього середовища в умовах сьогодення, щоб досягти значного прогресу в зменшенні негативного впливу людської діяльності на природу.

In this article, the possibility of using clay mineral nanoparticles to improve the ecological stability of soil and to reduce the risk of soil pollution is discussed. Soil pollution is a serious problem that can have a negative impact on human and animal health, ecosystems. Research on the use of clay mineral nanoparticles to improve the ecological stability of soil is an important topic in modern science and ecology. In this article, the influence of nanoparticles on the physical and chemical properties of soil, particularly, on its ability to retain water and chemicals, which can be a

source of pollution, is examined. The possibility of using clay mineral nanoparticles to reduce the risk of soil pollution with toxic metals and other harmful substances is also investigated. The prognostic results of the investigation show that the use of clay mineral nanoparticles can be an effective way to improve the ecological stability of soil and reduce its pollution. The results of the study demonstrate that the use of clay mineral nanoparticles can be an effective way to enhance soil ecological stability and reduce contamination, making this topic an essential area of research for addressing environmental challenges. The investigation of this topic can help to understand the mechanisms of interaction between nanoparticles and soil and to develop new technologies for preserving and protecting the environment. This article is important for the scientists-ecologists, as the authors of the article extensively examine the potential use of clay mineral nanoparticles for the preservation and protection of the environment. The prognostic results of research show that the use of clay mineral nanoparticles can be an effective way to improve the ecological stability of soil. The researching this topic can help to understand the mechanisms of interaction between nanoparticles and soil and to develop new technologies for conservation and protection of the environment. This article offers a new perspective on the use of clay mineral nanoparticles for soil and environmental protection that can make significant progress in reducing the negative impact of human activity on nature, can help to identify the most effective ways to use clay mineral nanoparticles for soil remediation and reducing environmental pollution.

Ключові слова: зелені нанотехнології, глинисті мінерали, наночастинки, забруднення ґрунту, токсичні метали, екологічна стійкість.

Key words: green nanotechnologies, clay minerals, nanoparticles, soil pollution, toxic metals, ecological sustainability.

(Отримано 7 квітня 2023 р; після доопрацювання — 10 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

У сучасному світі нанотехнології — швидко розвивана галузь, що має потенціал революціонізувати різні наукові дисципліни, включаючи ґрунтову екологію. Забруднення ґрунту — це серйозна екологічна проблема, що загрожує екологічному балансу нашої планети. Наночастинки глиноземних мінералів завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям проявилися як перспективний інструмент для очищення забруднених ґрунтів.

Метою даного дослідження є вивчення взаємозв'язку між наночастинками глиноземних мінералів і забрудненням ґрунту та дослідження перспектив використання цих наночастинок для екологічної сталості. Конкретно: ми будемо досліджувати механізми взаємодії наночастинок глиноземних мінералів із забруд-

нювачами в ґрунті та чинники, які впливають на їхню ефективність в очищенні. Крім того, ми оцінимо можливі ризики, пов'язані з використанням цих наночастинок для очищення ґрунту, та запропонуємо стратегії для безпечного й ефективного використання їх. Одержані результати дослідження мають значні наслідки для прогнозованої розробки сталих рішень у боротьбі з забрудненням ґрунту, що є важливим кроком до досягнення екологічної стабільності.

Зелені нанотехнології є важливим напрямом досліджень, оскільки вони уможливають зменшити вплив діяльності людей на навколишнє середовище й забезпечити сталий розвиток. Упровадження наночастинок глинистого ґрунту для очищення земель є одним з прикладів застосування зелених нанотехнологій.

Ці технології можуть бути використані для очищення забруднених земель внаслідок хемічної або промислової діяльності. Наночастинок глини взаємодіють з різними забруднювальними речовинами й утворюють з ними комплекси, що можуть бути легко видалені з ґрунту.

Така технологія є ефективною, оскільки забезпечує очищення ґрунту від забруднювальних речовин без використання шкідливих хемікатів. Вона може бути використана для відновлення здоров'я ґрунту та підвищення родючості. Впровадження такої технології може допомогти зменшити вплив людської діяльності на навколишнє середовище та підтримати сталий розвиток.

2. ТЕОРЕТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ

З аналізу літературних джерел [1–13] з'ясовано, що глинистий ґрунт — це тип ґрунту, що містить значну кількість глинистих мінералів, таких як каолінит, смектит та іллїт. Глинисті мінерали мають дуже маленький розмір частинок (зазвичай менше 2 мікрометрів); це означає, що вони мають велику поверхню порівняно для даного об'єму. Ця велика поверхня робить глинисті мінерали високореактивними та здатними взаємодіяти з матеріалами з інших речовин, включаючи наночастинок. Глинистий ґрунт є предметом досліджень багатьох вчених з різних галузей науки, таких як геологія, ґрунтознавство, екологія, біологія та інші. До провідних дослідників глинистого ґрунту відносяться наступні учені:

Ширлі Дж. Гендрікс — американська дослідниця-ґрунтознавець, яка проводила дослідження стосовно збереження ґрунтів і землеустрою в Службі сільськогосподарських досліджень Міністерства сільського господарства США [1];

Ерік Ліштфузе — французький біолог, який проводив дослідження взаємочину глинистих мінералів і бактерій у ґрунті в

Китаї [2];

Жозеф Бове — французький мікробіолог, який вивчав також молекулярні аспекти фізичних і хемічних властивостей глинистого ґрунту [3];

Девід Шімел — американський еколог, який займався біохемічним дослідженням екосистем і взаємочину ґрунту з рослинами та тваринами [4].

За літературними даними [1–13] наночастинки — це частинки, які мають розмір від 1 до 100 нанометрів. Вони широко використовуються в різних застосуваннях, включаючи медицину, електроніку та відновлення довкілля. Відповідні наночастинки можуть взаємодіяти з ґрунтом і впливати на його властивості, включаючи здатність утримувати воду, поживні речовини та забруднення.

Дослідження наночастинок є широким полем науки; тож перелік учених, які займалися цією темою, є достатньо великим. Одними з провідних науковців у дотичній галузі нанотехнологій і дослідження наночастинок можна виділити таких учених:

Пітер Деннінг — американський дослідник в області комп'ютерних і нанотехнологій та безпеки [5];

Стівен Брюк — американський дослідник в галузі нанотехнологій і біофізики [6];

ґабор Горняк — відомий американський науковець у галузі нанотехнологій [7];

Ральф Ріштер — провідний французький дослідник наночастинок і використання їх у біології та медицині [8];

Клаус Саттлер — американський дослідник в галузі нанотехнологій і наноматеріалознавства, автор численних статей і наукових праць [9];

Марк Ратнер — провідний американський учений в галузі нанотехнологій і наноматеріалознавства, молекулярної електроніки [10].

Взаємозв'язок між швидкістю руху води через ґрунт і гідравлічною провідністю ґрунту можна описати за допомогою формули моделю ґрунту, який є загальним для екології ґрунту; на основі аналізу літературних джерел (див., наприклад, [14]):

$$Q = KA \frac{\Delta h}{L}, \quad (1)$$

де Q [м/с] — це швидкість руху води через ґрунт, K [м⁻¹·с⁻¹] — гідравлічна провідність ґрунту, A [м²] — поперечний переріз зразка ґрунту, Δh [м] — різниця рівня води між двома точками в ґрунті, L [м] — довжина зразка ґрунту.

Коли до глинистого ґрунту додають наночастинки, вони можуть взаємодіяти з глинистими мінералами та змінювати властивості ґрунту, включаючи його гідравлічну провідність. Наноча-

стинки можуть заповнювати пори між глиняними частинками, зменшуючи здатність ґрунту утримувати воду та збільшуючи його гідравлічну провідність. Це може впливати на швидкість руху води через ґрунт, як описано формулою моделю ґрунту.

Наночастинки глиноземних мінералів досліджуються широко стосовно потенціалу їх для відновлення забруднених ґрунтів. Одним із механізмів взаємочину між цими наночастинками та забрудненням ґрунту є адсорбція. Адсорбція — це процес, у якому частинки прилипають до поверхні. Наночастинки глиноземних мінералів мають високий показник відношення поверхневої площі до об'єму, що робить їх високоактивними та здатними адсорбувати забруднювачі. Коли ці наночастинки глиноземних мінералів додають до забрудненого ґрунту, вони можуть прив'язатися до забруднювачів і видалити їх з ґрунту. Ефективність цього методу залежить від різних чинників, таких як тип забруднювача, концентрація розчину наночастинок глиноземних мінералів, властивості ґрунту, час контакту між наночастинками та ґрунтом. Експериментальні дослідження учених показали [11], що наночастинки глиноземних мінералів є вельми ефективними для видалення важких металів, таких як оливо, кадмій і мідь, з ґрунту.

Іншим способом взаємочину між наночастинками глиноземних мінералів і забрудненням ґрунтів є хемічні реакції. Наночастинки глиноземних мінералів можуть реагувати з певними забрудненнями, такими як органічні забруднювачі, шляхом реакцій окиснення або відновлення, перетворюючи їх на менш шкідливі сполуки. Використання наночастинок глиноземних мінералів для відновлення ґрунтів зараз ще активно досліджуються й оптимізуються. Хоча потенційні переваги цього методу є багатообіцяльними, необхідними є подальші дослідження, щоб повністю зрозуміти ефективність і потенційні ризики, пов'язані з використанням цих наночастинок у рекультивації ґрунту.

Формула взаємозв'язку між наночастинками глиноземного ґрунту та рівнем його забруднення може мати різні варіації в залежності від конкретного контексту дослідження й використовуваних параметрів. Та основною формулою, яку можна використовувати для опису цього взаємозв'язку (див., наприклад, [14]), є

$$C = \left(\frac{N}{L} + \frac{M}{V} \right) R, \quad (2)$$

де C [кг/м³] — концентрація забруднювальної речовини в ґрунті, N [кг/м²] — кількість забруднювальної речовини, що потрапила в ґрунт, L [м] — довжина зразка ґрунту, M [кг] — маса ґрунту, в якому знаходиться забруднення, V [м³] — об'єм ґрунту, в якому знаходиться забруднення, R — коефіцієнт взаємочину між наночастинками глинозему та забруднювальною речовиною (безрозмі-

рна величина). Ця формула відображає залежність концентрації забруднювальної речовини в ґрунті від кількості забруднення, що потрапило у ґрунт, маси й об'єму ґрунту, а також коефіцієнта взаємочину між наночастинками глинозему та забруднювальною речовиною. Останній коефіцієнт може бути визначений експериментально та залежить від фізико-хімічних властивостей наночастинок і забруднювальної речовини.

Приклади застосування формули (2):

- для оцінки масштабів забруднення ґрунту в конкретному регіоні за даними про кількість забруднювальної речовини, що потрапила в ґрунт, і масу ґрунту, в який потрапило забруднення;
- для розробки ефективних методів очищення ґрунту від забруднення на основі даних про коефіцієнт взаємочину між наночастинками глинозему та забруднювальною речовиною;
- для проведення порівняльної аналізи забруднення ґрунту різними речовинами на основі даних про коефіцієнти взаємочину між наночастинками глинозему та кожною з речовин.

Наночастинки глинистих мінералів можуть бути використані для зменшення ризику забруднення ґрунту токсичними металами й іншими шкідливими речовинами шляхом адсорбції цих речовин на поверхні глинистих частинок. Глинисті мінерали мають велику поверхню для заданого свого об'єму, що забезпечує високу ефективність адсорбції.

Подільські глиноземи є одним з прикладів глинистих мінералів, які можуть бути використані для зменшення забруднення ґрунту. Ці глиноземи містять значну кількість оксидів Алюмінію та Силіцію, які є ефективними адсорбентами для багатьох токсичних металів та інших шкідливих речовин. Наприклад, наші дослідження показали, що подільські глиноземи можуть бути використані для зменшення концентрації кадмію, оліва та інших токсичних металів у ґрунті. Ці глиноземи можуть бути додані до забрудненого ґрунту в якості адсорбенту, що дасть змогу зменшити ризик токсичних ефектів на рослини та тварини, які ростуть на цьому ґрунті.

Прикладом використання наночастинок глинистих мінералів для зменшення ризику забруднення ґрунту є використання монтморилоніту, який є одним з найбільш поширених глинистих мінералів на Землі. Монтморилоніт може бути використаний для зменшення концентрації токсичних металів, наприклад кадмію, міді й оліва, в ґрунті. Для цього монтморилоніт може бути доданий до ґрунту як адсорбент, що забезпечує взаємодію з токсичними металами й іншими шкідливими речовинами та зменшує їхню концентрацію.

Одним з таких прикладів було дослідження, проведене в Китаї [12], де використовували монтморилоніт для зменшення забруд-

нення ґрунту токсичними металами, що походили від виробництва олива. Результати показали, що додавання монтморилоніту до ґрунту понизило концентрацію олива.

Отже, за аналізою відповідних літературних джерел [1–14], методика зменшення забруднення ґрунту за допомогою наночастинок глинистих мінералів і оцінки ризиків буде така:

1. визначення типу ґрунту та його забруднення: перед застосуванням наночастинок глинистих мінералів для зменшення забруднення ґрунту треба визначити тип ґрунту та види забруднень;
2. вибір наночастинок глинистих мінералів: вибір таких наночастинок залежить від типу ґрунту та видів забруднень; наночастинок глини можуть бути використані для зменшення присутності важких металів, пестицидів та інших забруднювачів;
3. підготовка наночастинок глинистих мінералів: наночастинок глини попередньо піддаються обробленню, щоб вони стали більш ефективними у зменшенні забруднення ґрунту; це оброблення може включати мелювання, сушіння, просіювання й інші технології;
4. нанесення наночастинок на ґрунт: після підготовки наночастинок їх можна наносити на забруднений ґрунт за допомогою різних методів, таких як розпорошення, розсипання або внесення (втілення) до ґрунту;
5. моніторинг і оцінка результатів: після нанесення наночастинок глинистих мінералів на ґрунт треба періодично проводити оцінку ризиків і моніторинг, щоб визначити ефективність методу та внести корективи до процесу, якщо це потрібно; моніторинг може включати в себе аналіз ґрунту на забруднення, визначення показників якості води й інші дослідження.

3. ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ

Наночастинок глинистих мінералів — за своїм визначенням, це дуже маленькі частинки глини, розмір яких зазвичай менше 100 нанометрів. Наночастинок глини можуть мати різну форму та склад, але загалом вони складаються з мінералів, таких як каолінит, монтморилоніт, ілліт, хлорит та ін. Наприклад, оглядаючи літературні джерела, визначили, що:

1. монтморилоніт — це глинистий мінерал, що використовується в косметичі, фармації та харчовій промисловості, наприклад, як загусник, стабілізатор і засіб зволоження;
2. каолінит — це білий глинистий мінерал, що використовується в керамічній і паперовій промисловостях, косметичі, фармації;
3. хлорит — це зелений глинистий мінерал, що використовується в бурінні свердловин, та може бути використаний і в косметичі;
4. ілліт — це глинистий мінерал, що містить багато кремнію,

алюмінію й інших мінералів і використовується в бурінні свердловин.

Аналізуючи карти ґрунтів України з сайту [13], можна визначити кілька параметрів, таких як тип ґрунту, його родючість, глибина ґрунту та інші.

За даними карти найбільша область з глиновмісними землями розташована на півночі України та включає у себе території Чернігівської (рис. 1), Сумської (рис. 2) та Полтавської (рис. 3) обла-

ЧЕРНІГІВСЬКА ОБЛАСТЬ

☒ Всі ґрунти

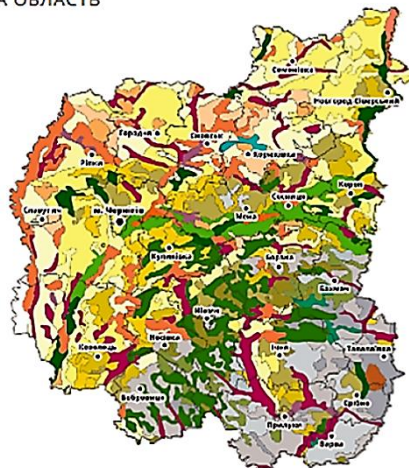


Рис. 1. Ґрунти Чернігівської області.¹

СУМСЬКА ОБЛАСТЬ

☒ Всі ґрунти



Рис. 2. Ґрунти Сумської області.²

ПОЛТАВСЬКА ОБЛАСТЬ

✓ Всі ґрунти

Рис. 3. Ґрунти Полтавської області.³

стей. Ці області відзначено на карті темно-сірим кольором і позначено як «чорноземи, глинисті».

Найбільше забруднення ґрунтів в Україні, не враховуючи чинників війни, — це перенасичення орних земель мінеральними добривами. Перенасичення орних земель мінеральними добривами призводить до пониження родючості ґрунту та забруднення підземних вод. Це негативно впливає на якість продуктів харчування та загальний екологічний стан країни.

Адсорбція землями мінералів є одним із методів очищення перенасичених орних земель від мінеральних добрив. Після адсорбції землю можна орати, щоб понизити рівень мінералів, або знімати верхній шар землі та переробляти його іншими способами, щоб відновити родючість ґрунту та поліпшити екологічний стан землі.

У теоретичній частині статті ми навели формули, які визначають міри забруднень ґрунтів і мінералів. Застосуємо їх для практичних розрахунків.

На основі табличних даних (табл.) побудуємо графік взаємозв'язку між швидкістю руху води через ґрунт і гідравлічною провідністю ґрунту; як видно з рис. 4, швидкість руху води через

ТАБЛИЦЯ. Результати досліджень для глинистого ґрунту.⁴

№	$A, \text{м}^2$	$\Delta h, \text{м}$	$L, \text{м}$	$Q = Q(K)$
1	0,25	0,5	0,1	$1,25 \text{ м}^2 \cdot K$
2	0,5	1	0,3	$1,67 \text{ м}^2 \cdot K$
3	1	2	0,5	$4 \text{ м}^2 \cdot K$
4	2	3,5	0,7	$10 \text{ м}^2 \cdot K$
5	5	5	1	$25 \text{ м}^2 \cdot K$

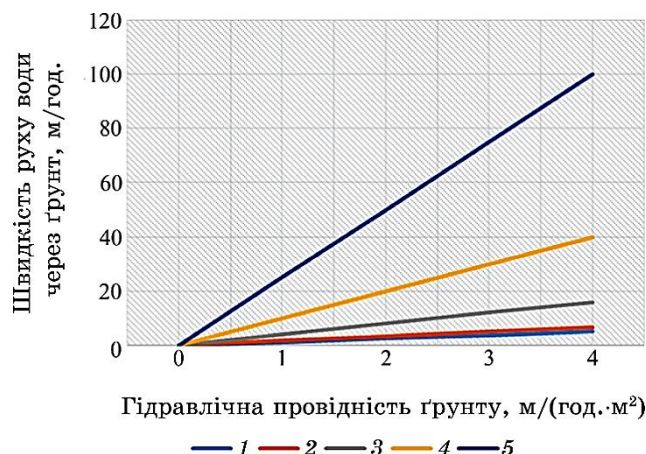


Рис. 4. Взаємозв'язок між швидкістю руху води через ґрунт і гідравлічною провідністю ґрунту.⁵

ґрунт прямо пропорційна гідравлічній провідності ґрунту. Стосовно наночастинок глинистих мінералів це означає, що насичений водою ґрунт швидше буде адсорбувати й очищатися.

Зв'язок між наночастинками глинистих мінералів і забрудненням ґрунту полягає в тому, що глинисті мінерали здатні утримувати в собі багато різних забруднювальних речовин, таких як важкі метали, пестициди й інші отруйні сполуки.

