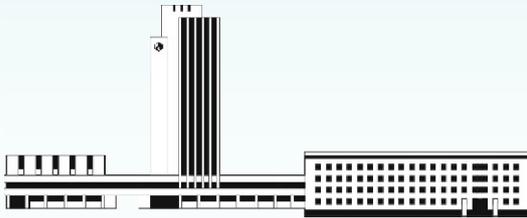


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 22, ВИПУСК 2, 2024



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

EDITORIAL BOARD

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

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 22, ВИПУСК 2



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2024

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, Р. В. Вовк, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов,
Б. Зайді, В. Л. Карбівський, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш,
Б. І. Лев, Є. Г. Лень, В. В. Лізунов (відповідальний секретар),
Ю. А. Малетін, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора),
С. І. Оковитий, В. Є. Панарін, Р. Р. Панчук, 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 22, вип. 2; 2024 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Наноструктуровані тонкі плівки ZnO, одержані методом радіочастотного магнетронного осадження <i>В. В. ЗАЙКА, Н. К. ШВАЧКО, В. Л. КАРБІВСЬКИЙ, В. Х. КАСІЯНЕНКО, І. В. СУХЕНКО, А. П. СОРОКА</i>	229
	Effect of Dopant Concentration and Crystalline Structure on Absorption Edge of ZnO:B Films <i>В. TURKO, В. SADOVYI, V. VASIL'YEV, Y. ELIYASHEVSKYY, Y. KULYK, A. VAS'KIV, R. BIHUN, V. APOPII, and V. KAPUSTIANYK</i>	239
	Керамічний композит на основі карбіду Бору, спрямовано армований на мезорівні високоентропійним диборидом перехідних металів <i>Д. О. РЕЗНИК, Д. Л. ПАЛАГЕЧА, К. В. КРИВЕНКО, С. Г. ПОНОМАРЧУК, Я. В. ЗАУЛИЧНИЙ, О. В. СТЕПАНОВ, Д. С. ЛЕОНОВ, Ю. І. БОГОМОЛ</i>	249
	Physicochemical Processes of Electroarc Synthesis of Carbon Nanomaterials <i>Ol. D. ZOLOTARENKO, An. D. ZOLOTARENKO, N. Y. AKHANOVA, N. A. SHVACHKO, M. UALKHANOVA, E. P. RUDAKOVA, D. V. SHCHUR, Yu. I. ZHIRKO, M. T. GABDULLIN, T. V. MYRONENKO, M. V. CHYUMBAI, A. D. ZOLOTARENKO, I. V. ZAGORULKO, and Yu. O. TARASENKO</i>	261
	Synthesis and Structure of Thin GaN Films by Radio-Frequency Sputtering <i>О. М. BORDUN, І. Ю. KUKHARSKYY, М. В. PROTSAK, І. І. MEDVID, І. М. КОФЛИУК, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	287
	Фазові перетворення параелектрик–фероелектрик у нанодисперсних порошках KDP-кристалів	