Наночастинки глинистих мінералів мають велику поверхню, що підвищує їхню здатність до зберігання забруднювальних речовин. Отже, дослідження зв'язку між наночастинками глинистих мінералів і забрудненням ґрунту має важливу практичну значимість для забезпечення екологічної безпеки та збереження якості ґрунту для сільськогосподарського виробництва.

5. ВИСНОВКИ

Зв'язок між наночастинками глинистих мінералів і забрудненням ґрунту є важливою проблемою, що має глобальні перспективи для підвищення екологічної стійкості. Такі наночастинки можна використовувати для вилучення забруднювальних речовин з ґрунту, зменшення ризику поширення забруднення на водні ресурси й пониження токсичності для рослин і тварин.

Згідно з аналізом літературних джерел [1–14], одним з промислових застосувань наночастинок глинистих мінералів є створення нанокомпозитів для поліпшення якості ґрунту. Нанокомпозити можуть бути створені шляхом нанесення глинистих наночастинок на поверхню різних матеріалів, таких як пісок, глина то-

що. Наночастинки глини уможливають підвищити водоперепускність ґрунту, збільшити його пористість і вбирність вологи, що поліпшує якість ґрунту та понижує ризик його ерозії.

Крім того, глинисті наночастинки можуть бути використані для біоремедіації ґрунту, що забруднений токсичними речовинами. Глинисті мінерали здатні зв'язувати забруднювальні речовини та зменшувати їхню токсичність, що понижує ризик їхнього поширення на довкілля та ризик для здоров'я людини.

Використання нанокомпозитів і біоремедіація ґрунту за допомогою глинистих наночастинок можуть понижувати екологічне навантаження на природне середовище та забезпечувати стійкий розвиток. Однак, перед застосуванням наночастинок глинистих мінералів для біоремедіації ґрунту, потрібно провести дослідження їхньої безпеки щодо впливу на довкілля, оскільки велика концентрація наночастинок може виявитися шкідливою для живих організмів.

У цілому, використання наночастинок глинистих мінералів має великий потенціал для підвищення екологічної стійкості та зменшення негативного впливу людини на навколишнє середовище. Подальші дослідження в цьому напрямі можуть сприяти розвитку більш стійких технологій і підвищенню якості ґрунту, що є пріоритетним елементом для збереження біорізноманітності та забезпечення екосистемних послуг.

Підкреслимо, що розвиток зелених технологій, зокрема зелених нанотехнологій, є провідним напрямом для збереження природних ресурсів і зменшення негативного впливу людської діяльності на довкілля. Використання наночастинок глинистого ґрунту для очищення земель від шкідливих речовин є одним зі способів досягнення цієї мети. Цей метод має переваги перед іншими методами очищення, такі як ефективність і низька вартість. Проте необхідно продовжувати дослідження в цій області для вивчення можливих негативних наслідків використання наночастинок і для підвищення ефективності технології. У цілому, зелені нанотехнології можуть стати ключовим інструментом для досягнення сталого розвитку та збереження природних ресурсів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. C. Cain, Sh. J. Hendricks, R. A. Langel, and W. V. Hudson, *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, **19**, No. 4: 335 (1967);
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jgg1949/19/4/19_4_335/_pdf/-char/ja
2. Shiqing Gu, Xiaonan Kang, Lan Wang, Eric Lichtfouse, and Chuanyi Wang, *Environmental Chemistry Letters*, **17**, No. 2: 629 (2019);
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>
3. J. M. Bové, *Clinical Infectious Diseases*, **17**, Suppl. 1: S10 (1993);
<https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=4b576f3>

- 6586fb364eb007ede328b618ebfb7300e
4. D. Schimel, M. A. Stillwell, and R. G. Woodmansee, *Ecology*, **66**, Iss. 1: 276 (1985); <https://doi.org/10.2307/1941328>
 5. Peter J. Denning, *The Invisible Future: The Seamless Integration of Technology into Everyday Life* (New York: McGraw-Hill: 2001).
 6. Steven R. J. Brueck, *Proceedings of the IEEE*, **93**, No. 10: 1704 (2005); [doi:10.1109/JPROC.2005.853538](https://doi.org/10.1109/JPROC.2005.853538)
 7. Gabor L. Hornyak, H. F. Tibbals, Joydeep Dutta, and John J. Moore, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology* (Boca Raton, FL: CRC Press: 2008); <https://doi.org/10.1201/9781420047806>
 8. R. Richter, A. Mukhopadhyay, and A. Brisson, *Biophysical Journal*, **85**, No. 4: 3035 (2003); [DOI:10.1016/S0006-3495\(03\)74722-5](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74722-5)
 9. *Handbook of Nanophysics: Principles and Methods* (Ed. Klaus D. Sattler) (Boca Raton, Florida: CRC Press: 2010); <https://doi.org/10.1201/9781420075410>
 10. Daniel Ratner and Mark A. Ratner, *Nanotechnology and Homeland Security: New Weapons for New Wars* (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR: 2004); <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:108551887>
 11. D. N. Williams, K. A. Gold, T. R. P. Holoman, Sh. H. Ehrman, and O. C. Wilson Jr., *Journal of Nanoparticle Research*, **8**, Iss. 5: 749 (2006); <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9084-7>
 12. Peng Li, Y. Li, L. Xu, H. Zhang, X. Shen, H. Xu, J. Jiao, H. Li, and F. Hu, *Geoderma*, **403**: Article 115197 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115197>
 13. *SuperAgronom: Karta Gruntiv Ukrainy* [Map of Soils of Ukraine] (2023) (in Ukrainian); <https://superagronom.com/karty/karta-gruntiv-ukrainy>
 14. M. L. Zotsenko, V. I. Kovalenko, A. V. Yakovliev, O. O. Petrakov, V. B. Shvets, O. V. Shkola, S. V. Bida, and Yu. L. Vynnykov, *Inzhenerna Geologiya. Mekhanika Gruntiv, Osnovy i Fundamenty* [Engineering Geology. Soil Mechanics, Bases and Foundations] (Poltava: PNTU: 2003) (in Ukrainian).

¹ Ivan Ohienko Kamianets-Podilskyi National University,
61, Ohienko Str.,
UA-32302 Kamianets-Podilskyi, Ukraine

²Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom Str.,
UA-79000 Lviv, Ukraine

¹ Fig. 1. Soils of Chernihiv region.

² Fig. 2. Soils of Sumy region.

³ Fig. 3. Soils of Poltava region.

⁴ TABLE. Research results for clay soil.

⁵ Fig. 4. Relationship between water flow rate through soil and hydraulic conductivity of soil.

PACS numbers: 81.16.Fg, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff, 87.19.R-, 87.85.G-

Біомеханічні параметри розвитку втомлювальних процесів у *muscle gastrocnemius* щурів за хронічної алкоголізації та застосування водорозчинних C₆₀-фуллеренів

О. П. Мотузюк^{1,2}, Д. М. Ноздренко², К. І. Богуцька²,
Н. Є. Нурищенко², В. Л. Осецький², Ю. І. Прилуцький²

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

Досліджено біомеханічні зміни скорочення *muscle gastrocnemius* щурів після хронічної алкоголізації упродовж 3, 6 і 9 місяців. Як коригувальний агент, використали пероральне вживання водорозчинних C₆₀-фуллеренів дозою у 1 мг/кг упродовж усього експерименту. Введення препарату в експериментальних групах здійснювали трьома способами: за 1 год до вживання алкоголю, разом з алкоголем і через 1 год після вживання алкоголю. Встановлено, що застосування водорозчинних C₆₀-фуллеренів зменшує час виникнення втомлювальних процесів в алкоголізованому м'язі на 11–39% і є найбільш ефективним за тривалого розвитку алкогольної міопатії. Позитивний ефект препарату у терапевтичній схемі використання (разом з алкоголем) перевищив на 6–10% його дію у профілактичній (за 1 год до вживання алкоголю) і терапевтичній (через 1 год після вживання алкоголю) схемах, відмінність ефектів між якими не спостерігали.

Biomechanical changes in the contraction of the *muscle gastrocnemius* of rats after chronic alcoholization for 3, 6, and 9 months are studied. Oral consumption of water-soluble C₆₀ fullerenes at a dose of 1 mg·kg⁻¹ is used as a corrective agent throughout the experiment. Administration of the drug in the experimental groups is carried out in three ways: 1 h before drinking alcohol, together with alcohol, and 1 h after drinking alcohol. It is established that the usage of water-soluble C₆₀ fullerenes reduces the time of fatigue processes in alcoholised muscle by 11–39% and is most effective in the long-term development of alcoholic myopathy. The positive effect of the drug in the therapeutic regimen of usage (together with alcohol) exceeded by 6–10% its effect in prophylactic (1 h before alcohol

consumption) and therapeutic (1 h after alcohol consumption) regimens, the difference in effects between which is not observed.

Ключові слова: *muscle gastrocnemius*, алкогольна інтоксикація, C₆₀-фуллерен, біомеханічні параметри скорочення скелетного м'яза.

Key words: *muscle gastrocnemius*, alcohol intoxication, C₆₀ fullerene, biomechanical parameters of skeletal muscle contraction.

(Отримано 18 червня 2023 р.)

1. ВСТУП

За даними ВООЗ 3,3 мільйони смертей фіксують щороку внаслідок отруєння алкоголем [1, 2]. Проблема вживання алкоголю (ПВА) становить істотний ризик для здоров'я людини: неправильне харчування, панкреатит, серцево-судинні захворювання, рак, що вражає верхню та нижню частини травного тракту й інших органів, а також нервові дегенеративні захворювання та деменція [1–3].

Хронічний алкоголізм також пов'язаний з алкогольною міопатією: характеризується слабкістю й атрофією скелетних м'язів, переважно гліколітичних волокон 2-го типу [4, 5], і вражає 50–60% пацієнтів — хронічних споживачів алкоголю [6, 7]. Крім того, ПВА є ризиком для розвитку інших захворювань м'язів, а саме, саркопенії, зокрема пов'язаної зі старінням [8, 9], і саркопенії, пов'язаної з цирозом [10]. Дослідження на людях виявили значне пониження м'язової маси, пов'язане з хронічним вживанням алкоголю. Комп'ютерна томографія ділянки нижньої частини спини (на рівні хребців L4) продемонструвала значно зменшену площу м'язів порівняно зі здоровими контрольними суб'єктами [11]. Автори [12] відзначили значне зменшення об'єму стегнових і сідничних м'язів у хронічних алкоголіків, навіть якщо загальні м'язові маси тіл істотно не відрізнялися.

Водночас, аналіза впливу споживання алкоголю на фізичну працездатність організму виявила суперечливі результати. Вживання низьких доз алкоголю не впливало на максимальну фізичну силу у здорових учасників, які проходили велоергометрію або тестування на біговій доріжці [13]. Пониження пікової сили, виміряне за допомогою динамометрії, було зафіксовано за помірного вживання алкоголю. Водночас, споживання високих доз алкоголю перед тренуванням призводило до подовження часу тренування та неможливості досягти максимального споживання кисню як у здорових піддослідних [14].

Таким чином, алкоголь має дозозалежний вплив на функціональну активність м'язів, викликану фізичними навантаженнями

[15]. Дослідження свідчать, що споживання алкоголю може погіршити нормальне відновлення м'язів після травми. У проведеному опитуванні до 15% пацієнтів з ПВА повідомляли про значні порушення рухливості, які зустрічалися частіше в осіб з більшою тяжкістю алкогольної міопатії та наявністю супутніх захворювань, пов'язаних з алкоголем [16]. Детоксиковані алкоголіки, порівняно з контрольними суб'єктами того самого віку, продемонстрували значне пониження ізокінетичного крутильного моменту, виконаної роботи, а також зменшення ізометричного й ізотонічного навантажень на м'язи [17]. Зменшення максимальної ізометричної сили, виміряної за допомогою розгинання коліна, також було більш вираженим в алкоголіків, які одужували [18].

Хронічне вживання алкоголю пришвидшує розвиток втоми м'язів. У мишей, які вживали алкоголь, зареєстровано пониження сили м'язового скорочення на тлі розвитку втоми із супроводжувальним збільшенням часу досягання піку сили та напіврозслаблення. Крім того, мало місце зменшення м'язової маси у піддослідних мишей [19]. Важливо, що жодних змін скоротності м'язів, про які повідомляється вище, не було виявлено у мишей після гострого вживання алкоголю: рівень алкоголю у крові у кілька разів перевищував такий у мишей, які постійно вживали алкоголь. Вживання разової дози алкоголю не впливало на показники м'язової сили людей [16]. Це свідчить про те, що функціональні зміни у скелетних м'язах є результатом тривалого вживання алкоголю.

Виникнення м'язової слабкості за розвитку алкогольної міопатії певною мірою може бути компенсоване підвищеною активністю синергічних м'язових груп, що призводить до уявного відчуття відсутності значних міотичних ушкоджень [20]. Однак швидкий прояв м'язової втоми негативно впливає на утримання максимальних силових зусиль м'яза, що унеможливорює корекцію точності позиціонування суглобів [21]. Внаслідок цього цілий м'яз як динамічна система не в змозі адекватно реалізовувати пули нейронної активності, що надходять з центральної нервової системи.

Характер і рівень м'язових дисфункцій пов'язані зі ступенем розвитку патологічних процесів, аналізу яких може бути проведено винятково на феноменологічному рівні [22]. У процесі розвитку алкогольної міопатії, насамперед, утворюються вільні радикали у дисфункціональних мітохондріях [23], що веде до руйнування мембранних структур міоцитів і функціональних порушень їхніх ферментних систем (пониження активності Na^+/K^+ -АТФ-ази та підвищення — Ca^{2+} -АТФ-ази). Пониження активності Na^+/K^+ -АТФ-ази пригнічує специфічне збільшення Na^+ -провідності, яка виникає у відповідь на адекватний подразник і,

таким чином, перешкоджає розвитку збудження у міоцитах. Це може призвести до тимчасового розбалансування часу встановлення гладкого тетанусу, що, у свою чергу, збільшує час, необхідний для виконання м'язом силового завдання.

Відомо, що біосумісні вуглецеві наночастинки C_{60} -фуллеренів [24] здатні ефективно захоплювати й інактивувати вільні радикали у системах *in vitro* й *in vivo* [25]. У попередніх експериментах *in vivo* було показано, що застосування водорозчинних C_{60} -фуллеренів приводить до значних позитивних ефектів після ініціації ішемічного пошкодження [26], втоми [27], атрофії [28] та травми [29] скелетних м'язів. Важливо зазначити, що спостережувані ефекти істотно залежать від застосованих доз (доза-ефект) і схем введення (профілактичної або терапевтичної) водного розчину C_{60} -фуллеренів (C_{60} ВРФ) на тлі ініціації тієї чи іншої патології.

Отже, метою цього дослідження було оцінити вплив C_{60} ВРФ на величину силової відповіді *muscle gastrocnemius* хронічно алкоголізованих щурів упродовж 3, 6 і 9 місяців залежно від дози та схеми введення цього препарату.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання C_{60} ВРФ був використаний метод, заснований на переведенні C_{60} -фуллеренів з толуолу у воду з подальшим обробленням ультразвуком [30]. Одержаний C_{60} ВРФ є типовим колоїдним розчином, що містить як поодинокі молекули C_{60} ($\approx 0,7$ нм), так і їхні наноагрегати розміром до 100 нм [31].

Експерименти проводили на щурах-самцях лінії Wistar віком від 1 до 10 місяців (наприкінці досліду). Протокол дослідження був затверджений комісією з питань біоетики ННЦ «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з правилами «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» і норм біомедичної етики згідно із Законом України № 3447-IV від 21.02.2006 (м. Київ) «Про захист тварин від жорстокого поводження» під час проведення медико-біологічних досліджень.

Анестезію тварин здійснювали внутрішньоочеревинним введенням нембуталу (40 мг/кг). Евтаназію тварин робили з використанням овердози тіопенталу натрію.

Контрольна група тварин у кількості $n = 10$ одержувала 100%-питну воду.

Піддослідні щури у кількості $n = 10$ (експериментальна група «алкоголізація») обиралися випадковим чином, і кожна з тварин була розміщена в окремій клітці для отримання 40%-етанолу в

питній воді, що означало, що щури не мали доступу до 100%-води до повного споживання дозованої порції етанолу. Споживання кількості етанолу розраховували у відношенні 0,5% від маси тіла тварини. Перерахунок дози етанолу проводили кожну добу упродовж усього експерименту. Тривалість алкоголізації становила 3, 6 і 9 місяців.

Піддослідні щури (експериментальні групи «алкоголізація + C_{60} ») до початку алкоголізації ($n = 10$) та в процесі алкоголізації (дві групи по $n = 10$ тварин у кожній) вживали C_{60} ВРФ дозою у 1 мг/кг ваги тварини. Ця доза як найбільш ефективна була обрана на основі раніше проведених досліджень [26–29]. Контроль кількості вживаного C_{60} ВРФ здійснювали шляхом відмови у доступі тварин до 100%-питної води до повного використання ними застосованого препарату. Використовували три схеми введення C_{60} ВРФ: за 1 год до прийому алкоголю («профілактична схема»), разом з алкоголем («терапевтична схема I») і через 1 год після прийому алкоголю («терапевтична схема II»).

Для реєстрації електрофізіологічних сигналів використовували 12-розрядний аналогово-цифровий і цифро-аналоговий перетворювач (АЦП–ЦАП). Вихідні імпульси ЦАП запускали ізольовані стимулятори (DS2A, Digitimer), які здійснювали стимуляцію нервів. Вхідні сигнали через підсилювач (Brownlee) подавали на АЦП і реєстрували з частотою у 10 кГц. Силові зусилля вимірювали за допомогою напівпровідникових тензодатчиків, наклеєних на цупкі крицеві балки, встановлені на рухомі частини лінійного двигуна. Реєстрували силу скорочення *muscle gastrocnemius*, викликану 1 Гц-безрелаксаційною стимуляцією тривалістю у 1800 с. Під час аналізу міотичної відповіді досліджуваного м'яза аналізували такі основні біомеханічні параметри [26–29], як маркери наявності дисфункцій певної ланки у ланцюзі «збудження–відповідь» *muscle gastrocnemius*: імпульс сили м'яза (розрахована площа під силовою кривою як показник працездатності м'яза за застосованих стимуляційних подразнень) і час зменшення сили скорочення м'яза на 50% від початкового рівня (показник розвитку втоми м'яза за застосованих стимуляційних подразнень).

Концентрацію алкоголю у крові визначали наприкінці експерименту за допомогою аналізатора алкоголю AM1 (Великобританія).

Статистичну аналізу результатів проводили методами варіаційної статистики у програмі Statistica 8.0. Для перевірки на нормальність використовували *W*-тест Шапіро–Вілка. Для оцінки достовірності виявлених змін застосовували дисперсійну аналізу ANOVA; результати представлено у вигляді $M \pm SD$. Відмінності між групами вважалися вірогідними за рівня значущості $p < 0,05$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Після завершення дослідження концентрація алкоголю у крові щурів після хронічного споживання етанолу варіювалася від 140 мг/дл (3 місяці алкоголізації) до 252 мг/дл (9 місяців алкоголізації), що узгоджується з даними [32]. Прийом C_{60} ВРФ дозою у 1 мг/кг не приводив до достовірних змін цих показників упродовж усього експерименту.