<p><i>Ан. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, Ол. Д. ЗОЛОТАРЕНКО, З. А. МАТИСІНА, Н. А. ШВАЧКО, Н. Є. АХАНОВА, М. УАЛХАНОВА, Д. В. ШУР, М. Т. ГАБДУЛІН, Ю. І. ЖИРКО, О. П. РУДАКОВА, Т. В. МИРОНЕНКО, М. В. ЧИМБАЙ, І. В. ЗАГОРУЛЬКО, О. Д. ЗОЛОТАРЕНКО</i></p>	295
<p>Preparation of MFe_2O_4 ($M = Ca, Mg$) Nanoparticles by Sol-Gel Method and Studying of Their Catalytic Activity <i>Mahmoud ALSALEH and Ibraheem Asaad ISMAEEL</i></p>	323
<p>Silicon 1D Structures for Resistive and Diode Temperature Sensors <i>Yaroslav LINEVYCH, Viktoriia KOVAL, Mykhailo DUSHEIKO, Maryna LAKYDA, Yurii YASIIEVYCH, and Serhii MALIUTA</i></p>	335
<p>Nanoparticles of Metal Oxide ($Bi_2O_3/PSi/n-Si$) for Photovoltaic Applications <i>Hameed H. AHMED, Abduallah M. ALI, and Ahmed N. ABD</i></p>	353
<p>Effect of SiO_2-SnO_2 Nanofiller on the Characteristics of Biopolymer Blend and Its Application as Gamma-Ray Shielding <i>Rehab Shather ABDUL HAMZA and Majeed Ali HABEEB</i></p>	367
<p>Enhancement Structural Properties and Optical Energy Gap of PVA-ZrO₂-CuO Nanostructures for Optical Nanodevices <i>Rehab Shather ABDUL HAMZA, Idrees OREIBI, and Majeed Ali HABEEB</i></p>	379
<p>Structural and Dielectric Properties of PVA/In_2O_3/Fe_2O_3 Nanostructures for Electronic Devices <i>Zanab Ibrahim ZIKE and Majeed Ali HABEEB</i></p>	391
<p>Fabrication and Dielectric Characteristics of PVA/$SiO_2/BaTiO_3$ Nanocomposites for Nanoelectronics Fields <i>Batool MOHAMMED and Ahmed HASHIM</i></p>	401
<p>Optical Properties of PMMA/PS/$CoFe_2O_4$ Magnetic Nanostructures for Low-Cost Optoelectronics Applications <i>Qahtan Adnan MOHAMED and Ahmed HASHIM</i></p>	409
<p>Fabrication of PMMA/PS/$CoFe_2O_4$ Nanocomposites and Tailored Dielectric Properties for Electronics Applications <i>Qahtan Adnan MOHAMED and Ahmed HASHIM</i></p>	417
<p>Developing the Dielectric Properties of PVP/SiC/Ti Nanocomposites <i>Ahmed HASHIM and Aseel HADI</i></p>	427
<p>Tailoring the A.C. Electrical Properties of TiO_2/Si_3N_4-NPs-Doped PVP to Use in Electrical and Electronics Applications <i>Ahmed HASHIM and M. H. ABBAS</i></p>	437
<p>Synthesis of PMMA/PEO/$SiC/BaTiO_3$ Nanostructures</p>	

for Antibacterial and Radiation-Shielding Applications <i>Hiba Kamil JAAFAR, Ahmed HASHIM, and Bahaa H. RABEE</i>	447
Synthesis and Spectroscopic Characterization Study of Some Schiff Bases 1,3[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-thione)] Benzene and 1,4[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-thione)] Benzene <i>Maryam ASHOUR, Farouk KANDIL, and Abdulkader ALAZRAK</i>	457
Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Figs (<i>Ficus carica L.</i>) Leaves Extract Syrian <i>Mariam Abdul Razak DARAKLI and Manar Abdullah ABOU HASSAN</i>	469
Вплив високоенергетичного електронного опромінення фізіологічного розчину на його оптичні характеристики та цитотоксичну/цитодинамічну активність <i>М. А. ЗАБОЛОТНИЙ, Л. І. АСЛАМОВА, Г. І. ДОВБЕШКО, О. П. ГНАТЮК, Г. І. СОЛЯНИК, В. П. ДАНКЕВИЧ, Д. С. ЛЕОНОВ, М. Ю. БАРАБАШ, В. А. ЧЕРНЯК</i>	481
Synthesis and Characterization of the New Imidazole-Derivative Salts' Nanoparticles and Studying of Its Biological Activity <i>Mohammad Darwish ORABI, Warda KHALIL, Khaled ALZOBAR, and Jomaa MERZA</i>	501
C ₆₀ -фуллерен поліпшує нервову провідність після м'язової атрофії <i>Д. М. НОЗДРЕНКО, О. П. МОТУЗЮК, О. В. ДОЛГОПОЛОВ, І. В. ПАМПУХА, К. І. БОГУЦЬКА, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ</i>	517

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 27.06.2024 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*

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 22, Issue 2 (2024)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Nanostructured ZnO Thin Films Obtained by Radio Frequency Magnetron Sputtering <i>V. V. ZAIKA, N. K. SHVACHKO, V. L. KARBIVSKYY, V. H. KASIYANENKO, I. V. SUHENKO, and A. P. SOROKA</i>	229
	Effect of Dopant Concentration and Crystalline Structure on Absorption Edge of ZnO:B Films <i>B. TURKO, B. SADOVYI, V. VASIL'YEV, Y. ELIYASHEVSKYY, Y. KULYK, A. VAS'KIV, R. BIHUN, V. APOPII, and V. KAPUSTIANYK</i>	239
	Ceramic Composite on the Basis of Boron Carbide Directed Reinforced on Mesolevels with High-Entropy Diboride of Transition Metals <i>D. O. REZNIK, D. L. PALAGECHA, K. V. KRYVENKO, S. G. PONOMARCHUK, Ya. V. ZAULICHNYI, O. V. STEPANOV, D. S. LEONOV, and Yu. I. BOGOMOL</i>	249
	Physicochemical Processes of Electroarc Synthesis of Carbon Nanomaterials <i>Ol. D. ZOLOTARENKO, An. D. ZOLOTARENKO, N. Y. AKHANOVA, N. A. SHVACHKO, M. UALKHANOVA, E. P. RUDAKOVA, D. V. SHCHUR, Yu. I. ZHIRKO, M. T. GABDULLIN, T. V. MYRONENKO, M. V. CHYMBAI, A. D. ZOLOTARENKO, I. V. ZAGORULKO, and Yu. O. TARASENKO</i>	261
	Synthesis and Structure of Thin GaN Films by Radio- Frequency Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, M. V. PROTSAK, I. I. MEDVID, I. M. KOFLIUK, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	287

Paraelectric–Ferroelectric Phase Transformations in Nanodispersed Powders of KDP Crystals <i>An. D. ZOLOTARENKO, Ol. D. ZOLOTARENKO, Z. A. MATYSINA, N. A. SHVACHKO, N. Y. AKHANOVA, M. UALKHANOVA, D. V. SHCHUR, M. T. GABDULLIN, Yu. I. ZHIRKO, E. P. RUDAKOVA, T. V. MYRONENKO, M. V. CHYMBAI, I. V. ZAGORULKO, and A. D. ZOLOTARENKO</i>	295
Preparation of MFe_2O_4 ($M = Ca, Mg$) Nanoparticles by Sol–Gel Method and Studying of Their Catalytic Activity <i>Mahmoud ALSALEH and Ibraheem Asaad ISMAEEL</i>	323
Silicon 1D Structures for Resistive and Diode Temperature Sensors <i>Yaroslav LINEVYCH, Viktoriia KOVAL, Mykhailo DUSHEIKO, Maryna LAKYDA, Yuri YASIIEVYCH, and Serhii MALIUTA</i>	335
Nanoparticles of Metal Oxide ($Bi_2O_3/PSi/n-Si$) for Photovoltaic Applications <i>Hameed H. AHMED, Abduallah M. ALI, and Ahmed N. ABD</i>	353
Effect of SiO_2-SnO_2 Nanofiller on the Characteristics of Biopolymer Blend and Its Application as Gamma-Ray Shielding <i>Rehab Shather ABDUL HAMZA and Majeed Ali HABEEB</i>	367
Enhancement Structural Properties and Optical Energy Gap of PVA– ZrO_2 –CuO Nanostructures for Optical Nanodevices <i>Rehab Shather ABDUL HAMZA, Idrees OREIBI, and Majeed Ali HABEEB</i>	379
Structural and Dielectric Properties of PVA/ In_2O_3/Fe_2O_3 Nanostructures for Electronic Devices <i>Zanab Ibrahim ZIKE and Majeed Ali HABEEB</i>	391
Fabrication and Dielectric Characteristics of PVA/ $SiO_2/BaTiO_3$ Nanocomposites for Nanoelectronics Fields <i>Batool MOHAMMED and Ahmed HASHIM</i>	401
Optical Properties of PMMA/PS/ $CoFe_2O_4$ Magnetic Nanostructures for Low-Cost Optoelectronics Applications <i>Qahtan Adnan MOHAMED and Ahmed HASHIM</i>	409
Fabrication of PMMA/PS/ $CoFe_2O_4$ Nanocomposites and Tailored Dielectric Properties for Electronics Applications <i>Qahtan Adnan MOHAMED and Ahmed HASHIM</i>	417
Developing the Dielectric Properties of PVP/ SiC/Ti Nanocomposites <i>Ahmed HASHIM and Aseel HADI</i>	427
Tailoring the A.C. Electrical Properties of TiO_2/Si_3N_4 -NPs-Doped PVP to Use in Electrical and Electronics Applications	