Реєстрація сили скорочення *muscle gastrocnemius* щурів після 3, 6 і 9 місяців алкоголізації за застосування втомлювальної 1 Гц-стимуляції тривалістю у 1800 с (рис. 1) виявила зменшення величини імпульсу сили м'яза (рис. 2), яке склало $82 \pm 4\%$, $60 \pm 3\%$ і $22 \pm 6\%$ від контрольних значень після 3, 6 і 9 місяців алкоголізації тварин відповідно. Вживання піддослідними тваринами C_{60} ВРФ змінили цей показник до $91 \pm 4\%$, $83 \pm 2\%$ і $64 \pm 5\%$ у випадку «профілактичної схеми», до $96 \pm 3\%$, $89 \pm 4\%$ і $81 \pm 3\%$ у випадку «терапевтичної схеми І» та до $92 \pm 3\%$,

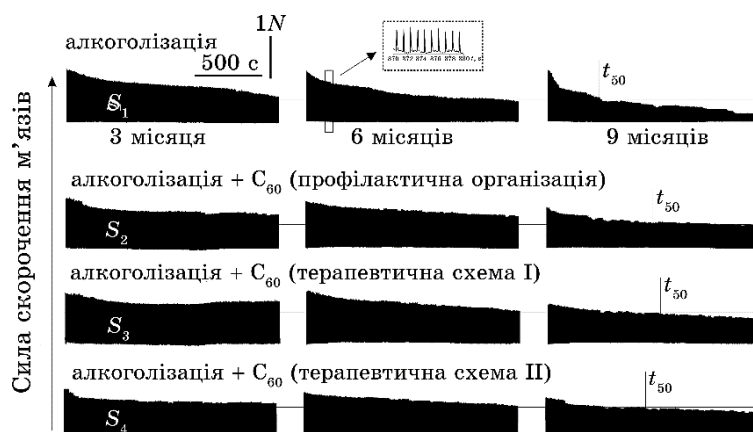


Рис. 1. Сила скорочення *muscle gastrocnemius* алкоголізованих щурів, викликана 1 Гц-безрелаксаційною стимуляцією тривалістю у 1800 с: S — імпульс сили м'яза (розрахований за площею під силовою кривою:

$S = \int_{t_1}^{t_2} F(t)dt$, де $F(t)$ — сила скорочення м'яза як функція часу); t_{50} —

час досягнення силою 50%-рівня від початкових значень («контроль»); «3, 6, 9 місяців» — алкоголізовані щури упродовж 3, 6 та 9 місяців відповідно; «алкоголізація» — щури, які одержували алкоголь упродовж експерименту; «алкоголізація + C_{60} » — щури, які одержували алкоголь і C_{60} ВРФ дозою у 1 мг/кг упродовж експерименту за різних схем введення препарату: за 1 год до введення алкоголю («профілактична організація»), разом з алкоголем («терапевтична схема І») і через 1 год після прийому алкоголю («терапевтична схема ІІ»)¹.

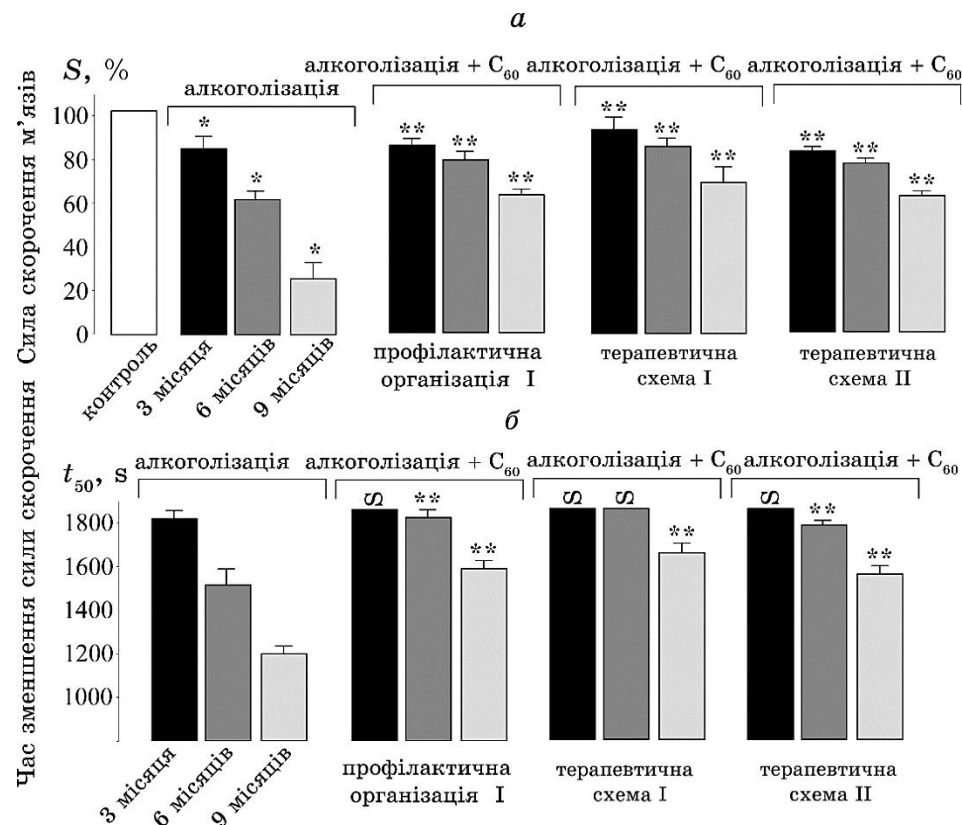


Рис. 2. Біомеханічні параметри розвитку втомлювальних процесів скорочення *muscle gastrocnemius* алкоголізованих щурів, викликаних 1 Гц-безрелаксаційною стимуляцією тривалістю у 1800 с: *a* — імпульс сили м'язу (*S*); *б* — час досягнення силою 50%-рівня від початкових значень (*t*₅₀). **p* < 0,05 щодо групи «контроль»; ***p* < 0,05 щодо групи «алкоголізація».²

81 ± 3% і 67 ± 3% у випадку «терапевтичної схеми II» введення препарату після 3, 6 і 9 місяців алкоголізації тварин відповідно у порівнянні з групою «алкоголізація». Таким чином, застосування С₆₀ВРФ у «терапевтичній схемі I» (разом з алкоголем) продемонструвало порівняно більший позитивний ефект — на рівні 6–10%. Найбільш виражена відмінність у застосованих схемах введення С₆₀ВРФ проявилася за 9-місячної алкоголізації тварин.

Час зменшення силової відповіді на 50% від початкових значень («контроль») склав 1740 ± 5, 1460 ± 2 і 1220 ± 2 с після 3, 6 і 9 місяців алкоголізації тварин відповідно (рис. 2). За профілактичної схеми використання С₆₀ВРФ після 3 місяців вживання алкоголю зменшення силової відповіді на 50% від початкових

значень не було виявлено взагалі. Час зменшення силової відповіді на 50% від початкових значень склав 1710 ± 9 і 1550 ± 4 с за вживання алкоголю упродовж 6 і 9 місяців відповідно у порівнянні з групою «алкоголізація» у випадку «профілактичної схеми» використання C_{60} ВРФ. Досліджувані біомеханічні параметри у випадку застосування C_{60} ВРФ у «терапевтичній схемі ІІ» достовірно не відрізнялися від таких у випадку застосування препарату у «профілактичній схемі». У щурів після алкоголізації тривалістю у 3 і 6 місяців за застосування C_{60} ВРФ у «терапевтичній схемі І» (разом з алкоголем) зменшення силової відповіді на 50% від початкових значень не було виявлено взагалі. Водночас за алкоголізації тварин тривалістю у 9 місяців час зменшення силової відповіді на 50% від початкових значень склав 1620 ± 8 с порівняно з групою «алкоголізація».

Таким чином, можна стверджувати, що пероральне вживання C_{60} ВРФ дозою у 1 мг/кг зменшує час виникнення втомлювальних процесів в алкоголізованому м'язі на 11–39% і є найбільш ефективним за тривалого розвитку алкогольної міопатії. Позитивний ефект C_{60} ВРФ у терапевтичній схемі використання (разом з алкоголем) перевищив на 6–10% його дію у «профілактичній» (за 1 год до вживання алкоголю) і «терапевтичній» (через 1 год після вживання алкоголю) схемах, відмінність ефектів між якими не спостерігали.

4. ВИСНОВКИ

Отже, вперше встановлено, що пероральне вживання C_{60} ВРФ дозою у 1 мг/кг разом з алкоголем збільшує величину імпульсу сили скелетного м'яза на рівні 6–10% і зменшує час виникнення втомлювальних процесів у м'язі на 11–39% порівняно з піддослідною групою «алкоголізація» упродовж хронічної алкоголізації тварин тривалістю у 3, 6 і 9 місяців. Це свідчить про те, що розробка медичних нанобіотехнологій на основі водорозчинних C_{60} -фуллеренів з урахуванням їхніх потужних антиоксидантних властивостей і відсутності даних про гострі або хронічні інтоксикації відкриває нові можливості у профілактиці та терапії алкогольної міопатії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Global Status Report on Alcohol and Health* (Eds. V. Poznyak and D. Rekve) (World Health Organization: 2018).
2. H. F. J. Hendriks, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, **11**: 1 (2020); <https://doi.org/10.1146/annurev-food-032519-051827>
3. B. Peng, Q. Yang, R. B. Joshi, Y. Liu, M. Akbar, B.-J. Song, S. Zhou, and

- X. Wang, *Int. J. Mol. Sci.*, **21**, Iss. 3: 2316 (2020);
<https://doi.org/10.3390/ijms21072316>
4. A. Hanid, G. Slavin, W. Mair, C. Sowter, P. Ward, J. Webb, and J. Levi, *J. Clin. Pathol.*, **34**, No. 9: 991 (1981); <https://doi.org/10.1136/jcp.34.9.991>
5. L. Simon, S. E. Jolley, and P. E. Molina, *Alcohol Res.*, **38**, No. 2: 207 (2017).
6. A. Urbano-Marquez, R. Estruch, F. Navarro-Lopez, J. M. Grau, L. Mont, and E. Rubin, *N. Engl. J. Med.*, **320**, No. 7: 409 (1989);
<https://doi.org/10.1056/NEJM198902163200701>
7. V. R. Preedy and T. J. Peters, *Alcohol Alcohol.*, **25**, Nos. 2–3: 177 (1990).
8. J.-I. Yoo, Y.-C. Ha, Y.-K. Lee, C. Hana, M.-J. Yoo, and K.-H. Koo, *BMC Geriatr.*, **17**, No. 1: 114 (2017); <https://doi.org/10.1186/s12877-017-0507-3>
9. Y.-J. Kwon, H.-J. Lim, Y.-J. Lee, H.-S. Lee, J. A. Linton, J. W. Lee, and H.-T. Kang, *Menopause*, **24**, No. 9: 1022 (2017).
10. N. Welch, J. Dasarathy, A. Runkana, R. Penumatsa, A. Bellar, J. Reen, D. Rotroff, A. J. McCullough, and S. Dasarathy, *Liver Int.*, **40**, No. 5: 1178 (2020); <https://doi.org/10.1111/liv.14358>
11. S. Thapaliya, A. Runkana, M. R. McMullen, L. E. Nagy, C. P. McDonald, V. N. Sathyamangla, and S. Dasarathy, *Autophagy*, **10**, No. 4: 677 (2014);
<https://doi.org/10.4161/auto.27918>
12. H. Kvist, P. Hallgren, L. Jonsson, P. Pettersson, C. Sjöberg, L. Sjöström, and P. Björntorp, *Metabolism*, **42**, No. 5: 569 (1993);
[https://doi.org/10.1016/0026-0495\(93\)90214-9](https://doi.org/10.1016/0026-0495(93)90214-9)
13. V. Bond, B. D. Franks, and E. T. Howley, *Br. J. Sports Med.*, **18**, No. 3: 203 (1984); <https://doi.org/10.1136/bjism.18.3.203>
14. V. Lecoultré and Y. Schutz, *Alcohol Alcohol.*, **44**, No. 3: 278 (2009);
<https://doi.org/10.1093/alcalc/agn108>
15. M. J. Barnes, T. Mundel, and S. R. Stannard, *Eur. J. Appl. Physiol.*, **111**, No. 4: 725 (2011); <https://doi.org/10.1007/s00421-010-1655-8>
16. M. Gossop, D. Neto, D. M. Radovanovic, A. Batra, S. Toteva, M. Musalek, A. Skutle, and C. Goos, *Addict. Biol.*, **12**, No. 2: 190 (2007);
<https://doi.org/10.1111/j.1369-1600.2007.00066.x>
17. O. Gunther, C. Roick, M. C. Angermeyer, and H.-H. König, *Drug Alcohol Depend.*, **86**, Nos. 2–3: 253 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.drugalcdep.2006.07.001>
18. J. L. York, J. A. Hirsch, D. R. Pendergast, and J. S. Glavy, *J. Stud. Alcohol*, **60**, 3: 413 (1999); <https://doi.org/10.15288/jsa.1999.60.413>
19. K. T. Crowell, L. J. Laufenberg, and C. H. Lang, *Alcohol Clin. Exp. Res.*, **43**, No. 10: 2090 (2019); <https://doi.org/10.1111/acer.14179>
20. D. N. Nozdrenko, A. N. Shut, and Yu. I. Prylutsky, *Biopolym. Cell*, **21**, No. 1: 80 (2005) (in Russian); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006E0>
21. T. Yu. Matvienko, D. A. Zavodovskyi, D. N. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, O. P. Motuziuk, K. I. Bogutska, Yu. P. Sklyarov, and Yu. I. Prylutsky, *Fiziol. Zh.*, **63**, No. 1: 95 (2017) (in Ukrainian);
<https://doi.org/10.15407/fz63.01.095>
22. D. N. Nozdrenko and K. I. Bogutska, *Biopolym. Cell*, **21**, No. 3: 283 (2005) (in Russian); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006F3>
23. J. Adachi, M. Asano, Y. Ueno, O. Niemelä, K. Ohlendieck, T. J. Peters, and V. R. Preedy, *J. Nutr. Biochem.*, **14**, No. 11: 616 (2003);

- [https://doi.org/10.1016/s0955-2863\(03\)00114-1](https://doi.org/10.1016/s0955-2863(03)00114-1)
24. T. Halenova, N. Raksha, O. Savchuk, L. Ostapchenko, Y. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *BioNanoSci.*, **10**, No. 3: 721 (2020).
 25. S. Goodarzi, T. Da Ros, J. Conde, F. Sefat, and M. Mozafari, *Materials Today*, **20**, Iss. 8: 460 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.03.017>
 26. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko, N. Ye. Nurishchenko, and Yu. I. Prylutsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, Iss. 4: 745 (2018); <https://doi.org/10.15407/nnn.16.04.745>
 27. D. Nozdrenko, S. Prylutska, K. Bogutska, V. Cherepanov, A. Senenko, O. Vygovska, S. Khrapatyi, U. Ritter, Y. Prylutsky, and J. Piosik, *Nanomaterials (Basel)*, **12**, Iss. 9: 1552 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12091552>
 28. D. Nozdrenko, S. Prylutska, K. Bogutska, N. Nurishchenko, O. Abramchuk, O. Motuziuk, Y. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Life (Basel)*, **12**, Iss. 3: 332 (2022); <https://doi.org/10.3390/life12030332>
 29. D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca, K. I. Bogutska, N. E. Nuryshchenko, Yu. I. Prylutsky, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 1: 205 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205>
 30. Yu. I. Prylutsky, V. M. Yashchuk, K. M. Kushnir, A. A. Golub, V. A. Kudrenko, S. V. Prylutska, I. I. Grynyuk, E. V. Buzaneva, P. Scharff, T. Braun, and O. P. Matyshevska, *Mater. Sci. Engineer. C*, **23**, Nos. 1–2: 109 (2003).
 31. Yu. I. Prilutski, S. S. Durov, V. N. Yashchuk, T. Yu. Ogul'chansky, V. E. Pogorelov, Yu. A. Astashkin, E. V. Buzaneva, Yu. D. Kirghizov, G. V. Andrievsky, and P. Scharff, *Eur. Phys. J. D*, **9**, Nos. 1–4: 341 (1999).
 32. K. Song, R. A. Coleman, X. Zhu, C. Alber, Z. K. Ballas, T. J. Waldschmidt, and R. T. Cook, *J. Leukoc. Biol.*, **72**, No. 6: 1109 (2002).

¹Lesya Ukrainka Volyn National University,
Volyn Avenue, 13,
UA-43025 Lutsk, Ukraine

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

¹ Fig. 1. Contraction force of the *gastrocnemius* muscle of alcoholic rats caused by 1 Hz-nonrelaxation stimulation lasting 1800 s: *S*—muscle force impulse (calculated by area under the force curve: $S = \int_{t_1}^{t_2} F(t)dt$, where $F(t)$ —muscle contraction force as a function of time);

t_{50} —time for force to reach 50% of initial values ('control'); '3, 6, 9 months'—alcoholic rats for 3, 6 and 9 months, respectively; 'alcoholization'—rats, which received alcohol during the experiment; 'alcoholization + C₆₀'—rats, which received alcohol and C₆₀FAS at a dose of 1 mg/kg throughout the experiment under the different drug administration schemes: 1 h before alcohol administration ('prophylactic regimen'), together with alcohol ('therapeutic regimen I') and 1 h later after drinking alcohol ('therapeutic regimen II').

² Fig. 2. Biomechanical parameters of the development of fatigue processes of the *gastrocnemius* muscle contraction of alcoholic rats caused by 1 Hz-nonrelaxation stimulation lasting 1800 s: *a*—muscle force impulse (*S*); *t*₅₀—time for force to reach 50% of initial values (*t*₅₀). **p* < 0.05 compared to the control group; ***p* < 0.05 relative to the 'alcoholization' group.

PACS numbers: 81.05.ub, 82.39.Rt, 83.80.Lz, 87.19.Ff, 87.19.rh, 87.19.xn, 87.85.Rs

Оцінка рівня ліпопротеїдів низької густини у крові щурів за рабдоміолізної ниркової недостатності різного ступеня тяжкості та дії водорозчинних C_{60} -фуллеренів

О. Я. Омельчук¹, Д. М. Ноздренко², І. М. Варенюк², О. П. Мотузюк^{1,2},
К. І. Богуцька², В. М. Сорока², І. В. Міщенко³, С. В. Прилуцька⁴,
О. В. Жолос²

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

³КЗВО «Волинський медичний інститут» Волинської обласної ради,
вул. Л. Українки, 2,
43016 Луцьк, Україна

⁴Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15,
03041 Київ, Україна

Оцінено вплив водорозчинних C_{60} -фуллеренів (C_{60}) за різної дози внутрішньочеревного введення (1 і 2 мг/кг) на розвиток рабдоміолізної ниркової недостатності різного ступеня тяжкості (введення 50%-розчину гліцерину внутрішньом'язово в *muscle soleus* дозами у 5, 10 і 15 мг/кг) упродовж 3, 6 і 9 діб експерименту. Встановлено, що найбільший терапевтичний ефект щодо зменшення показника фракційної екскреції Натрію має місце за застосування водного розчину C_{60} дозою у 2 мг/кг на 9-ту добу після розвитку рабдоміолізу. Показано, що ін'єкції водного розчину C_{60} дозою у 1 мг/кг знижували вміст ліпопротеїдів низької густини (ЛПНГ) у крові щурів в середньому на 13–18%, а підвищення дози водного розчину C_{60} удвічі (2 мг/кг) сприяло зменшенню рівня ЛПНГ лише на тяжких стадіях рабдоміолізу. Це підтверджується патогістологічною аналізою ниркової тканини (спостерігається пониження ступеня тубулярного й інтерстиціального некрозів, зменшення ретракції ниркових клубочків). Вперше запропоновано C_{60} -терапію цієї патології, що відкриває нові перспективи для клінічних досліджень.