<i>Ahmed HASHIM and M. H. ABBAS</i>	437
Synthesis of PMMA/PEO/SiC/BaTiO ₃ Nanostructures for Antibacterial and Radiation-Shielding Applications <i>Hiba Kamil JAAFAR, Ahmed HASHIM, and Bahaa H. RABEE</i>	447
Synthesis and Spectroscopic Characterization Study of Some Schiff Bases 1,3[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-thione)] Benzene and 1,4[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-thione)] Benzene <i>Maryam ASHOOR, Farouk KANDIL, and Abdulkader ALAZRAK</i>	457
Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Figs (<i>Ficus carica L.</i>) Leaves Extract Syrian <i>Mariam Abdul Razak DARAKLI and Manar Abdullah ABOU HASSAN</i>	469
The Effect of High-Energy Electron Irradiation of Saline Solution on Its Optical Characteristics and Cytotoxic/Cytodynamic Activity <i>M. A. ZABOLOTNYI, L. I. ASLAMOVA, H. I. DOVBESHKO, O. P. HNATIUK, H. I. SOLIANYK, V. P. DANKEVYCH, D. S. LEONOV, M. Yu. BARABASH, and V. A. CHERNIAK</i>	481
Synthesis and Characterization of the New Imidazole-Derivative Salts' Nanoparticles and Studying of Its Biological Activity <i>Mohammad Darwish ORABI, Warda KHALIL, Khaled ALZOBAR, and Jomaa MERZA</i>	501
C ₆₀ Fullerene Improves Nerve Conduction After Muscle Atrophy <i>D. M. NOZDRENKO, O. P. MOTUZYUK, O. V. DOLHOPOLOV, I. V. PAMPUKHA, K. I. BOGUTSKA, and Yu. I. PRYLUTSKY</i>	517

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

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

у гривнях:

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

Підстава: передоплата 100%

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

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

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067
 МФО 322313

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

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

Підстава: передоплата 100%

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

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

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

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

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

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

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

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

✂

Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

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

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

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

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

«ПЛАТНИК»:

Підстава: передоплата 100%

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

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

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

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

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

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

Besides the subscription *via* the centralized service by JSC 'Ukrposhta' (22 Khreshchatyk Str., UA-01001 Kyiv, Ukraine; phone: 0 800 300 545; e-mail: ukrposhta@ukrposhta.ua) or *via* Internet:

<https://peredplata.ukrposhta.ua/index.php?route=product/search&search=94919&type=main>

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. UA60322313000002530800000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11^b Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

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

Address of the Editorial Board Office:

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

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

Fax: +380 44 4242561.

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

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

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (**References**) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.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 Upryadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

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

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

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

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

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

Обов'язки редакції

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

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до національності, статі, сексуальної орієнтації, релігійних переконань, етнічної приналежності або політичних переконань авторів.
- Співробітники редакції не повинні повідомляти яку-небудь інформацію про статті, що надійшли, особам, які не є рецензентами, авторами, співробітниками редакції та видавництва.
- Рецензування повинне бути проведено об'єктивно. Персональна критика автора неприпустима. Рецензенти зобов'язані 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: 68.37.Hk, 77.55.hf, 78.20.Ci, 78.66.Nk, 79.60.Bm, 81.15.Cd, 82.80.Pv

Наноструктуровані тонкі плівки ZnO, одержані методом радіочастотного магнетронного осадження

В. В. Заїка¹, Н. К. Швачко¹, В. Л. Карбівський¹, В. Х. Касіяненко²,
І. В. Сухенко¹, А. П. Сорока¹

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

²Вінницький національний технічний університет,
Хмельницьке шосе, 95,
21021 Вінниця, Україна

Метод радіочастотного магнетронного нанесення використано для одержання наноструктурованих тонких плівок ZnO. Для оцінки товщини плівки та дослідження морфології її поверхні був використаний метод сканувальної електронної мікроскопії. Спостерігається однорідна морфологія поверхні без явних сторонніх включень; також оцінено товщину плівки, яка лежить в діапазоні 267–272 нм. Одержані плівки, характеризуються розвиненою наноповірхнею з утворенням кластерів майже сферичної форми та їхнім середнім діаметром приблизно від 25 до 40 нм. Було встановлено, що плівки з товщиною близько 270,0 нм мають гарну прозорість у видимому діапазоні зі значеннями від 60% до 85%. Методом Таука одержано значення ширини забороненої зони, що складає 3,31 еВ. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) було встановлено збільшення енергії зв'язку Zn2p- та Zn3d-рівнів у плівці у порівнянні з порошком ZnO, що свідчить про відтік електронної густини від йонів Цинку. Встановлено зміну співвідношення кількості атомів Оксигену до кількості атомів Цинку на поверхні та в об'ємі плівки методом РФС. РФС-спектри Оксигену було розкладено на 3 компоненти, перша з яких відповідає йонам O²⁻ у матриці ZnO, друга — йонам O²⁻ в регіонах з дефіцитом Оксигену, і третя — за адсорбовані види Оксигену та гідроксильні групи на поверхні плівки. Із одержаних спектрів валентної зони було встановлено, що дно валентної зони складається переважно з 3d-станів Цинку, а стеля валентної зони зумовлюється гібридизованими O2p- та Zn4s-станами.

The radiofrequency magnetron deposition method is used to fabricate nanostructured thin ZnO films. The scanning electron microscopy method is used to estimate the film thickness and to study its surface morphology. A

homogeneous surface morphology without obvious foreign inclusions is observed, and the film thickness is estimated to be in the range of 267–272 nm. The obtained films exhibit a developed nanosurface featuring the formation of nearly spherical clusters with an average diameter ranging from 25 to 40 nm. As found, the films with a thickness of about 270.0 nm have good transparency in the visible range with values ranging from 60% to 85%, and the band gap of 3.31 eV is obtained using the Tauc method. An increase in the binding energy of the Zn2p and Zn3d levels in the film compared to ZnO powder is found by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) that indicates an outflow of electron density from zinc ions. The change in the ratio of oxygen atoms to zinc atoms on the surface and in the film volume is determined by the XPS method. The analysed XPS spectra of oxygen are decomposed into 3 components, the first of which corresponds to O²⁻ ions in the ZnO matrix, the second corresponds to O²⁻ ions in oxygen-deficient regions, and the third corresponds to adsorbed oxygen species and hydroxyl groups on the film surface. From the obtained valence-band spectra, it is found that the bottom of the valence band consists mainly of 3d zinc states, and the top of the valence band is determined by hybridised O2p and Zn4s states.

Ключові слова: магнетронне напорошення, тонкі плівки ZnO, РФС, СЕМ, валентна зона, заборонена зона.

Key words: magnetron sputtering, ZnO thin films, XPS, SEM, valence band, band gap.

(Отримано 1 травня 2023 р.; після доопрацювання — 5 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

В галузі фізики металів третього тисячоліття появились матеріали, що мають фізичні властивості металів, хоча за природою не мають прямого відношення до металів, наприклад провідний полімер PEDOT:PSS, оксид графену та наночастинки двоокису Титану. Така тенденція супроводжується тим, що застосування чистих металів на практиці часто уступає своє місце сполукам, які похідні від них, але зберігають властивості металів, наприклад електричні.

Перспективними у цьому плані є тонкі плівки оксидів металів з достатньо високими провідними властивостями, що найшли своє застосування, наприклад в енергетиці та спінтроніці. Зокрема, в оксиді Цинку спостерігається феромагнетизм після його допування атомами металів: Co, Mn, Fe, Cu. Перспективним напрямом у сучасній металургії є також карботермічне відновлення оксидів металів, що є великонадійним на шляху перетворення оксидів металів у метали. Для ефективної реалізації цього є одержання розвиненої поверхні. Тому дослідження фізичних влас-

тивостей оксидів металів з розвиненою поверхнею є актуальною задачею.

Серед інших оксидів металів останнім часом тонкі плівки ZnO привертають значну увагу дослідників завдяки комплексу своїх унікальних властивостей: пряма заборонена зона шириною у 3,37 eV [1], гарна прозорість у видимому діапазоні, питома провідність у $6,24 \cdot 10^{-4}$ Ом/см [2], значна енергія зв'язку екситонів, що складає 60 меВ.

Враховуючи низьку собівартість та їхню екологічну безпечність, тонкі плівки ZnO є цікавим об'єктом для досліджень у багатьох сферах прикладної фізики. Саме тому намагаються використовувати їх в якості хемічних сенсорів, в оптоелектронних пристроях і сонячних комірках в якості прозорих провідних електрод [3].