The effect of water-soluble C_{60} fullerenes (C_{60}) at different doses of intra-

peritoneal administration (1 and 2 mg/kg) on the development of rhabdomyolytic renal failure of various severity degrees (introduction of 50% glycerol solution intramuscularly into the *muscle soleus* in doses of 5, 10 and 15 mg/kg) is evaluated during 3, 6 and 9 days of the experiment. It is established that the greatest therapeutic effect in reducing the fractional excretion of sodium occurs, when using the C₆₀ aqueous solution at a dose of 2 mg/kg on the 9th day after the development of rhabdomyolysis. As shown, the injections of the C₆₀ aqueous solution at a dose of 1 mg/kg reduce the content of low-density lipoproteins (LDL) in the blood of rats by 13–18% on average, and increasing the dose of C₆₀ aqueous solution twice (2 mg/kg) contributes decrease in the LDL level only in severe stages of rhabdomyolysis. This is confirmed by histopathological analysis of kidney tissue (a decrease in the degree of tubular and interstitial necroses as well as of renal glomeruli retraction is observed). The C₆₀ therapy proposed for the first time for this pathology opens up new perspectives for clinical research.

Ключові слова: рабдоміоліз, ниркова недостатність, ліпопротеїди низької густини, патогістологічна аналіза, *muscle soleus*, C₆₀-фуллерен.

Key words: rhabdomyolysis, renal failure, low-density lipoproteins, pathohistological analysis, *muscle soleus*, C₆₀ fullerene.

(Отримано 3 серпня 2023 р.; після доопрацювання — 22 серпня 2023 р.)

1. ВСТУП

Рабдоміоліз як гостра стадія міопатії викликає пошкодження нирок [1]. Руйнування стінки м'язових клітин призводить до вивільнення внутрішньоклітинних елементів, які беруть участь у патогенезі ниркової недостатності (НН) — порушенні гомеостазу, викликаного незворотнім пониженням маси чинних нефронів нирок, що проявляється багатосимптомним комплексом і відображає участь у цьому процесі практично всіх органів і систем хворого [2]. Летальність від НН залишається високою — понад 30%. Незважаючи на проведені терапевтичні заходи, більшість пацієнтів, котрі виживають, страждають від наслідків НН [3]. Численні клінічні та лабораторні дослідження підтвердили гіпотезу про те, що гіперліпідемія за НН є результатом компенсаторної синтези ліпопротеїдів печінки у відповідь на екскрецію альбуміну із сечею та сприяє прогресуванню атеросклерозу та гломерулосклерозу [4].

Основні механізми прогресування залишкових наслідків рабдоміолізої НН після лікування пов'язані з порушенням обміну ліпідів і відрізняються залежно від стадії процесу. Водночас, є деякі загальні риси розвитку цієї патології, пов'язані з підвищеним рівнем ліпопротеїдів низької густини (ЛПНГ).

ЛПНГ — це з'єднання білків з холестерином, які транспортують останній з печінки до тканин. За підвищення рівня ЛПНГ і тривалої циркуляції в крові відбувається окиснення їх з подальшим захопленням макрофагами ретикулоендотеліальної системи та трансформації їх у «пінисті» клітини. Цей процес призводить до формування атеросклеротичної бляшки та звуження просвіту судини. Показники рівнів загального холестерину та ЛПНГ корелюють з ризиком розвитку атеросклерозу.

Показано, що у нефрологічних пацієнтів дисліпідемія веде до пошкодження ендотелію капілярів клубочків і відкладення ліпідів у мезангіяльних клітинах, які зв'язують й окиснюють ЛПНГ, стимулюючи розвиток гломерулосклерозу [4].

Гіперліпідемія підвищує активацію мезангіяльних клітин, що призводить до стимуляції клітинної проліферації та збільшення синтезу макрофагів, чинників хемотаксису, компонентів позаклітинного матриксу, активатора плазміногену-1, активних форм кисню (АФК) та ін. [5]. Водночас, ЛПНГ, що відклалися у базальній мембрані клітин, зв'язують глікозаміноглікани та тим самим підвищують проникність мембрани для білків. Внаслідок цього відфільтровані в клубочках ЛПНГ осідають у каналцях нирок, що ініціює тубулоінтерстиціальні процеси та склероз. Надалі підвищений вміст ЛПНГ призводить до захоплення їх епітелієм каналців і депозиції усередині клітин. Це викликає дистрофію й атрофію їх з накопиченням ліпідного матеріалу в міжклітинному просторі [6].

Вважають, що найбільше пошкодження клубочків нирок спричинює високий рівень загального холестерину сироватки. Гіперхолестеринова дієта в експериментальних тварин викликає появу у клубочках ліпідних депозитів, моноцитарної інфільтрації та гіперклітинності мезангію, а також збільшення мезангіяльного матриксу. Одночасно зі збільшенням рівня загального холестерину наростає протеїнурія та кількість склерозованих клубочків [7]. Одним з головних чинників цього патологічного каскаду є збільшення фракції АФК у плазмі крові.

Активация перекисного окиснення ліпідів (ПОЛ) у мембранах ендотеліальних структур клітин призводить до втрати їхньої функціональної активності та є одним з ключових механізмів розвитку захворювань нирок, що визначає ступінь інтоксикації за НН [8].

Гіполіпідемічна терапія у хворих на НН наразі є найважливішим елементом нефропротективної стратегії, покликаної не тільки попереджати, а й гальмувати прогресування нефросклерозу, запобігаючи або відкладаючи розвиток НН [9]. Одним з перспективних напрямів щодо вирішення цієї медичної проблеми є використання антиоксидантної терапії [10]. Показано, що одна мо-

лекула C_{60} одночасно захоплює 34 метильні радикали, ефективно інактивує супероксиданіон-радикал і гідроксильні радикали, захищаючи клітинні мембрани від окиснення [11, 12]. На моделях *in vivo* продемонстровано, що біосумісні та водорозчинні C_{60} -фуллерени (C_{60}) [13] є потужними поглиначами АФК за розвитку ішемії, втомних процесів і механічної травми у скелетному м'язі [14–16].

Отже, метою цього дослідження було оцінити зміну рівня ЛПНГ у плазмі крові щурів за рабдоміолізної НН різного ступеня тяжкості та дії водорозчинних C_{60} у різних дозах.

2. МЕТОДИКА

Усі експерименти проводили на лабораторних тваринах із дотриманням міжнародних принципів «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» (м. Страсбург, 1986) і статті 26 Закону України «Про захист тварин від жорстокого поводження» (№ 3447-IV, 21.02.2006), а також загальноприйнятих норм біоетики та біологічної безпеки. Протоколи дослідів було погоджено Комісією з біоетики ННЦ «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка (протокол № 2 від 02 вересня 2022 р.).

Розвиток НН традиційно вивчають на експериментальному моделю гліцерин-індукованого рабдоміолізу [17]. Він характеризується гіповолемією, інтралюмінальною закупоркою міоглобіном і його токсичною дією, ішемією нирок, викликану вазоконстрикторами, що вивільняються, та активацією вільнорадикального окиснення [18].

Однак ін'єкції гліцерину в більшості випадків здійснюють у різні піддослідні м'язи, що не дає змоги адекватно оцінити/проаналізувати/порівняти розвиток рабдоміолізу, оскільки різні м'язи проявляють різні фізіологічні властивості за різних міопатичних патологій [19, 20]. Тому в наших дослідженнях ми проводили гліцеринові ін'єкції в *muscle soleus*.

Дослідження проводили на нелінійних білих щурах-самцях масою у 150–180 г, розділених на такі експериментальні групи ($n = 7$ у кожній групі): контроль, модельна патологія (на 3, 6 і 9 добу після введення розчину гліцерину в 3 дозах: 5, 10 і 15 мг/кг щодо ваги тварини (відповідні ступеню тяжкості НН)) та модельна патологія за введення водного розчину C_{60} у 2 дозах: 1 і 2 мг/кг щодо ваги тварини.

Рабдоміоліз з наступним ураженням нирок моделювали введенням 50%-розчину гліцерину внутрішньом'язово в *muscle soleus*.

Для одержання водного розчину C_{60} був застосований метод, заснований на переведенні молекул C_{60} з толуолу у воду з подальшим обробленням ультразвуком [21]. Одержаний водний розчин C_{60} за максимальної концентрації у 0,15 мг/мл є типовим колоїдом, що містить як поодинокі молекули C_{60} , так і їхні наночастинки [22], і залишається високостабільним упродовж 18 місяців за температури у $+4^{\circ}\text{C}$.

Водний розчин C_{60} вводили внутрішньочеревно через 48 годин після гліцеринових ін'єкцій щоденно упродовж всього експерименту.

Важливо зазначити, що застосовані дози водного розчину C_{60} у наших експериментах є значно нижчі за значення LD_{50} , яке становило 600 мг/кг щодо ваги тварини за перорального введення щурам [23] і 721 мг/кг за внутрішньочеревного введення мишам [24].

Рівні вмісту ЛПНГ у крові, Натрію та креатиніну у крові та сечі тварин визначали за допомогою клініко-діагностичного обладнання — гемоаналізаторів RNL-200 і JN-1101-TR2 (Нідерланди).

Для інтегральної оцінки транспорту Натрію в нирках використовували показник фракційної екскреції Натрію (FE_{Na}) — це співвідношення між гломерулярною фільтрацією Натрію та його реабсорбцією.

Використовували стандартну формулу для розрахунку значення FE_{Na} :

$$\text{FE}_{\text{Na}}(\%) = 100\% \cdot (Cr_S \cdot Na_U) / (Na_S \cdot Cr_U),$$

де Cr_S та Cr_U — концентрації креатиніну у крові та сечі відповідно, Na_U та Na_S — концентрації Натрію у сечі та крові відповідно.

Для гістологічної аналізи зразки нирок фіксували у 10%-формаліні, поміщали в парафін, виготовляли зрізи товщиною у 5 мкм, забарвлювали їх Бемеровим гематоксиліном та еозином [25] і вивчали під мікроскопом.

Патогістологічні зміни в нирках ідентифікували відповідно до системи EGTI [26]. Інтенсивність кожної ознаки оцінювали як: «—» — відсутня; «+» — слабка; «++» — середня; «+++» — сильна.

Статистичну аналізу результатів проводили методами варіаційної статистики у програмі Statistica 8.0. Проводили не менше п'ятьох повторів для кожного біохемічного міряння. Для перевірки на нормальність використовували W -тест Шапіро-Вілка. Для оцінки достовірності виявлених змін застосовували дисперсійну аналізу ANOVA; результати представлено у вигляді $M \pm SD$. Відмінності між групами вважалися вірогідними за рівня значущості $p < 0,05$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Одним з кількісних показників ступеня розвитку НН є оцінка транспорту Натрію, оскільки механізм вільнорадикального гальмування реабсорбції за розвитку рабдоміолізу пов'язаний з пригніченням натрій-калійової АТФазної транспортної системи. Крім

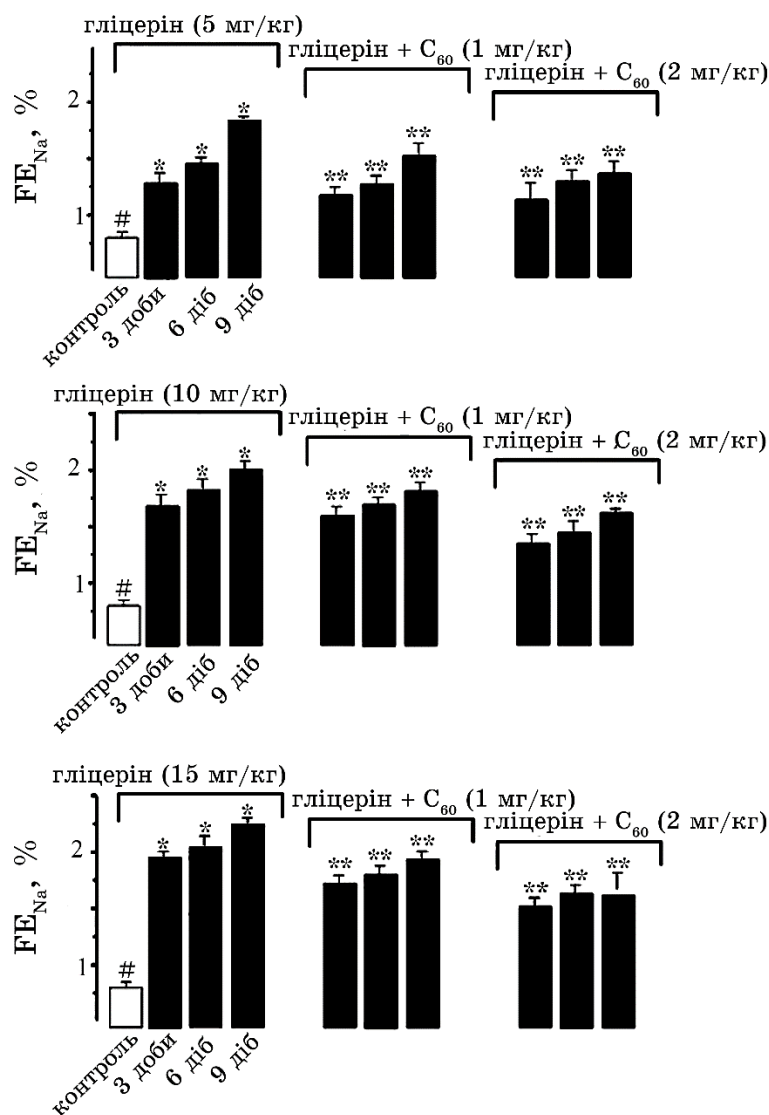


Рис. 1. Зміна величини FE_{Na} через рабдоміолізне пошкодження нирок щурів і введення водного розчину C_{60} . * $p < 0,05$ щодо групи «контроль»; ** $p < 0,05$ щодо групи «гліцерин».¹

того, саме зміну транспорту Натрію за розвитку НН пов'язують зі зміною вмісту ЛПНГ у крові [6, 7].

Внутрішньом'язове введення гліцерину призводило до формування рабдоміолізної НН, збільшення ступеня тяжкості якої корелювало зі зростанням дози гліцерину та часом після його введення. Величина FE_{Na} збільшилася з 0,4% у «контролі» до 1,3%, 1,5% і 1,9% на 3, 6 та 9 добу відповідно за дози гліцерину у 5 мг/кг.

Внутрішньочеревні ін'єкції водного розчину C_{60} дозою у 1 мг/кг понизили ці показники на 9–13%, а зі збільшенням дози водного розчину C_{60} удвічі (2 мг/кг) його позитивний ефект зріс лише на 4–5% упродовж експерименту (рис. 1).

Збільшення дози гліцерину до 10 і 15 мг/кг додатково збільшило величину FE_{Na} на 15–18% і 11–15% відповідно порівняно з «контролем». Застосування водного розчину C_{60} в обох випадках зменшило ці показники на 14–17% за дози у 1 мг/кг і на 22–28% за дози у 2 мг/кг упродовж експерименту (рис. 1). Таким чином, найбільший терапевтичний ефект був виявлений за застосування водного розчину C_{60} дозою у 2 мг/кг на 9-ту добу після розвитку рабдоміолізу.

Вміст ЛПНГ за використання гліцеринових ін'єкцій дозою у 5 мг/кг зріс на 3–5% порівняно з «контролем». Водночас, застосування водного розчину C_{60} дозами у 1 і 2 мг/кг привело до пониження рівня ЛПНГ майже до контрольних значень упродовж експерименту (рис. 2).

Вміст ЛПНГ за використання гліцеринових ін'єкцій дозою у 10 мг/кг зріс на 7–15% порівняно з «контролем». Водночас, застосування водного розчину C_{60} дозою у 1 мг/кг привело до пониження рівня ЛПНГ на 6–9%, а підвищення дози водного розчину C_{60} удвічі (2 мг/кг) майже не вплинуло на рівень його терапевтичного ефекту упродовж експерименту (рис. 2).

Вміст ЛПНГ за використання гліцеринових ін'єкцій дозою у 15 мг/кг зріс на 27% і 49% на 3 та 9 добу відповідно порівняно з «контролем». А позитивний терапевтичний вплив ін'єкцій водного розчину C_{60} склав 11–18% за дози у 1 мг/кг і додатково зріс на 6–8% за дози у 2 мг/кг. Таким чином, ін'єкції водного розчину C_{60} дозою у 1 мг/кг знижували вміст ЛПНГ в середньому на 13–18%, а підвищення дози водного розчину C_{60} удвічі сприяло зменшенню рівня ЛПНГ лише на тяжких стадіях рабдоміолізу.

У щурів контрольної групи не спостерігали жодних відхилень від нормальної гістологічної будови нирки (табл., рис. 3).

У всіх щурів, які отримували гліцерин, спостерігали такі ушкодження нирок: зморщування (ретракцію) ниркових клубочків, потовщення Боуменової капсули, запальну реакцію, крововиливи, тубулярний та інтерстиціальний некрози (більш інтенсивні у корі

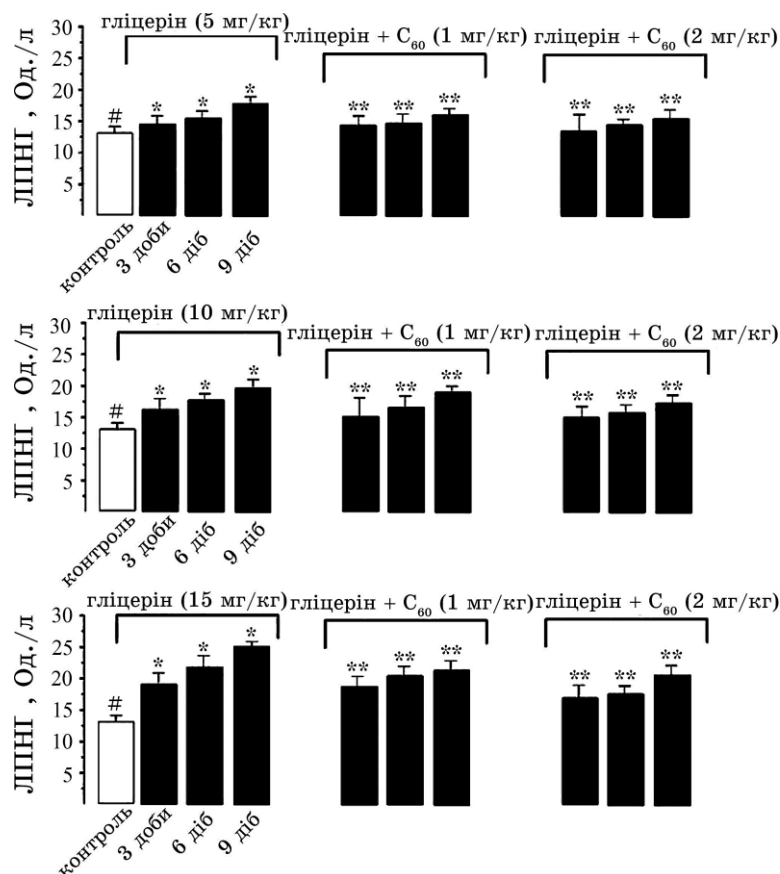


Рис. 2. Вміст ЛПНГ у крові щурів через рабдоміолізне пошкодження нирок і введення водного розчину C₆₀. * $p < 0,05$ щодо групи «контроль»; ** $p < 0,05$ щодо групи «гліцерин».²

нирки) (рис. 3). Інтенсивність цих ознак зростала зі збільшенням дози введенного гліцерину (табл.). Крім того, у щурів, які отримували гліцерин дозою у 15 мг/кг порушувалася каналчаста структура у частини ниркових каналців медулярної зони.

У щурів, які отримували ін'єкції водного розчину C₆₀ дозою у 1 мг/кг на тлі рабдоміолісної ниркової недостатності, меншим був ступінь некрозу у ниркових каналцях і сполучній тканині нирок, а також менша кількість ниркових клубочків виглядала зморщеною (табл., рис. 4).

Отже, терапевтичне введення водорозчинних C₆₀ дозою у 1 мг/кг зменшило ступінь прояву частини патогістологічних ознак пошкодження нирок, викликаних гліцерин-індукованим рабдоміолізом.

ТАБЛИЦЯ. Патогістологічні зміни в нирках щурів через рабдоміолізне пошкодження нирок шляхом введення гліцерину та дії водного розчину C_{60} * 4.

Патогістологічні зміни	Групи	Контроль							
		Гліцерин (5 мг/кг)	Гліцерин (5 мг/кг) + C_{60} (1 мг/кг)	Гліцерин (10 мг/кг)	Гліцерин (10 мг/кг) + C_{60} (1 мг/кг)	Гліцерин (15 мг/кг)	Гліцерин (15 мг/кг) + C_{60} (1 мг/кг)	Гліцерин (15 мг/кг)	Гліцерин (15 мг/кг) + C_{60} (1 мг/кг)
Потовщення Боуменової капсули		—	+	+	+	+	+	+	+
Зморщення (ретракція) ниркових клубочків		—	+	+	+	+	+	+	+
Гломерулярний фіброз		—	—	—	—	—	—	—	—
Запалення		—	+	+	+	+	+	+	+
Тубулярний некроз		—	+	+	+	+	+	+	+
Інтерстиціальний некроз		—	+	+	+	+	+	+	+
Крововиливи (геморрагія)		—	+	+	+	+	+	+	+
Втрата тубулярної структури ниркових грубочок		—	—	—	—	—	—	—	—

Примітка: *Інтенсивність реакції: «—» — відсутня; «+» — слабка; «++» — середня; «+++» — сильна.

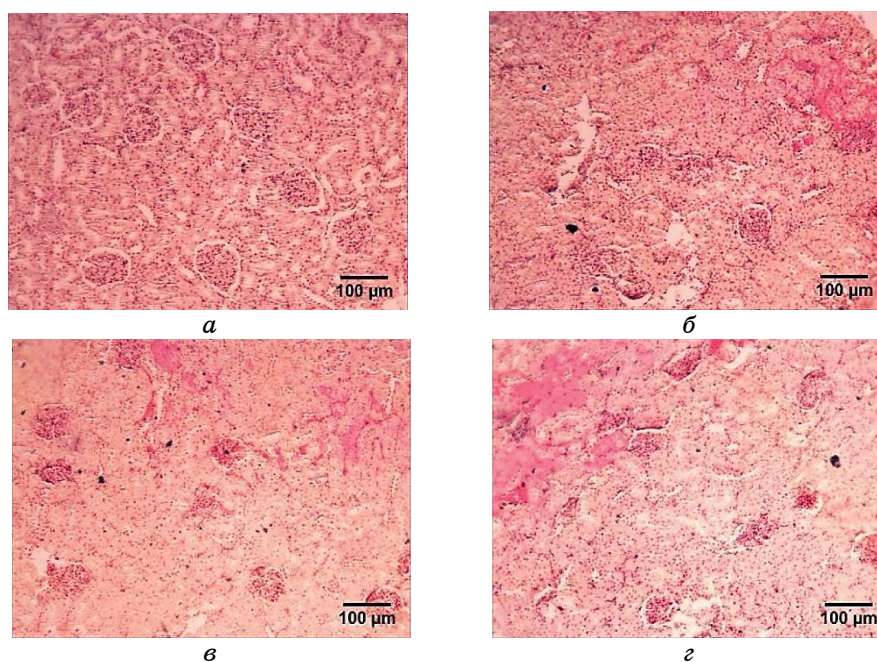


Рис. 3. Патогістологічні зміни у нирці щурів за рабдоміолізного пошкодження нирок шляхом введення гліцерину: *a* — контроль; *б* — гліцерин дозою у 5 мг/кг; *в* — гліцерин дозою у 10 мг/кг; *г* — гліцерин дозою у 15 мг/кг.⁴

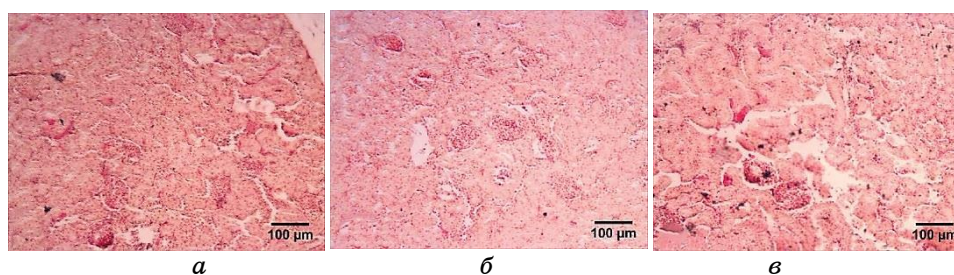


Рис. 4. Патогістологічні зміни у нирці щурів за рабдоміолізного пошкодження нирок та дії водного розчину C_{60} (1 мг/кг): *a* — гліцерин дозою у 5 мг/кг; *б* — гліцерин дозою у 10 мг/кг; *в* — гліцерин дозою у 15 мг/кг.⁵

4. ВИСНОВКИ

Одержані результати свідчать, що терапевтичне застосування водорозчинних C_{60} знижує рівень ЛПНГ у крові за розвитку НН,

спричиненої рабдоміолізісним пошкодженням скелетних м'язів, що підтверджується патогістологічною аналізою ниркової тканини (зокрема пониженням ступеня тубулярного та інтерстиціального некрозів, зменшенням ретракції ниркових клубочків). Враховуючи той факт, що НН має летальність до 30% і наразі немає адекватних методів її швидкого подолання, а основою лікування є агресивна підтримувальна терапія, яка призводить до хронічних побічних захворювань, пов'язаних з підвищенням рівня ЛПНГ, запропонована вперше фуллеренова терапія цієї патології відкриває нові перспективи для клінічних досліджень.

ПОДЯКА

Роботу частково підтримано проектом МОН України РК-0122U001535.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. Petejova and A. Martinek, *Crit. Care Lond. Engl.*, **18**, No. 3: 224 (2014); <https://doi.org/10.1186/cc13897>
2. J. Wu, X. Pan, H. Fu, Y. Zheng, Y. Dai, Y. Yin, Q. Chen, Q. Hao, D. Bao, and D. Hou, *Sci. Rep.*, **7**, No. 1: 1 (2017); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10693-4>
3. J. Barasch, R. Zager, and J. V. Bonventre, *Lancet*, **389**, No. 10071: 779 (2017); [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30543-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30543-3)
4. F. E. Nielsen, J. J. Cordtz, T. B. Rasmussen, and C. F. Christiansen, *Clin. Epidemiol.*, **2020**: 989 (2020); <https://doi.org/10.2147/CLEP.S254516>
5. Sh. A. Al laham, *Braz. J. Pharm. Sci.*, **54**, No. 1: e17442-1 (2018); <https://doi.org/10.1590/s2175-97902018000117442>
6. I. B. Colina, *Attend. Phys.*, **1**: 63 (2012).
7. N. D. Vaziri, *Am. J. Physiol. Renal. Physiol.*, **290**, No. 2: F262 (2006); <https://doi.org/10.1152/ajprenal.00099.2005>
8. I. B. Colina, U. Stavrovskaya, and E. M. Shilov, *Ter. Archive*, **76**, No. 9: 75 (2004).
9. C. K. Abrass, *Am. J. Nephrol.*, **24**: 46 (2004); <https://doi.org/10.1159/000075925>
10. M. Heloisa, M. H. Shimizu, T. M. Coimbra, M. de Araujo, L. F. Menezes, and A. C. Seguro, *Kidney Int.*, **68**, No. 5: 2208 (2005); <https://doi.org/10.1111/j.1523-1755.2005.00677.x>
11. T. I. Halenova, I. M. Vareniuk, N. M. Roslova, M. E. Dzerzhynsky, O. M. Savchuk, L. I. Ostapchenko, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *RSC Adv.*, **6**, No. 102: 100046 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA20291H>
12. C. A. Ferreira, D. Ni, Z. T. Rosenkrans, and W. Cai, *Nano Research*, **11**: 4955 (2018); <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2092-y>
13. T. Halenova, N. Raksha, O. Savchuk, L. Ostapchenko, Y. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *BioNanoSci*, **10**: 721 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00762-w>

14. Yu. I. Prylutsky, I. V. Vereshchaka, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, O. O. Gonchar, O. A. Kyzyma, U. Ritter, P. Scharff, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mischenko, and A. I. Kostyukov, *J. Nanobiotechnol.*, **15**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1186/s12951-016-0246-1>
15. D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, K. I. Bogutska, O. P. Motuziuk, N. Y. Nurishchenko, Yu. I. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, No. 13: 6812 (2021); <https://doi.org/10.3390/ijms22136812>
16. D. Nozdrenko, T. Matvienko, O. Vygovska, V. Soroca, K. Bogutska, A. Zholos, P. Scharff, U. Ritter, and Yu. Prylutsky, *Applied Nanoscience*, **12**: 467 (2022); <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01703-z>
17. H. Trillaud, P. Degrèze, C. Combe, C. Deminière, J. Palussière, S. Benderbous, and N. Grenier, *Magn. Reson. Imaging*, **13**: 233 (1995). [https://doi.org/10.1016/0730-725X\(94\)00114-I](https://doi.org/10.1016/0730-725X(94)00114-I)
18. N. Candela, S. Silva, B. Georges, and C. Cartery, *Ann. Intensive Care*, **10**, No. 1: 27 (2020); <https://doi.org/10.1186/s13613-020-0645-1>
19. K. I. Bohuts'ka, Iu. I. Pryluts'kyi, and D. M. Nozdrenko, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1: 91 (2014).
20. D. N. Nozdrenko and K. I. Bogutska, *Biopolym. Cell*, **21**, No. 3: 283 (2005) (in Russian); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006F3>
21. S. V. Prylutska, I. I. Grynyuk, K. O. Palyvoda, and O. P. Matyshevska, *Exp. Oncol.*, **32**, No. 1: 29 (2010).
22. Yu. I. Prilutski, S. S. Durov, V. N. Yashchuk, T. Yu. Ogul'chansky, V. E. Pogorelov, Yu. A. Astashkin, E. V. Buzaneva, Yu. D. Kirghizov, G. V. Andrievsky, and P. Scharff, *Europ. Phys. J. D*, **9**, Nos. 1–4: 341 (1999).
23. N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, and F. Moussa, *Nano Lett.*, **5**: 2578 (2005); <https://doi.org/10.1021/nl051866b>
24. S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska, V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutsky, V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **27**: 715 (2019); <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1634055>
25. *Bancroft's Theory and Practice of Histological Techniques* (Eds. S. Kim Suvarna, Christopher Layton, and John D. Bancroft) (Elsevier: 2019).
26. U. Khalid, G. Pino-Chavez, P. Nesargikar, R. H. Jenkins, T. Bowen, D. J. Fraser, and R. Chavez, *J. Histol. Histopathol.*, **3**: 1 (2016); <https://doi.org/10.7243/2055-091X-3-1>

¹Lesya Ukrainka Volyn National University,
Volya Avenue, 13,
UA-43025 Lutsk, Ukraine

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

³Municipal Institution of Higher Education
'Volyn Medical Institute' of the Volyn Oblast Council,
2, Lesya Ukrainka Str.,
UA-43000 Lutsk, Ukraine

⁴National University of Life and Environmental Science of Ukraine,
19, Horikhuvatskyi Shliakh Str., Bldg. 1, Off. 12,
UA-03041 Kyiv, Ukraine

¹ **Fig. 1.** Change in the value of FE_{Na} with rhabdomyolytic damage to the kidneys of rats and C_{60} aqueous solution administration. * $p < 0.05$ compared to the control group; ** $p < 0.05$ relative to the 'glycerol' group.

² **Fig. 2.** The content of LDL in the blood plasma of rats with rhabdomyolytic damage to the kidneys and C_{60} aqueous solution administration. * $p < 0.05$ compared to the control group; ** $p < 0.05$ relative to the 'glycerol' group.

³ **TABLE.** Pathohistological changes in the eyes of the eyes with rhabdomyolysis disorders following the introduction of glycerin and aqueous solution C_{60} .

⁴ **Fig. 3.** Pathohistological changes in the kidney of rats with rhabdomyolytic damage to the kidneys by the administration of glycerol: *a*—control; *б*—glycerol at a dose of 5 mg/kg; *в*—glycerine at a dose of 10 mg/kg; *г*—glycerine in a dose of 15 mg/kg.

⁵ **Fig. 4.** Pathohistological changes in the kidneys of rats with rhabdomyolytic damage to the kidneys and C_{60} aqueous solution (1 mg/kg) action: *a*—glycerol at a dose of 5 mg/kg; *б*—glycerine at a dose of 10 mg/kg; *в*—glycerine at a dose of 15 mg/kg.

PACS numbers: 01.30.Rr, 01.30.Tt, 81.05.U-, 87.85.Rs, 88.05.Qr, 88.20.dj, 91.62.Bf

Використання вуглецевих наноматеріалів для регуляції стресостійкості у сільськогосподарських рослин

С. В. Прилущка, Т. А. Ткаченко, В. В. Ткаченко

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15,
03041 Київ, Україна¹*

Зацікавленість наноалотропами вуглецю, до яких належать графен, фуллерен та їхні похідні, одно- та багатошарові нанотрубки, щодо використання їх у промисловості, медицині, фармації не оминула і сільськогосподарську галузь. Постійно зростає кількість досліджень стосовно впливу вуглецевих наноматеріалів на організм рослин, в яких не лише розглядаються ці наночастинки як новий клас ксенобіотиків, а і з точки зору практичного використання їх у рослинництві: як регуляторів росту та розвитку; як речовин, що підвищують стійкість різних культур до абіотичного стресу; як таргетних засобів для доставки добрив, засобів захисту рослин; як стимуляторів накопичення фармацевтично активних сполук. Дані досліджень є достатньо суперечливими, оскільки відрізняються з огляду на вид рослини та стадію її онтогенезу, особливості її вирощування, тип наноалотропів вуглецю, дозу, спосіб і тривалість експозиції, розмір наночастинок і їхню чистоту. За високих концентрацій вуглецеві наночастинки здатні спричиняти токсичні ефекти, які супроводжуються впливом на процеси росту та розвитку рослин, пригніченням фотосинтетичних процесів і розвитком окисного стресу. Разом з тим, за низьких і помірних концентрацій наночастинки вуглецю переважно стимулюють проростання насіння, ріст і розвиток вегетативних частин рослини та коренів, поліпшують ефективність фотосинтезу, сприяють захисту рослини від дії стресових умов довкілля та накопиченню фармацевтично цінних сполук. Представлений огляд узагальнює дані останніх наукових досліджень щодо впливу наноалотропів вуглецю на організм рослин і можливості використання їх як регуляторів стресостійкості під час вирощування сільськогосподарських культур.

Carbon nanoallotropes, namely, graphene, fullerene and their derivatives, single- and multiwalled nanotubes, cause the great interest to researchers and their using not only in industry, medicine, pharmacy, but also in agriculture. There is a large number of literary data on the effect of carbon

nanomaterials against the plant organism, not only as xenobiotics, but their use in crop production, namely, as: growth and development regulators; substances to increase the resistance of various crops to abiotic stress; targeted means for the delivery of fertilizers, plant protection means; stimulators of the accumulation of pharmaceutically active compounds. Research data are contradictory, as they differ in terms of the type of plant and the stage of its ontogenesis, the peculiarities of its cultivation, the type of nanoallotropes of carbon, the dose, method and duration of exposure, the size and purity of nanoparticles. At high concentrations, carbon nanoparticles cause toxic effects, which are accompanied by an impact on the processes of plant growth and development, inhibition of photosynthetic processes, and the induction of oxidative stress. At the same time, at low and moderate concentrations, carbon nanoparticles mainly stimulate the germination of seeds, the growth and development of vegetative parts of the plant and roots, improve the efficiency of photosynthesis, and contribute to both the protection of the plant from the effects of stressful environmental conditions and the accumulation of pharmaceutically valuable compounds. The presented review summarizes the data of the latest scientific research on the effect of carbon nanoallotropes on the plant organism and the possibility of their use as regulators of stress resistance in the cultivation of agricultural crops.

Ключові слова: наночастинки вуглецю, одношарові та багатшарові нанотрубки, графен, фуллерен C_{60} , стресостійкість, рослини.

Key words: carbon nanoparticles, single- and multiwalled nanotubes, graphene, fullerene C_{60} , stress resistance, plants.

(Отримано 18 серпня 2023 р.)

1. ВСТУП

Наразі сільськогосподарська галузь зазнає істотних модифікувань, які пов'язані з глобальними кліматичними змінами, тотальним забрудненням довкілля, пов'язаним, в тому числі, і з воєнними діями, виснаженням ґрунтів, широким застосуванням біотехнологічних культур, інфекційними захворюваннями рослин, що потребує нестандартних методів ведення господарства задля збереження врожайності сільськогосподарських культур [1, 2]. Все частіше території з помірним кліматичним поясом, на яких вирощуються такі традиційні культури як пшениця, ячмінь, гречка, соняшник, ріпак, цукрові буряки, відчувають вплив екстремальних умов — посухи, кислотності ґрунту, засолення, аномального підвищення або пониження температури повітря, дії різноманітних полутантів, що призводить до погіршення якості та зменшення кількості отриманої сільськогосподарської продукції [3, 4].

Саме тому для забезпечення стабільності врожаю необхідною умовою є підвищення стійкості сільськогосподарських рослин до стрес-чинників різноманітного походження. На даний час реалізація цієї мети є багатовекторною та включає застосування нанодобрив і засобів хемічного захисту, підтримку фітогормонального балансу в критичні фази розвитку рослини, використання більш стійких сортів і ліній рослин, створених методами традиційної селекції та генної інженерії, а також сучасних агротехнологій [5–9].

Звичайно, вказані підходи дають результати з точки зору максимально стабільних врожаїв і пониження стресу у рослин, проте викликають серйозну стурбованість щодо екологічних аспектів в цілому та безпечності отриманої продукції для кінцевого споживача. Надмірне застосування добрив, пестицидів призводить до забруднення повітря, ґрунтів, поверхневих вод і сільськогосподарської сировини.

Сучасний розвиток науки й аграрного сектору потребує нових засобів підвищення продуктивності та стресостійкості рослин, які відповідали б сучасним вимогам щодо безпеки й екологічності. Синтеза вуглецевих наносполук, які мають високий ступінь біосумісності, відкриває широкі перспективи використання їх, зокрема в рослинництві.

Зважаючи на вищесказане, нами було проведено аналізу сучасних наукових досліджень щодо використання вуглецевих наноматеріалів як регуляторів стресостійкості у рослин.

2. ПРОНИКНЕННЯ НАНОАЛОТРОПІВ ВУГЛЕЦЮ ТА ВПЛИВ ЇХ НА РОСЛИННІ КЛІТИНИ

Наноалотропи вуглецю (фуллерени, нанотрубки, графен) набули широкого і перспективного застосування у медицині та фармакології [10–12]. Так, особливістю фуллеренів C_{60} є їхня низька токсичність, антиоксидантні властивості, які пов'язані з подвійними π -зв'язками в їхній структурі, а також здатність достатньо легко долати плазматичну мембрану та гематоенцефалічний бар'єр, що робить їх перспективними засобами цільової доставки різних лікарських засобів [12]. Вуглецеві нанотрубки, крім вищеперерахованих властивостей, є перспективними засобами відновлення пошкоджених нейронів, синапсів і колагенових структур [13–15].

Мало вивченим є вплив наноалотропів вуглецю на організм рослин. В цілому взаємодія рослини з наносполуками є складною та визначається формою наноматеріалу, його розміром, розчинністю, дозою, характеристиками поверхні, а також генотипом і віком рослини, шляхом впливу, особливостями ґрунту чи живильного середовища [16–20].