Багато методів синтези використовується для одержання тонких плівок ZnO, серед яких: золь-гель, хемічне осадження з парової фази, спрей-піроліза, магнетронне осадження [4–6]. Серед усіх методів радіочастотне магнетронне осадження виділяється завдяки високій однорідності за нанесення на підкладинки, великій площі, низькій температурі синтези, простоті, а також масштабованості процесу. Останнє спрощує процедуру впровадження лабораторних досліджень у промислові процеси. Також нанесення тонких плівок може бути спрощене за рахунок простішої синтези мішені. Одним з таких шляхів може бути створення мішені з порошку оксиду Цинку за допомогою пресування, що робить процес синтези більш гнучким.

Враховуючи викладене вище, постає потреба в лабораторних дослідженнях фізико-хемічних властивостей плівок ZnO для подальшого вдосконалення методів одержання їх з метою впровадження плівок у виробництво.

2. СИНТЕЗА ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Тонкі плівки ZnO було осаджено методом радіочастотного магнетронного нанесення ($13,56 \pm 0,135$ МГц) з використанням високочистої мішені з пресованого порошку ZnO (99,9%) діаметром у 4 см. В якості підкладинки використовувалося мікроскопічне скло, попередньо очищене ацетоном та ізопропіловим спиртом в ультразвуковій ванні протягом 20 хвилин і промите дейонізованою водою. Після цього скло було транспортовано у вакуумну камеру та встановлено над мішенню ZnO на віддалі у 4 см. Форвакуумний і дифузійний насос з азотною пасткою було задіяно для одержання високого вакууму в $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Для утворення плазми використовувався аргон (99,9%). Тиск всередині камери під час нанесення становив 1,3 Па. Плівки осаджувалися за потужности

магнетрона у 80 Вт.

Оптичні криві пропускання було одержано на UV-vis-NIR-спектрофотометрі Spekol-1500 в діапазоні хвиль 180–1100 нм.

РФС-спектри основних рівнів зразків було одержано на рентгенівському спектрометрі JEOL Japan XPS 2400. Робочий вакуум під час експерименту становив не менше 10^{-7} Па. Використовували випромінення від магнійової аноди з енергією лінії MgK_{α} у 1253,6 еВ. Енергетична роздільча здатність становила 0,1 еВ. Йонне щавлення зразків проводили в атмосфері аргону за напруги у 3,0 кВ і струму у 30,0 мА упродовж 30,0 хв. Під час одержання спектрів зарядка зразків не спостерігалася. Енергія зв'язку $C1s$ становила 284,2 еВ.

Морфологічну аналізу поверхні після вирощування тонкої плівки ZnO проводили за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM, Tescan Mira 3).

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою сканувального електронного мікроскопа було одержано зображення поверхні тонких плівок ZnO. На рисунку 1 зображено характерну морфологію плівки, яка складається з утворень майже сферичної форми із середнім діаметром у 25–40

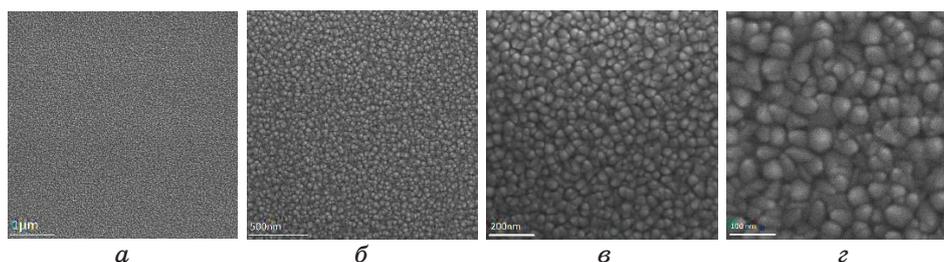


Рис. 1. СЕМ-зображення тонкої плівки ZnO.¹

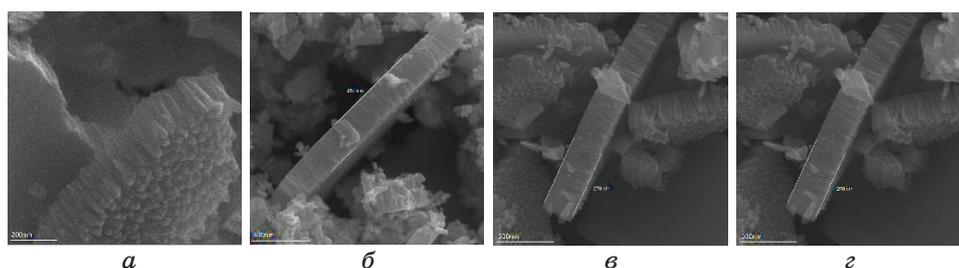


Рис. 2. СЕМ-зображення тонкої плівки ZnO.²

нм. Окрім того, зерно — щільно паковане й утворює злегка текстуровану поверхню. Дані плівки є доволі гомогенними без явних сторонніх включень на достатньо великій досліджуваній поверхні.