2.1. Вуглецеві нанотрубки

Авторами [17] показано, що для проникнення у клітину одношарових вуглецевих нанотрубок вирішальне значення мають їхні довжина та діаметер. Якщо ці параметри є надто малими, одношарові вуглецеві нанотрубки можуть швидко виходити за межі клітини, а за дуже великих розмірів, навпаки, залишатися у позаклітинному просторі або ж у цитоплазмі, але в стані обмеженої рухливості.

За використання трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що багат шарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) за екзогенного застосування в концентрації у 5 мг/мл вбиралися розсадою томатів і розподіл їх відбувався у клітинах кореня [21]. Разом з тим, за даними інших авторів, томати, що вирощувалися у ґрунті за присутності багат шарових вуглецевих нанотрубок, вбирають їх і біорозподіляють у різних тканинах та органах, включаючи листя й плоди [22].

Здатність вуглецевих нанотрубок проникати через мембрани має перспективне використання в генній інженерії рослин. Автори Kwak *et al.* [23] синтезували комплекс одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) з хітозаном і довели, що таким чином вони здатні доставляти плазмідну ДНК у хлоропласти різних видів зрілих рослин (*Eruca sativa*, *Nasturtium officinale*, *Nicotiana tabacum* і *Spinacia oleracea*) без застосування біолітичних або хімічних методів.

В іншому дослідженні [24] було встановлено, що на розподіл одношарових вуглецевих нанотрубок у протопластах впливають їхні розміри, а не величина дзета-потенціалу. Автори зазначають, що одношарові вуглецеві нанотрубки, в яких міститься ДНК, ліпше взаємодіють з гліцероліпідами мембран хлоропластів, аніж з фосфоліпідами. Також в цьому дослідженні було встановлено, що в клітинах, протопласти яких містять більше хлоропластів (мезофіл, замикальні клітини), одношарові вуглецеві нанотрубки більш ефективно інтерналізуються, ніж у клітинах, які мають менше хлоропластів (епідермальні клітини).

Згідно з дослідженням Giraldo *et al.* [25], механізм проникнення одношарових вуглецевих нанотрубок через мембрану хлоропластів включає взаємодію їх з гліцероліпідами, які облямовують наночастинки. Саме руйнування мембрани хлоропласта зумовлює адсорбцію ліпідів на гідрофобній поверхні вуглецевих нанотрубок. Цей шар зв'язує їх із внутрішньою частиною хлоропластів. Вуглецеві нанотрубки зазнають кінетичного вбирання ліпідами, а мембрана хлоропласта в подальшому знову відновлюється.

Позакореневе оброблення (обприскування) рослин розчином одношарових вуглецевих нанотрубок спричиняло зміни мікромо-

рфології листя та структури й функцій хлоропластів. Концентрація цих вуглецевих наночастинок становила 300 мг/л і приводила до збільшення кількості епікутикулярного воску на адаксіальній та абаксіальній поверхні оброблюваних листків, що, на думку авторів, є результатом механічного стрес-ефекту, подібного до того, який викликають комахи. У хлоропластах одношарові вуглецеві нанотрубки у вказаній концентрації викликали набряк ламель строми та тилакоїдів гран і розмитість країв останніх, що призводило до значного інгібування фотосинтезу за рахунок пониження кількості фотохімічно активних центрів ФСII [26].

Було доведено, що за високих концентрацій одношарові вуглецеві нанотрубки є токсичними для протопластів гусимки звичайної (*Arabidopsis thaliana* — дводольні) і рису японського (*Oryza sativa subsp. japonica* — однодольні); водночас, критичним параметром токсичності частинок є їхній нанорозмір. Авторами Shen *et al.* [27] відмічено зміну розподілу наночастинок упродовж короткого терміну від рівномірного до кластеризації й агрегації навколо клітин рослин. Концентрація одношарових вуглецевих нанотрубок у середовищі культивування у 25 мкг/мл викликала вже через 6 годин після оброблення загибель близько 25% протопластів; водночас, клітини, які залишалися на віддалі від наночастинок зберігали свою життєдіяльність. Автори встановили, що загибель клітин відбувалася апоптоз-залежним шляхом і залежала від концентрації нанотрубок, а відповідно, і кількості кластерів. Ці ефекти одношарових вуглецевих нанотрубок було доведено інтенсивним утворенням активних форм кисню (АФК), конденсацією хроматину та TUNEL-позитивним ефектом в нативних клітинах листя гусимки та рису.

Дані щодо впливу багатошарових вуглецевих нанотрубок на рослини не є однозначними. Так, у дослідженні Begum *et al.* [18] відзначається, що ця форма наноалотропів вуглецю є токсичною для гідропонної культури червоного шпинату, салату, рису й огірків, що проявлялося зменшенням біомаси, довжини коренів, пагонів, кількості листків, їхніх площі та форми за концентрації багатошарових вуглецевих нанотрубок у розчині у 1000 мг/л та 2000 мг/л порівняно з необробленими рослинами. За використання методу витоку електроліту як індикатора пошкодження мембрани показано незначну токсичність багатошарових вуглецевих нанотрубок в дозах у 20 мг/л і 200 мг/л після 15 днів впливу, тоді як за концентрації у 1000 мг/л і 2000 мг/л БВНТ різко збільшувався витік електроліту, що, на думку авторів, свідчить про індукцію вуглецевими наночастинами утворення АФК.

Разом з тим, інші автори [28], які вирощували катранус рожевий (*Catharanthus roseus*) з насіння на безгормональному середо-

вищі МС із додаванням 50, 100 і 150 мг/л багатопарових вуглецевих нанотрубок, навпаки, відмічали збільшення індексів росту рослин за такими параметрами як ширина і площа листя, його свіжа маса, довжина кореня та загальна біомаса рослин. Автори показали збільшення у проростках вмісту хлорофілу *a* і *b*, каротиноїдів, білку, активності каталази та пероксидази, а також фармацевтично цінних вторинних метаболітів — розчинних фенолів та алкалоїдів. Окрім того, внесення у культуральне середовище багатопарових вуглецевих нанотрубок за концентрацій у 100–150 мг/л супроводжувалося стимуляцією процесу калюсогенезу. Ряд інших авторів також відмічають позитивний вплив багатопарових вуглецевих нанотрубок на ріст і розвиток рослин, зокрема брокколі, кукурудзи [29–32].

Було досліджено вплив багатопарових вуглецевих нанотрубок за різних концентрацій на рослини квасолі, які вирощували на гідропонії, та на розвиток ґрунтових мікробів *Mesorhizobium sp.* і *Nitrosomonas stercoris*, які відіграють важливу роль у кругообігу вуглецю, забезпеченні родючості ґрунту та росту рослин. Авторами Keita *et al.* [33] встановлено, що рослини квасолі є стійкими до дії БВНТ за концентрації у 50 мкг/мл, тоді як за концентрацій у 250 і 500 мкг/мл спостерігалось пониження росту, розвитку рослин і навіть загибель їх. В той же час, за концентрації у 500 мкг/мл багатопарові вуглецеві нанотрубки істотно не впливали на ріст досліджуваних ґрунтових мікроорганізмів, а значний інгібіторний вплив проявлявся за концентрацій у 750 і 1000 мкг/мл БВНТ.

Промислові наноматеріали потрапляють у довкілля не в очищеному вигляді, а у вигляді певних домішок, які також впливають на прояв їхніх біологічних ефектів. Так, згідно з дослідженням Miralles *et al.* [34], багатопарові вуглецеві нанотрубки промислового класу (75 мас.%) спричиняли подовження коренів у люцерни й пшениці та не проявляли вираженої токсичності під час проростання насіння в концентрації до 2560 мг/л. Домішки каталізатора теж посилювали подовження коренів у сходів люцерни, а також проростання пшениці. Водночас, автори встановили, що вуглецеві нанотрубки промислового класу адсорбувалися на поверхнях коренів обох культур, але значного вбирання чи транслокації їх не спостерігали.

2.2. Фуллерени C_{60} та їхні похідні

Авторами Avanası *et al.* [35] показано низьку біодоступність фуллерену C_{60} у рослин. Так, рослини вбирали $\cong 7\%$ $^{14}C_{60}$, переважна більшість наночастинок накопичувалася в коренях (40–47%) і бульбах (22–23%), значно менше в стеблі (12–16%) і листі (18–

22%).

Аналогічні результати було одержано й іншими дослідниками. Так, у роботі Wang *et al.* [36] було показано найбільше дозо- і часозалежне накопичення міченого водорозчинного похідного фуллеренолу у коренях пшениці. За низької концентрації у 2,5 мкг/мл вуглецеві наночастинки накопичувалися більш інтенсивно, тоді як за високої, навпаки, накопичення їх пригнічувалося. Лише в незначних кількостях наночастинки фуллеренолу транспортувалися у стебла та листя.

У роботі Kole *et al.* [37] за використання інфрачервоної спектроскопії на основі перетвору Фур'є показано вбирання, переміщення та накопичення фуллеролу в органах гіркої дині (*Momordica charantia*), включаючи черешки, листя, квіти та плоди. Автори припускають, що основними механізмами вбирання фуллеролу у рослинах є транспірація, що виникає за випаровування води з органів пагона, градієнт концентрації наночастинок у рослинному континуумі, а також гідрофобна взаємодія між наночастинками та восковими шарами рослинних клітин.

За оброблення розчином наночастинок фуллерену C_{60} (розміром у 20–100 нм за розчинності $< 10^{-9}$ мг/л) проростків пшениці (*Triticum aestivum* L.) не відмічалось гострої фітотоксичності, однак за короткотривалої дії розчину наночастинок структуру пор коренів пшениці було заблоковано. За використання трансмісійної електронної мікроскопії й оптичної мікроскопії високої потужності було показано стиснення ендотеліальних клітин кореня та пошкодження структури внутрішньої стінки екструзією частинок фуллерену C_{60} [38].

Після оброблення рослин рису фуллереном C_{60} в концентрації у 600 мг/кг упродовж 130 діб відбувалося вбирання наночастинок коренями рису, з яких вони надходили у стебла та волоть, водночас утворюючи агрегати у тканинах [39].

Авторами Guo *et al.* [40] відмічено негативну дію вуглецевих наночастинок на рослини рису. Так, після оброблення фуллереном C_{60} в дозах у 20 мг/л і 100 мг/л у рослинах рису знижувалася концентрація таких фітогормонів як дигідрозеатин рибозид (23% і 18%), зеатин рибозид (23% і 18%), абсцизова кислота (11,1% і 12,7%), брасинолід (12,9% і 13,1%) і гіберелінова кислота 4 (12,9% і 13,1%) порівняно з контролем. Разом з тим авторами відмічено збільшення концентрації гіберелінової кислоти 3 на 7% і метилжасмонової кислоти на 19,4% після оброблення рослин рису фуллереном C_{60} за концентрації у 100 мг/л.

Іншими дослідниками було показано, що похідні фуллерену, — полігідроксифуллерени (фуллерол, фуллеренол), — не викликають токсичної дії на рослини. Авторами доведено сприятливий вплив полігідроксильованих фуллеренів за низьких концентрацій

у 1 і 5 мг/л на густину культури водорості *Pseudokirchneriella subcapitata* із збільшенням цього показника до 72%, а також на проростки *Arabidopsis thaliana* із збільшенням довжини гіпокотилу [41].

2.3. Графен і його похідні

Графенові наноматеріали знайшли достатньо широке застосування у різних галузях промисловості та медицині; тому вони вважаються новими ксенобіотиками [42]. Зважаючи на це, активно вивчається накопичення їх і біологічні ефекти в організмі рослин, зокрема рису [43], вівса звичайного [44], конюшини білої [45], півників болотяних [46], пшениці [42], ріпаку [47], капусти, червоного шпинату та салату [48], томатів [48–49], кукурудзи [50, 51], полуниці [52], алое вера [53].

У молодих рослинах гусимки звичайної після дії низьких концентрацій (в межах мкг/л) оксиду графену не спостерігалось значного накопичення наноматеріалів у клітинах мезофілу та паренхіми листка або стебла, а також у ситоподібних елементах листків, стебел або коренів. Водночас, автори спостерігали значне накопичення оксиду графену в корневих волосках і клітинах кореневої паренхіми [54].

Аналогічні результати одержано й іншими авторами. Так, в умовах гідропонного культивування пшениці (*Triticum aestivum* L.) після оброблення міченим ^{14}C графеном встановлено проникнення його в корені пшениці та переміщення в пагони з низькою швидкістю доставки ($< 2\%$). За використання трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що інтерналізований графен проникає в сусідні клітини через плазмодесми, тобто по симпластичному шляху. Основним місцем проникнення графену в кореневі клітини для подальшої транслокації є верхівка кореневого волоска, оскільки в ньому первинні клітинні стінки значно тонші [55]. Внесення міченого ^{13}C оксиду графену в дозі у 1,0 мг/мл до живильного середовища, де вирощувалася пшениця, через 15 днів приводило до накопичення наноструктури переважно в коренях, однак з обмеженою транслокацією до стебла та листя [42].

Авторами Xiao *et al.* [47] досліджено вплив оксиду графену дозою у 1000 мг/л на тканини кореня ріпаку. А саме, за використання трансмісійної електронної мікроскопії було показано розриви та розмитості клітинних стінок кореня ріпаку; водночас, виявляли плазмоліз без очевидних змін у структурі органодів, а також накопичення наночастинок у міжклітинному просторі.

Літературні дані щодо токсичності графену є суперечливими. Так, у дослідженнях Wang *et al.* [56] показано, що внесення графену в ґрунт у концентрації в $50 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ супроводжувалося поліп-

шенням морфометричних показників рослин, посиленням вбирання кукурудзою поживних речовин, а саме, в наземній частині збільшувався вміст загального Нітрогену, Фосфору та Калію. Авторами Mirza *et al.* [57] доведено, що із застосуванням оксиду графену у діапазоні 300–1200 мг/л спостерігалася позитивна дія на ростові процеси *Vigna radiata L.* за рахунок збільшення довжини коренів і пагонів, кількості листя, кількості кореневих бульбочок, стручків і насіння в стручку. Також за дії оксиду графену спостерігалася збільшення вмісту хлорофілу та каротиноїдів, сухої маси листків і коренів у рослинах полуниці та підвищення врожайності [52].

Є літературні дані про негативну дію графену на ріст і розвиток рослин. Так, графен за концентрацій у 50, 100, 200 мг/л негативно впливав на проростання насіння рису та подальший ріст рослини й морфологічні показники — довжину та вагу кореня й стебла [58]. Оксид графену за концентрації у 1,0 мг/мл перешкоджав розвитку та росту рослин пшениці, пошкоджував клітинну структуру й ультраструктуру кореня та сприяв розвитку окисного стресу [42]. В гідропонній культурі оксид графену у діапазоні концентрацій 0,01–1,0 мг/л індукував пониження гідравлічної провідності й експресії гена аквапорину, а також окисний стрес [59]. В коренях рису після дії оксиду графену відбувалося пошкодження клітинних структур, індукція окисного стресу та пригнічення різноманітності й чисельності популяцій ендоефітних бактеріальних популяцій [60].

Таким чином, взаємочин рослин з наночастинками та вплив їх на організм рослин залежать від форми, характеристики поверхні, розміру, розчинності, дози/концентрації наноматеріалу, а також умов і терміну оброблення, особливостей ґрунту чи живильного середовища, генотипу та віку рослини. За низьких концентрацій вуглецеві наночастинки стимулюють проростання насіння, ріст і розвиток вегетативних частин рослини та коренів, поліпшують ефективність фотосинтези, сприяють захисту рослини від дії стресових умов довкілля та синтезі біологічно активних сполук, тоді як за високих концентрацій спостерігається негативна дія — токсичні ефекти та пригнічення ростових і синтетичних процесів у рослин.

3. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОЧАСТИНКИ ЯК РЕГУЛЯТОРИ СТРЕСОСТІЙКОСТІ У РОСЛИН

Дія будь-яких зовнішніх чинників, що змінює оптимальні умови росту та розвитку рослини, індукує розвиток стресу. Завдяки еволюційним механізмам, які розвивалися у рослин упродовж багатьох років, вони здатні долати дію стресових біотичних та

абіотичних чинників помірної сили, адаптуватися та виживати [61, 62]. Проте ця еволюція є недосконалою, оскільки за несприятливих умов всі ресурси рослини витрачаються на виживання, що супроводжується пониженням росту рослин, розвитку листя, насіння та коренів, ефективності вбирання поживних речовин, води, стійкості до шкідників і хвороб, а відповідно, й врожайності [63, 64].

Наразі сільськогосподарська галузь і, зокрема, рослинництво мають ряд проблем через поєднання різних абіотичних і біотичних стресів, де нанотехнології можуть дати великонадійні результати, особливо в аспекті активації вторинного метаболізму у рослинах, механізмів адаптації й еволюції як захисту від змінних умов довкілля [65–67].

3.1. Вуглецеві нанотрубки

Згідно з результатами досліджень Martínez-Ballesta *et al.* [29], проростки броколі, вирощені у Гоглендовому розчині з NaCl (100 мМ) за одночасного додавання багатопарових вуглецевих нанотрубок за концентрації у 10 мг/л, здатні ліпше переносити сольовий стрес. За використання багатопарових вуглецевих нанотрубок пришвидшувався ріст рослин порівняно з тими, які вирощувалися на середовищі з NaCl. Крім того, у рослин, які вирощувалися у присутності наночастинок вуглецю, відмічали більшу кількість мембранних білків аквапоринів PIP1 і PIP2, які формують транспортні пори, та підвищену гідравлічну провідність коренів. У рослин броколі, які вирощувалися в присутності багатопарових вуглецевих нанотрубок, відмічали незначне збільшення провідності продихів і фіксацію CO₂, які понижуються за сольового стресу.

Іншими авторами Khodakovskaya *et al.* [22] було вивчено вплив багатопарових вуглецевих нанотрубок на ріст культури клітин тютюну. Зокрема, було встановлено залежність росту клітин і активності генів, що контролюють поділ клітин/утворення клітинної стінки та транспортування води, від додавання цих наночастинок вуглецю у культуру клітин тютюну. Відмічено підвищення експресії гена аквапорину тютюну (NtPIP1) і синтезу відповідного білка NtPIP1 порівняно з контрольними клітинами та клітинами, на які впливали активованим вуглецем. Окрім того, автори спостерігали посилення експресії маркерного гена CusB клітинного поділу та гена NtLRX1 розтягнення клітин і утворення клітинної стінки.

За умови додавання багатопарових вуглецевих нанотрубок у ґелеве середовище, на якому пророщували насіння кукурудзи, сканувальною електронною мікроскопією на поверхні навколоп-

лідника/насінневої оболонки виявлено підвищення пористості та часткове розшарування структури. Автори припускають, що утворені пори значно полегшують надходження води, поживних речовин, кисню, а також дисперсії водної фази багатошарових вуглецевих нанотрубок у насіння, що проростає. Найефективніша концентрація вуглецевих нанотрубок становила 20 мг/л, що супроводжувалося збільшенням індексу росту, вмісту води в морфологічних частинах кукурудзи й, особливо, в корені, який безпосередньо контактував із середовищем [30].

Оброблення рослин кукурудзи у фазі трьох листків наносуспензіями багатошарових вуглецевих нанотрубок (довжиною у 3–12 мкм) за різних концентрацій, приготовлених на 1/2 поживного Гоглендового розчину, приводило до зменшення вмісту АФК, а саме O_2^- і H_2O_2 , у листі кукурудзи. Автори припускають, що оброблення рослин кукурудзи вуглецевими наносуспензіями попереджає пошкодження клітин АФК; водночас, найбільш ефективною була концентрація у 800 мг/л наночастинок. За оброблення проростків кукурудзи багатошаровими вуглецевими нанотрубками за вказаної концентрації спостерігали ряд позитивних ефектів, а саме, підвищувалася активність: ключових фотосинтетичних ферментів (фосфоенолпіруваткарбоксилази (PEPC), рибулозодифосфаткарбоксилази (Rubisco), НАДФ-малікензиму (NADP-ME), НАДФ-малатдегідрогенази (NADP-MDH), піруватфосфатдікінази (PPDK)), ферментів метаболізму азоту — глутамінсинтетази (GS), глутамін-2-оксоглутаратамінотрансферази (GOGAT), глутаматдекарбоксилази (GAD) і глутаматдегідрогенази (GDH). Відмічено також стимуляцію розкриття продихів, поліпшення ефективності фіксації CO_2 , що пов'язане з метаболізмом азоту в проростках кукурудзи. За високих концентрацій БВНТ (1200 мг/л), навпаки, відмічено закупорку корневих пор кукурудзи, що може бути зумовлено пригніченням активності вказаних ферментів [31].

Авторами Samadi *et al.* [68] доведено позитивний вплив одношарових вуглецевих нанотрубок на синтезу біоактивних сполук, розвиток калюсу й антиоксидантну активність у одному з видів чебрецю (*Thymus daenensis*), який є ендеміком Ірану. Десятиденні проростки чебрецю культивували на середовищі МС, використовуючи кілька концентрацій одношарових нанотрубок (25, 50, 100, 125 і 250 мкг/мл). Показано стимулювальну дію ОБНТ на розвиток калюсу за низьких доз (25, 50, 100 мкг/мл), тоді як за високих доз (понад 100 мкг/мл), навпаки, ОБНТ виявляли токсичність і сповільнювали ріст калюсу. За контроль вважали середовище МС без внесення ОБНТ. Крім того, було показано, що ОБНТ активували антиоксидантні молекули й окремі антиоксидантні ферменти, зокрема пероксидазу (POD), поліфенолоксидазу (PPO), фенілаланін-аміак-ліазу (PAL) і дегідрогеназу (DHA), та

сприяли збільшенню вмісту в рослинах чебрецю фармакологічно активних сполук — фенолів, флавоноїдів, розмаринової та транс-ферулової кислот, катехіну, геспередину, ваніліну, карвакролу.

Авторами Natami *et al.* [69] було встановлено, що за низьких концентрацій ОБНТ (50 і 100 мкг/мл) в умовах посухового стресу, змодельованого поліетиленгліколем (0,5–1,5 МПа), за пророщування насіння блекоти чорної (*Hyoscyamus niger*) зменшується його вплив до помірних рівнів. Такий ефект реалізується через посилене вбирання води насінням блекоти, активацію α -амілази, а також пониження показників окисного стресу, зокрема концентрації пероксиду Гідрогену, малонового діальдегіду та витоку електроліту. Відмічалися також зміни у експресії різних антиоксидантних ферментів, — пероксидази, супероксиддисмутази, каталази, аскорбатпероксидази, — та синтезі проліну, фенолів, білків.

Доведено, що використання вуглецевих нанотрубок є ефективним і за біотичних стресів. Так, González-García *et al.* [70] використовували наноформу вуглецю за фітофторозу томатів, викликаному грибом *Alternaria solani*, що привело до зменшення захворюваності й тяжкості перебігу захворювання та підвищення врожаю. Крім того, автори відмічали посилення активності антиоксидантної системи зі збільшенням вмісту аскорбінової кислоти, флавоноїдів та активності ферменту глутатіонпероксидази, а також ефективності використання води й фотосинтези.

Використання БВНТ (6–12 нм — зовнішній діаметер, 2,5–5 нм — внутрішній діаметер, 1–9 мкм — довжина), ОБНТ (1–2 нм — діаметер, 5–30 мкм — довжина), графену (0,5–5 мкм — діаметер, $\approx 0,8$ нм — товщина) та активного вуглецю (5 ± 1 мкм) супроводжувалося збільшенням числа та довжини бокових коренів порівняно з контрольними рослинами томатів. Проте серед вказаних наноалотропів вуглецю показник кількості й довжини бічного кореня (> 1 мм) на саджанець істотно вищий у розсади томатів, які інкубували у присутності БВНТ. Окрім того, БВНТ стимулювали утворення ендogenous оксиду Нітрогену (NO), що підтверджено декількома методами, а саме, з використанням Гріссового реактиву, електронним парамагнетним резонансом, лазерною сканувальною конфокальною мікроскопією разом із вбирачем NO. Як припускають автори, NO є своєрідною низхідною сигнальною молекулою, яка контролює утворення бічних коренів — важливих компонентів адаптивності кореневої системи рослини до різних чинників навколишнього середовища [21].

За додавання БВНТ (10–35 нм — зовнішній діаметер, 6 мкм — середня довжина) в концентрації у 50 мкг/мл в середовище МС змінювалася загальна експресія генів томатів. У листі томатів вуглецеві нанотрубки впливали на експресію генів клітинних ре-

акцій (29 генів), відповіді на стрес (39 генів), транспорту (14 генів), передачі сигналу (13 генів), метаболічних і біосинтетичних процесів (25 генів). У коренях томатів активації багатошаровими вуглецевими нанотрубками піддавалися гени стресових реакцій (10 генів), клітинних процесів (9 генів), транспорту (6 генів), катаболічних, метаболічних і біосинтетичних процесів (22 гени). Серед стресових генів — ген білка теплового шоку (Les.564.1.S1), білка TDR3 (Les.49.1.S1), білка Dem2 (Les.4373.1.S1), аквапорину томатів (LeAqp2), мітоген-активованої протеїнкінази (Les.699.1.S1) [22].

3.2. Фуллерени та їхні похідні

Згідно з дослідженням Subotić *et al.* [71], полігідроксильоване похідне C₆₀-фуллерену, — фуллерол, — в дозі у 200 мг/л використовували для зрошення насіння томатів «Черрі», яке пророщували на кокосовому субстраті. Насіння зрошували 1 раз у 2 доби; після появи перших листків рослини пересаджували в новий субстрат і наночастинки використовували 1 раз на 7 діб. Авторами було показано, що після оброблення вуглецевими наночастинками збільшувалася кількість фотосинтетичних пігментів у листі томатів, швидкість росту рослин, розмір плодів і вміст у них лікопіну порівняно з контролем, а також підвищувалася експресія генів аквапоринів плазматичної мембрани, що поліпшувало проникність води та розчинних речовин по всій рослині. Окрім того, за тривалого оброблення наночастинками спостерігалось підвищення антиоксидантних властивостей у рослин за рахунок підвищення активності каталази, пероксидази та пониження активності супероксиддисмутази. Останнє, за твердженням дослідників, зумовлене здатністю гідроксил-модифікованого фуллеролу брати на себе функцію вловлювача радикалів СОД у клітинах томатів.

Після оброблення фуллеролом насіння гіркої дині (*Momordica charantia*) відмічено, крім збільшення біомаси рослин і врожайності, також активацію синтезу біологічно активних речовин, затребуваних у фармації: кукурбітацину-В і лікопіну — до 74% і 82% відповідно, харантину та інсуліну (протидіабетичні фітопрепарати) — до 20% і 91% відповідно [37].

У роботі Ozfidan-Konakci *et al.* [72] вивчали модулювальну дію похідних водорозчинних фуллеренів на проростки кукурудзи, які піддавалися кобальтовому стресу. Показано, що наночастинки сприяли видаленню пероксиду Гідроґену з тканин через неферментні/ферментні системи, які пов'язані з циклом аскорбат-глутатіону, шляхом збереження конверсії аскорбату, співвідношення глутатіону/дисульфиду глутатіону, а також окиснювальності

відновного стану глутатіону. Використання фуллеренів супроводжувалося пониженням гальмівної дії Кобальту на засвоєння азоту, а також підвищенням активності нітратредуктази, глутаматдегідрогенази, нітритредуктази та глутамінсинтетази у хлоропластах кукурудзи.

Нанопраймування насіння пшениці фуллеренолом у різних концентраціях (10, 40, 80 і 120 нМ), яке в подальшому вирощувалося в умовах соляного стресу (150 мМ NaCl), дало позитивні результати щодо алометричних показників [73]. Зокрема, відмічено відновлення чистого коефіцієнта асиміляції порівняно з контролем, поліпшення метаболізму АФК і пониження показників окисного стресу. Оброблення насіння пшениці фуллеренолом також сприяло внутрішньотканинній регуляції надмірних концентрацій Na^+ за рахунок ліпшого вбирання йонів К, Са та Р з оптимізацією співвідношень Na^+/K^+ , $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ і Na^+/P . В цілому авторами Shafiq *et al.* [73] відмічено збільшення врожайності зерна праймованої пшениці порівняно з рослинами, які зазнавали лише стресового впливу. Окрім того, зібране насіння демонструвало ліпшу схожість і морфометричні показники вирощених з нього рослин (довжини та біомаси пагонів і коренів).

Згідно з дослідженням Borišev *et al.* [74], в умовах посухового стресу позакореневе внесення фуллерену може змінювати внутрішньоклітинний метаболізм води в рослинах цукрового буряка. Автори припускають, що наночастинки фуллерену здатні приєднувати значну кількість молекул води в шарах навколо ядра, виступаючи своєрідним осмолітом. Вочевидь, вода вивільняється в тому випадку, коли осмотичний потенціал клітин знижується настільки, що «сила» дифузії стає більшою, ніж сила водневих зв'язків між молекулами води та фуллеренолом. Окрім того, посуховий стрес зумовлює збільшення вмісту проліну в листках, який є низькомолекулярним осмолітом [75]; проте в оброблених фуллеренолом рослинах цукрового буряка ні в листках, ні в коренях вміст проліну не змінився, на відміну від контрольних, не оброблених вуглецевими наночастинками рослин. Разом з тим фуллерену послаблював окиснювальні ефекти посухового стресу.

За оброблення ріпаку фуллеролом в умовах посухового стресу зростає вміст абсцизової кислоти за рахунок пониження експресії її катаболічного гена CYP707A3. Після оброблення насіння фуллеролом шляхом позакореневого внесення відмічено стимуляцію проростання насіння, збільшення сухої маси, інтенсивність фотосинтезу проростків ріпаку. Показано, що фуллерол також здатен пригнічувати накопичення АФК, підвищувати концентрацію неантиоксидантних речовин та активність антиоксидантних ферментів у листі ріпаку за умов водного дефіциту [76].

За умов посухового стресу застосування фуллеролу у діапазоні

концентрацій 25–200 мг/л сприяло проростанню насіння пшениці сортів CW131 і BM1. Найбільш ефективною виявилася концентрація фуллеролу у 50 мг/л, про що свідчили високі показники росту вегетативних органів рослин. У пшениці, вирощеної з обробленого фуллеролом насіння, в умовах водного дефіциту відмічено нижчі рівні АФК і МДА, а також вищу активність антиоксидантних ферментів [77].

За умов посухи листки молодих рослин ріпаку здатні накопичувати первинні метаболіти, включаючи моносахариди (манозу та міоінозиту), специфічні амінокислоти (глутамін, пролін), які забезпечують осмотичну адаптацію [75, 78]. Проте у рослин *B. napus*, додатково оброблених фуллеролом, накопичення вуглеводів майже не змінилося, а накопичення амінокислот зменшувалося. Разом з тим, за цих умов утворення фенольних речовин і флавоноїдів, зокрема лютеоліну і транс-3-кумарової кислоти, зростало [78].

3.3. Оксид графену

Авторами Malekzadeh *et al.* [52] проведено дослідження щодо застосування оксиду графену на рослинах полуниці, вирощених на твердому субстраті (кокопайт/перліт 70:30), без стресу та в умовах штучно створених засолення (80 мМ NaCl) і лужности (40 мМ NaHCO₃). Відмічено позитивні результати за стресових умов у рослин після оброблення вуглецевими наночастинками, про що свідчили зміни показників газообміну. Позакореневе підживлення полуниці розчином оксиду графену проводили 1 раз на тиждень через 20 днів після посадки. В умовах засолення після застосування оксиду графену відмічено підвищення швидкості асиміляції CO₂ (оптимальна доза — 5 мг/л), швидкості транспірації (2,5, 5 і 10 мг/л), підвищення продихової провідності (2,5, 5 та 10 мг/л), ефективності використання води (5 мг/л). В умовах підвищеної лужности застосування оксиду графену мало аналогічні позитивні ефекти, проте оптимальні дози дещо відрізнялись, а саме, підвищувалася швидкість асиміляції CO₂ (5 і 10 мг/л), швидкість транспірації (5, 10 і 50 мг/л), ефективність використання води (10 мг/л), пониження підпродихової концентрації CO₂ (5, 10 і 50 мг/л).

Згідно з іншими літературними даними [46], після оброблення оксидом графену у діапазоні концентрацій 20–140 мг/л спостерігалось збільшення сухої маси рослини *Iris pseudacorus* від 37% до 84%, підвищення вмісту фотосинтетичних пігментів (каротиноїдів і хлорофілу *a/b*) від 26% до 178%; водночас, оптимальною була концентрація наночастинок у 80 мг/л. Крім того, оксид графену поліпшував фотосинтетичні процеси у рослинах, а саме,

підвищувалися активність і регулювання транспорту електронів у ФСII, а також енергетичний зв'язок між її одиницями, світлова енергія перетворювалася більш ефективно, що зумовлювало зростання індексу продуктивності фотосинтези від 11 до 51%.

Авторами Zhang *et al.* [53] було відтворено умови вирощування рослин, максимально наближені до природніх, за яких оксид графену вносили у ґрунт, в якому вирощувалися рослини *Aloe vera* L. Результати досліджень за тривалого терміну спостереження упродовж 4 місяців показали, що після дії оксиду графену за оптимальної концентрації у 50 мг/л підвищувалася фотосинтетична здатність у листі, врожайність, ріст листя й, особливо, кореня, а також зростав вміст білка й амінокислот у листі за стабільного вмісту алоїну як головної біологічно активної сполуки. Відмічено також збільшення витоку електроліту та вмісту малонового діальдегіду в клітинах кореня; проте ці зміни супроводжувалися незмінною активністю антиоксидантних ензимів у корені, що, на думку авторів, пов'язане не зі стресом, спричиненим впливом оксиду графену, а з ефектом стимуляції росту.

Окремі автори [31] зазначають, що графен за високих концентрацій, навпаки, пригнічував ростові та фотосинтетичні процеси. Дослідження впливу декількох форм графену за концентрації у 1000 мг/мл, а саме, відновленого оксиду (RGO), оксиду (GO) і амін-функціоналізованого (G-NH₂) графену, на фотосинтетичні процеси у рослинах ріпаку (*Brassica napus* L.) показали концентраційнозалежні токсичні ефекти. Для досліджуваних форм графену токсичність відносно рослин ріпаку мала наступний порядок: GO > RGO > G-NH₂. Відновлений оксид графену спричиняв негативний вплив на процес фотосинтези через пониження активності ферменту Rubisco та вмісту хлорофілу *a*. За використання досліджень на генетичному рівні показано, що похідне RGO негативно діє на трансмембранний транспортер сульфату та метаболізм азоту. Доведено, що оксид графену безпосередньо впливає на процеси фотосинтези, змінюючи структуру хлоропластів та інгібуючи фермент Rubisco. Генна аналіза свідчила, що ця форма графену токсично діє на гени, які задіяні у формуванні та підтриманні структури мембран хлоропластів, функціонуванні фотосистеми, фотосинтетичного транспорту електронів і АТФази F-типу. В той же час, амін-функціоналізований графен не проявляв ніяких токсичних ефектів.

Інша форма графену, а саме, сульфований графен (SG), в концентрації у 50 мг/л індукував ефект гормезису на висоту стебла кукурудзи, а також сприяв вбиранню АФК, знижуючи окисний стрес, підвищував вміст розчинного білка, зменшував вміст внутрішньоклітинного Кальцію та загибель клітин у коренях. За високої концентрації у 500 мг/л похідного SG, навпаки, спостеріга-

лося стимулювання синтези АФК у коренях, пониження вмісту вільного білка у листках, підвищення активності антиоксидантних ферментів і концентрації внутрішньоклітинного Ca^{2+} , витоку електроліту та загибелі клітин у коренях, а також кількості маленового діальдегіду і в коренях, і в листі [50].

Авторами Chen *et al.* [51] також підтверджено стимулювальну дію графену дозою у 50 мг/л на ріст і розвиток коренів саджанців кукурудзи. Для встановлення механізмів прояву дії наночастинок авторами проведено аналізу диференційно експресованих генів та ідентифіковано кілька таких генів чинника транскрипції, які реагують на оброблення графеном, зокрема WRKY (беруть участь в АБК-залежному шляху відповіді на абіотичний стрес, а також у регуляції росту та розвитку рослин) [79], bHLH (беруть участь у різноманітних біологічних процесах, у рості, розвитку рослин і реакціях на стрес) [80], MYB, MYB-like і NAC TF. Окрім того, за дії графену в кукурудзі виявлено диференційну експресію 4 генів, які реагують на ауксин, 5 генів, пов'язаних з гіберелінами, 6 генів, пов'язаних з жасмонатами, 1 гена, пов'язаного з саліциловою кислотою, 2 генів, що беруть участь у передачі сигналу брасиностероїдів і стриголактону. На думку авторів, ці гормони можуть утворювати складну регуляторну мережу в коренях, пов'язану з реакцією на графен [51].

За одночасної дії оксиду графену та бактерій *Rhizobium sp.* E20-8 спостерігалось пониження впливу стресу, спричиненого посухою, на сходи кукурудзи внаслідок осмотичної й антиоксидантної захисної дії оксиду графену та пом'якшення впливу наночастинок на біохімічні показники рослини за допомогою *Rhizobium sp.* E20-8 [81].

Оброблення насіння редису наночастинами вуглецю в концентрації у 80 мМ в умовах помірного сольового стресу (25 мМ NaCl) поліпшувало його проростання. За спостереженнями авторів, праймування насіння з використанням вуглецевих наночастинок також підвищувало антиоксидантну здатність насіння за рахунок накопичення антиоксидантних метаболітів — поліфенолів, флавоноїдів, поліамінів, антоціанів і проліну [82].

Таким чином, сучасні літературні дані свідчать, що вуглецеві наночастинок різного походження, зокрема фуллерен C_{60} і його полігідроксильовані похідні, вуглецеві нанотрубки та різні форми графену здатні зменшити вплив стресових чинників на організм рослин, що реалізується різними біохімічно-регуляторними шляхами.

4. ВИСНОВКИ

Цей огляд не лише розглядає та підсумовує механізми проник-

нення наночастинок вуглецю та їх загальний вплив на організм рослин, а й відкриває перспективи практичного використання різних наноалотропів вуглецю з метою захисту рослин від впливу стресових чинників довкілля. Слід зазначити, що з цією метою використовуються не тільки давно відомі наноформи вуглецю, а й їхні хемічно модифіковані водорозчинні похідні, такі як гідроксил-модифікований фуллерол, фуллеренол, відновлений оксид графену, амін-функціоналізований і сульфований графен, які переважно є менш токсичними, мають сильно виражені антиоксидантні властивості та є більш ефективними у реалізації кінцевої мети.