Для оцінки товщини плівки нами було зруйновано її поверхню. З рисунків 2 видно, що товщина плівки лежить у діапазоні 267–272 нм; отже, одержані плівки є достатньо однорідними за товщиною. Порівнюючи дані з літературою [7, 8], вдалося встановити ріст плівок уздовж осі *c*.

Для встановлення хемічного складу поверхні, а також з'ясування особливостей електронної будови було одержано РФС-спектри досліджуваних сполук. Кількісна хемічна аналіза (табл. 1) показала наявність трьох хемічних елементів у досліджуваних зразках, а саме, Оксигену, Цинку та Карбону, який присутній у всіх зразках. Кількісна хемічна аналіза проводилася на основі «wide»-спектру шляхом порівняння інтенсивності піків $Zn2p_{3/2}$, $O1s$ з урахуванням перерізу фотойонізації за допомогою програми SpecSurf.

Переважно під час синтезу плівок оксиду Цинку за допомогою радіочастотного магнетронного нанесення одержують нестехіометричні плівки з більшим вмістом Цинку [9]. У нашому випадку така картина не є характерною для порошку та поверхні плівки, в той час як після щавлення плівки аргоном спостерігалася зміна співвідношення хемічних елементів. Дана особливість може бути пов'язана з адсорбованою водою та гідроксильними групами на поверхні плівки.

$O1s$ -спектер Оксигену був розкладений на 3 компоненти (рис. 3). Перший пік з енергією у 529,64 еВ відповідає йонам O^{2-} в матриці ZnO зі структурою вюрцити з переважно йонними хемічними зв'язками Zn–O [10]. Пік з енергією у 530,8 еВ належить йонам O^{2-} у регіонах з дефіцитом Оксигену в матриці ZnO [11] або Оксигену, що знаходиться в поверхневих шарах. Останній пік з енергією у 531,71 еВ пов'язаний з адсорбованими або хемічно адсорбованими формами Оксигену, а саме, O_2 , CO, H_2O , або поверхневими гідроксильними групами [12]. Отже, перерозподіл інтенсивності піків має відображати зміни в кількості оксигенових вакансій і адсорбованих елементів на поверхні. Таким чином, враховуючи розвинену наноповерхню плівки, можна ствер-

ТАБЛИЦЯ 1. Кількісна хемічна аналіза.³

Зразок	Zn, ат.%	O, ат.%
Порошок ZnO	48,2	51,8
Плівка ZnO	47,5	52,5
Плівка ZnO після щавлення аргоном	56,9	43,0