Використання різних вуглецевих наночастинок в умовах абіотичного стресу (посуха, засолення, вплив важких металів, збільшена лужність) і біотичного стресу (фітофтороз) за оптимального дозування їх істотно зменшує вплив негативного чинника за рахунок поліпшення осмотичної адаптації, посилення експресії генів аквапорину та змін експресії багатьох інших генів, оптимізації макроелементного складу, підвищення активності антиоксидантних і фотосинтетичних ферментів. Проте варто зазначити, що дотепер не повністю з'ясованими залишаються механізми проникнення наночастинок вуглецю у тканини рослин за позакоренових оброблень і за внесення у ґрунт або субстрат, розрізненими є дані стосовно безпечної/ефективної дози наночастинок залежно від їхніх розміру та дзета-потенціалу, виду рослини. Тому подальше вивчення впливу наночастинок вуглецю та практичного застосування їх у сільському господарстві є актуальним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. B. Lobell, and S. M. Gourdji, *Plant Physiology*, **160**, Iss. 4: 1686 (2012); <https://doi.org/10.1104/pp.112.208298>
2. D. Rawtani, G. Gupta, N. Khatri, P. K. Rao, and C. M. Hussain, *Science of The Total Environment*, **850**: 157932 (2022); [doi:10.1016/j.scitotenv.2022.157932](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157932)
3. D. B. Lobell, W. Schlenker, and J. Costa-Roberts, *Science*, **333**: 616 (2011); [doi:10.1126/science.1204531](https://doi.org/10.1126/science.1204531)
4. J. L. Hatfield, K. J. Boote, B. A. Kimball, L. H. Ziska, R. C. Izaurralde, D. Ort, A. M. Thomson, and D. Wolfe, *Agron J.*, **103**: 351 (2011); [doi:10.2134/agronj2010.0303](https://doi.org/10.2134/agronj2010.0303)
5. Yu. E. Kolupaev and Yu. V. Karpets, *Fiziol. Rast. Genet.*, **49**, No 6: 463 (2017); [doi:10.15407/frg2017.06.463](https://doi.org/10.15407/frg2017.06.463)
6. M. S. Iqbal, A. K. Singh, and M. I. Ansari, *New Frontiers in Stress Management for Durable Agriculture* (Singapore: Springer: 2020), p. 35; [doi:10.1007/978-981-15-1322-0_3](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1322-0_3)
7. N. Bechtaoui, M. K. Rabiou, A. Raklami, K. Oufdou, M. Hafidi, and M. Jemo, *Front. Plant Sci.*, **12**: 679916 (2021); [doi:10.3389/fpls.2021.679916](https://doi.org/10.3389/fpls.2021.679916)

8. V. V. Kumari, P. Banerjee, V. C. Verma, S. Sukumaran, M. A. S. Chandran, K. A. Gopinath, G. Venkatesh, S. K. Yadav, V. K. Singh, and N. K. Awasthi, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, No. 15: 8519 (2022); doi:10.3390/ijms23158519
9. N. Esmaili, G. Shen, and H. Zhang, *Front. Plant Sci.*, **13**: 1011985 (2022); doi:10.3389/fpls.2022.1011985
10. S. V. Prylutska, A. P. Burlaka, and P. P. Klymenko, I. I. Grynyuk, Y. I. Prylutsky, C. Schütze, and U. Ritter, *Cancer Nano*, **2**: 105 (2011); https://doi.org/10.1007/s12645-011-0020-x
11. F. J. Rodríguez-Lozano, D. García-Bernal, S. Aznar-Cervantes, R. E. Ocate-Sánchez, and J. M. Moraleda, *Transl. Res.*, **166**, No. 4: 399 (2015); doi:10.1016/j.trsl.2015.04.003
12. S. K. Debnath and R. Srivastava, *Front. Nanotechnol.*, **3**: 644564 (2021); doi:10.3389/fnano.2021.644564
13. H. Hu, Y. C. Ni, S. K. Mandal, V. Montana, N. Zhao, R. C. Haddon, and V. Parpura, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 4285 (2005); doi:10.1021/jp0441137
14. L. Qian, Y. Chengfei, Ch. Tao, D. Changkun, and Z. Hongtian, *AIP Advances*, **12**, No. 5: 055124 (2022); doi:10.1063/5.0090006
15. R. A. MacDonald, B. F. Laurenzi, G. Viswanathan, P. M. Ajayan, and J. P. Stegemann, *Journal of Biomedical Materials Research*, **74A**, Iss. 3: 489 (2005); doi:10.1002/jbm.a.30386
16. D. K. Tripathi, S. Gaur, S. Singh, S. Singh, R. Pandey, V. P. Singh, N. C. Sharma, S. M. Prasad, N. K. Dubey, and D. K. Chauhan, *Plant Physiology et Biochemistry*, **110**: 2 (2016); doi:10.1016/j.plaphy.2016.07.030
17. M. F. Serag, N. Kaji, S. Habuchi, A. Bianco, and Y. Baba, *RSC Adv.*, **3**: 4856 (2013); doi:10.1039/c2ra22766e
18. P. Begum, R. Ikhtari, B. Fugetsu, M. Matsuoka, T. Akasaka, and F. Watari, *Applied Surface Science*, **262**: 120 (2012); doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.028
19. S. V. Prylutska, D. V. Franskevych, and A. I. Yemets, *Cytol. Genet.*, **56**, No. 4: 351 (2022); doi:10.3103/S0095452722040077
20. Y. Wang, Z. Shu, W. Wang, X. Jiang, D. Li, J. Pan, and X. Li, *Biol. Plant.*, **60**: 443 (2016); doi:10.1007/s10535-016-0618-2
21. Z. Cao, H. Zhou, and L. Kong, L. Li, R. Wang, and W. A. Shen, *Nanoscale Res. Lett.*, **15**, No. 1: 49 (2020); doi:10.1186/s11671-020-3276-4
22. M. V. Khodakovskaya, K. De Silva, A. S. Biris, E. Dervishi, and H. Villagarcia, *ACS Nano*, **6**, No. 3: 2128 (2012); doi:10.1021/nn204643g
23. S.-Y. Kwak, T. T. S. Lew, C. J. Sweeney, V. B. Koman, M. H. Wong, K. Bohmert-Tatarev, K. D. Snell, J. S. Seo, N. H. Chua, and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.*, **14**, No. 5: 447 (2019); doi:10.1038/s41565-019-0375-4
24. T. T. S. Lew, M. H. Wong, S.-Y. Kwak, R. Sinclair, V. B. Koman, and M. S. Strano, *Small*, **14**, No. 44: e1802086 (2018); doi:10.1002/sml.201802086
25. J. P. Giraldo, M. P. Landry, S. M. Faltermeier,; T. P. Mc Nicholas, N. M. Iverson, A. A. Boghossian, N. F. Reuel, A. J. Hilmer, F. Sen, J. A. Brew, and M. S. Strano, *Nat. Mater.*, **13**, No. 4: 400 (2014); doi:10.1038/nmat3890
26. V. Velikova, N. Petrova, L. Kovács, A. Petrova, D. Koleva, T. Tsonev, S. Taneva, P. Petrov, and S. Krumova, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, No. 9: 4878

- (2021); doi:10.3390/ijms22094878
27. C. X. Shen, Q. F. Zhang, J. Li, F. C. Bi, and N. Yao, *Am. J. Bot.*, **97**, No. 10: 1602 (2010); doi:10.3732/ajb.1000073
 28. M. Ghasempour, A. Iranbakhsh, M. Ebadi, and Z. Oraghi Ardebili, *3 Biotech.*, **9**, No. 11: 404 (2019); doi:10.1007/s13205-019-1934-y
 29. M. C. Martínez-Ballesta, L. Zapata, N. Chalbi, and M. Carvajal, *J. Nanobiotechnol.*, **14**: 42 (2016); doi:10.1186/s12951-016-0199-4
 30. D. K. Tiwari, N. Dasgupta-Schubert, L. M. Villasecor Cendejas, J. Villegas, L. Carreto Montoya, and S. E. Borjas García, *Appl. Nanosci.*, **4**: 577 (2014); doi:10.1007/s13204-013-0236-7
 31. Y. Hao, Y. Yu, G. Sun, X. Gong, Y. Jiang, G. Lv, Y. Zhang, L. Li, Y. Zhao, D. Sun, W. Gu, and C. Qian, *Plants*, **12**, No 8: 1604 (2023); doi:10.3390/plants12081604
 32. H. C. Oliveira, A. B. Seabra, S. Kondak, O. P. Adedokun, and Z. Kolbert, *Journal of Experimental Botany*, **74**, Iss. 12: 3406 (2023); doi:10.1093/jxb/erad107
 33. K. Keita, F. C. Okafor, L. M. Nyochembeng, A. Overton, S. Vr, and J. A. Odutola, *J. Nanosci. Curr. Res.*, **3**: 123 (2018); doi:10.4172/2572-0813.1000123
 34. P. Miralles, E. Johnson, T. L. Church, and A. T. Harris, *J. R. Soc. Interface*, **9**, Iss. 77: 93514 (2012); doi:10.1098/rsif.2012.0535
 35. R. Avanas, W. A. Jackson, B. Sherwin, J. F. Mudge, and T. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, No. 5: 2792 (2014); doi:10.1021/es405306w
 36. Ch. Wang, H. Zhang, L. Ruan, L. Chen, H. Li, X.-L. Chang, X. Zhang, and S.-T. Yang, *Environ. Sci.: Nano*, **4**, No. 3: 799 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5EN00276A>
 37. C. Kole, P. Kole, K. M. Randunu, P. Choudhary, R. Podila, P. C. Ke, A. M. Rao, and R. K. Marcus, *BMC Biotechnol.*, **13**: 37 (2013); doi:10.1186/1472-6750-13-37
 38. A. He, J. Jiang, J. Ding, and G. D. Sheng, *Chemosphere*, **278**: 130474 (2021); doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130474
 39. C. Liang, H. Xiao, Z. Hu, X. Zhang, and J. Hu, *Environ. Pollut.*, **235**: 330 (2018); doi:10.1016/j.envpol.2017.12.062
 40. K. R. Guo, M. Adeel, F. Hu, Z. Z. Xiao, K. X. Wang, Y. Hao, Y. K. Rui, and X. L. Chang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**, No. 6: 3197 (2021); doi:10.1166/jnn.2021.19307
 41. J. Gao, Y. Wang, K. M. Folta, V. Krishna, W. Bai, P. Indeglia, A. Georgieva, H. Nakamura, B. Koopman, and B. Moudgil, *PLoS One*, **6**, No. 5: e19976 (2011); doi:10.1371/journal.pone.0019976
 42. L. Chen, C. Wang, H. Li, X. Qu, S. Yang, and X. Chang, *Environmental Science & Technology*, **51**, No. 17: 10146 (2017); doi:10.1021/acs.est.7b00822
 43. C. Huang, T. Xia, J. Niu, Y. Yang, S. Lin, X. Wang, G. Yang, L. Mao, and B. Xing, *Angewandte Chemie*, **57**, No. 31: 9759 (2018); doi:10.1002/anie.201805099
 44. L. Chen, S. Yang, Y. Liu, M. Mo, X. Guan, L. Huang, C. Sun, S. Yang, and X. Chang, *RSC Advances*, **8**, No. 28: 15336 (2018); doi:10.1039/c8ra01753k
 45. S. Zhao, X. Zhu, M. Mou, Z. Wang, and L. Duo, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **234**: 113399 (2022); doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113399

46. Z. Zhou, J. Li, C. Li, Q. Guo, X. Hou, C. Zhao, Y. Wang, C. Chen, and Q. Wang, *Plants*, **12**, No. 9: 1738 (2023); doi:10.3390/plants12091738
47. X. Xiao, X. Wang, L. Liu, C. Chen, A. Sha, and J. Li, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **234**: 113383 (2022); doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113383
48. P. Begum, R. Ikhtari, and B. Fugetsu, *Carbon*, **49**: 3907 (2011); doi:10.1016/j.carbon.2011.05.029
49. X. Guo, J. Zhao, R. Wang, H. Zhang, B. Xing, M. Naeem, T. Yao, R. Li, R. F. Xu, Z. Zhang, and J. Wu, *PPB*, **162**: 447 (2021); doi:10.1016/j.plaphy.2021.03.013
50. W. Ren, H. Chang, and Y. Teng, *Sci. Total Environ.*, **572**: 926 (2016); doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.214
51. Z. Chen, J. Zhao, J. Song, S. Han, Y. Du, Y. Qiao, Z. Liu, J. Qiao, W. Li, J. Li, H. Wang, B. Xing, and Q. Pan, *PloS One*, **16**, No. 1: e0244856 (2021); doi:10.1371/journal.pone.0244856
52. M. R. Malekzadeh, H. R. Roosta, and H. M. Kalaji, *Sci. Rep.*, **13**: 8457 (2023); doi:10.1038/s41598-023-35725-0
53. X. Zhang, H. Cao, J. Zhao, H. Wang, B. Xing, Z. Chen, X. Li, and J. Zhang, *Physiology and Molecular Biology of Plants*, **27**: 815 (2021); doi:10.1007/s12298-021-00979-3
54. S. Zhao, Q. Wang, Y. Zhao, Q. Rui, and D. Wang, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **39**, No. 1: 145 (2015); doi:10.1016/j.etap.2014.11.014
55. S. Dong, X. Jing, S. Lin, K. Lu, W. Li, J. Lu, M. Li, S. Gao, S. Lu, D. Zhou, C. Chen, B. Xing, and L. Mao, *Environ. Sci. Technol.*, **56**, No. 17: 12179 (2022); doi:10.1021/acs.est.2c01926
56. S. Wang, Y. Liu, X. Wang, H. Xiang, D. Kong, N. Wei, W. Guo, and H. Sun, *Sci. Rep.*, **13**, No. 1: 2650 (2023); doi:10.1038/s41598-023-29725-3A
57. F. S. Mirza, Z. E. Aftab, M. D. Ali, A. Aftab, T. Anjum, H. Rafiq, and G. Li, *Front Plant Sci.*, **13**: 1040037 (2022); doi:10.3389/fpls.2022.1040037
58. S. Liu, H. Wei, Z. Li, S. Li, H. Yan, Y. He, and Z. Tian, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, No. 4: 2695 (2015); doi:10.1166/jnn.2015.9254
59. Q. Zhou, and X. Hu, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, No. 4: 2022 (2017); doi:10.1021/acs.est.6b05591
60. J. Du, T. Wang, Q. Zhou, X. Hu, J. Wu, G. Li, G. Li, F. Hou, and Y. Wu, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **192**: 110304 (2020); doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110304
61. D. Bradshaw and K. Hardwick, *Biological Journal of the Linnean Society*, **37**, Iss. 1–2: 137 (1989); https://doi.org/10.1111/j.1095-8312.1989.tb02099.x
62. Z. Chen and D. E. Soltis, *Plant, Cell and Environment*, **43**: 2827 (2020); doi:10.1111/pce.13922
63. G. R. Cramer, K. Urano, S. Delrot, M. Pezzotti, and K. Shinozaki, *BMC Plant Biol.*, **11**: 163 (2011); doi:10.1186/1471-2229-11-163
64. S. Fahad, A. A. Bajwa, U. Nazir, S. A. Anjum, A. Farooq, A. Zohaib, S. Sadia, W. Nasim, S. Adkins, S. Saud, M. Z. Ihsan, H. Alharby, C. Wu, D. Wang, and J. Huang, *Front. Plant Sci.*, **8**: 1147 (2017); doi:10.3389/fpls.2017.01147
65. H. Aguirre-Becerra, A. A. Feregrino-Pérez, K. Esquivel, C. E. Perez-Garcia, M. C. Vazquez-Hernandez, and A. Mariana-Alvarado, *Front. Plant Sci.*, **13**:

- 1023636 (2022); doi:10.3389/fpls.2022.1023636
66. S. C. Arruda, A. L. Silva, R. M. Galazzi, R. A. Azevedo, and M. A. Arruda, *Talanta*, **131**: 693 (2015); doi:10.1016/j.talanta.2014.08.050
 67. J. Wohlmuth, D. Tekielska, J. Čechová, and M. Baránek, *Plants*, **11**, No. 18: 2405 (2022); doi:10.3390/plants11182405
 68. S. Samadi, M. J. Saharkhiz, M. Azizi, L. Samiei, A. Karami, and M. Ghorbanpour, *Industrial Crops and Products*, **165**: 113424 (2021); doi:10.1016/j.indcrop.2021.113424
 69. M. Hatami, J. Hadian, and M. Ghorbanpour, *J. Hazard Mater.*, **324**, Pt. B: 306 (2017); doi:10.1016/j.jhazmat.2016.10.064
 70. Y. González-García, G. Cadenas-Pliego, Á. G. Alpuche-Solís, R. I. Cabrera, and A. Juárez-Maldonado, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, **11**, No. 5: 1080 (2021); doi:10.3390/nano11051080
 71. A. Subotić, S. Jevremović, S. Milošević, M. Trifunović-Momčilov, M. Đurić, and Đ. Koruga, *Plants (Basel)*, **11**, No. 21: 2810 (2022); doi:10.3390/plants11212810
 72. C. Ozfidan-Konakci, F. N. Alp, B. Arikan, M. Balci, Z. Parmaksizoglu, E. Yildiztugay, and H. Cavusoglu, *Physiol. Plant*, **174**, No. 3: e13720 (2022); doi:10.1111/ppl.13720
 73. F. Shafiq, M. Iqbal, M. Ali, and M. A. Ashraf, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **211**: 111901 (2021); doi:10.1016/j.ecoenv.2021.111901
 74. M. Borišev, I. Borišev, M. Župunski, D. Arsenov, S. Pajević, Ž. Čurčić, J. Vasin, and A. Djordjevic, *PLoS One*, **11**: e0166248 (2016); doi:10.1371/journal.pone.0166248
 75. M. Farooq, A. Wahid, N. Kobayashi, D. Fujita, and S. M. A. Basra, *Agronomy for Sustainable Development*, **29**: 185 (2009); doi:10.1051/agro:2008021
 76. J. L. Xiong, J. Li, H. C. Wang, C. L. Zhang, and M. S. Naeem, *Plant Physiol. Biochem.*, **129**: 130 (2018); doi:10.1016/j.plaphy.2018.05.026
 77. H. Kong, X. Meng, N. A. Akram, F. Zhu, J. Hu, and Z. Zhang, *Plants (Basel)*, **12**, No. 6: 1417 (2023); doi:10.3390/plants12061417
 78. J. L. Xiong and N. Ma, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**: 15304 (2022); doi:10.3390/ijms232315304
 79. P. Wang, E. Lombi, F. J. Zhao, and P. M. Kopittke, *Trends Plant Sci.*, **21**: 699 (2016); doi:10.1016/j.tplants.2016.04.005
 80. T. Zhang, W. Lv, H. Zhang, L. Ma, P. Li, L. Ge, and G. Li, *BMC Plant Biology*, **18**: 235 (2018); doi:10.1186/s12870-018-1441-z
 81. T. Lopes, C. Cruz, P. Cardoso, R. Pinto, P. A. A. P. Marques, and E. A. Figueira, *Nanomaterials (Basel)*, **11**, No. 3: 771 (2021); doi:10.3390/nano11030771
 82. R. F. Halawani, H. AbdElgawad, F. A. Aloufi, M. A. Balkhyour, A. Zrig, and A. H. Hassan, *Frontiers in Plant Science*, **14**: 1158031 (2023); doi:10.3389/fpls.2023.1158031

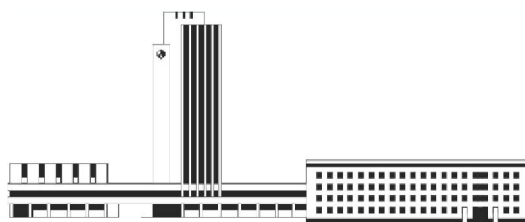
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 21
випуск 4
(2023)

Підписано до друку 14.12.2023. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 23,40. Обл.-вид. арк. 21,53.
Наклад 59 прим. Зам. № 4

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Передплатний індекс 94919

ISSN 1816-5230

Інформація про передплату на збірник наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

Редакція щоквартального збірника наукових праць

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

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

у «Каталозі видань України» передплатний індекс: 94919)

повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).

Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати

у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

код банку 820172

код ЗКПО: 05417331

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

Свідоцтво платника податку № 36283185

ПІН 054173326066

Код ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: 25010100

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

ІМФ НАНУ

ПідСТАВА: передоплата 100%

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

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

04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

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

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

ІМФ НАНУ

ПідСТАВА: передоплата 100%

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

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 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\$