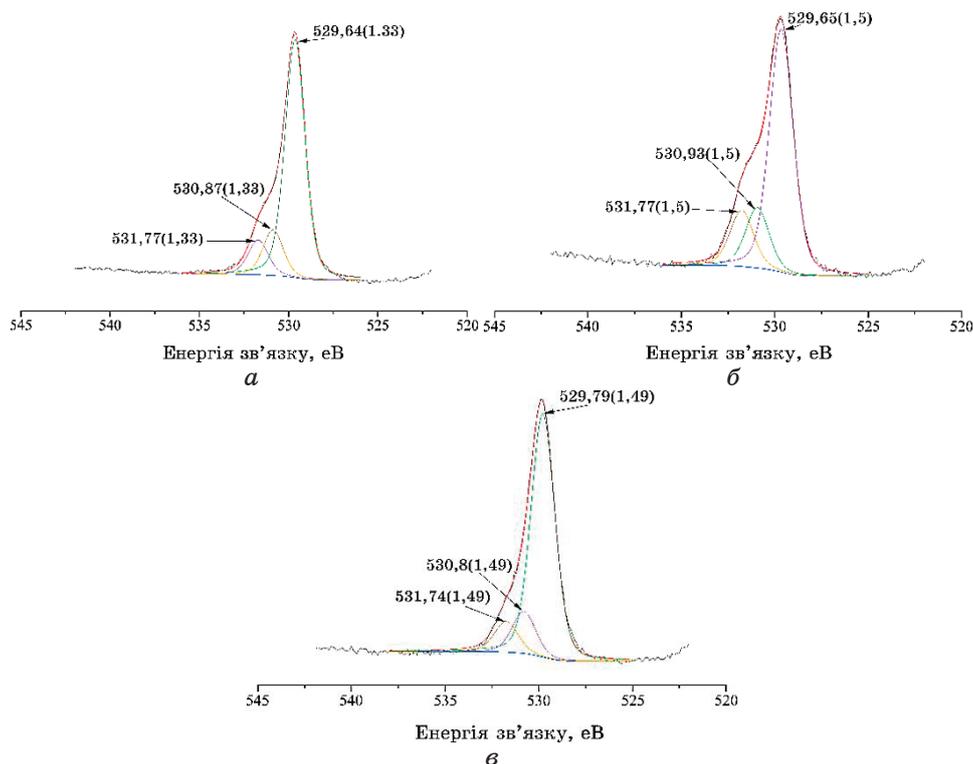


Рис. 3. РФС-спектри O1s: а) порошку ZnO; б) плівки ZnO; в) плівки ZnO після щавлення аргоном.⁴

джувати, що вона має ліпшу адсорбційну здатність у порівнянні з порошком, що може бути корисним для створення хемічних сенсорів.

Спектри остовних рівнів Zn показують два чітких піки $Zn2p_{3/2}$ з енергією зв'язку у 1021,4 еВ і $Zn2p_{1/2}$ з енергією у 1044,5 еВ (рис. 4). Після щавлення плівки аргоном енергія зв'язку піків $Zn2p$ збільшилася, що пов'язане з відтоком електронної густини від атомів Цинку. Спін-орбітальне розщеплення піків $Zn2p_{3/2}-2p_{1/2}$ становило 23,1 еВ; згідно з [13], дане розщеплення є характерним для ZnO.

На рисунку 5 зображено фотоелектронний спектр валентної зони зразків, одержаний з використанням випромінення MgK_{α} . Незначне зростання інтенсивності в інтервалі енергій від 2,5 еВ до 7 еВ пов'язане з $O2p$ -орбітальними Оксигену та частково зі станами $O2p$, гібридизованими з $Zn4s$ [14]. Головний максимум інтенсивності з енергією у 9,2–9,5 еВ в основному належить до $3d$ -орбіталей Цинку. Отже, дно валентної зони майже цілком склада-

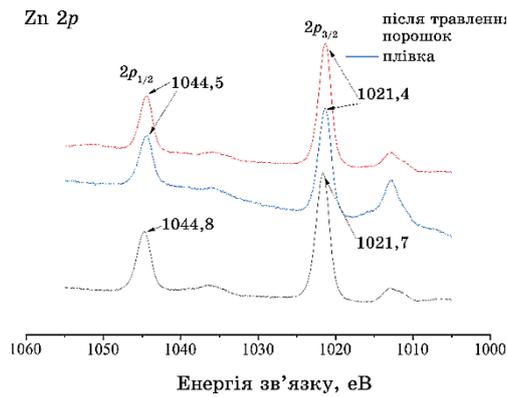


Рис. 4. РФС-спектри Zn2p порошку ZnO, поверхні плівки ZnO та плівки ZnO після щавлення аргіном.⁵

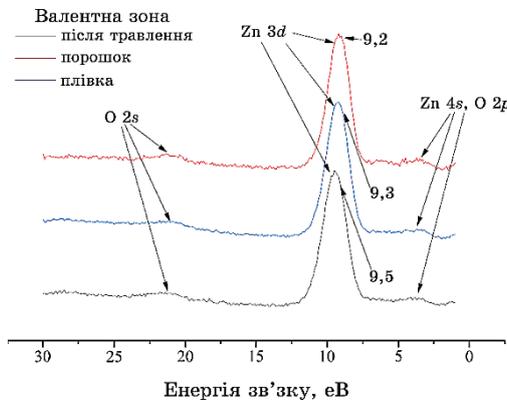


Рис. 5. Зайнята частина валентної смуги порошку ZnO, поверхні плівки ZnO та плівки ZnO після щавлення аргіном.⁶

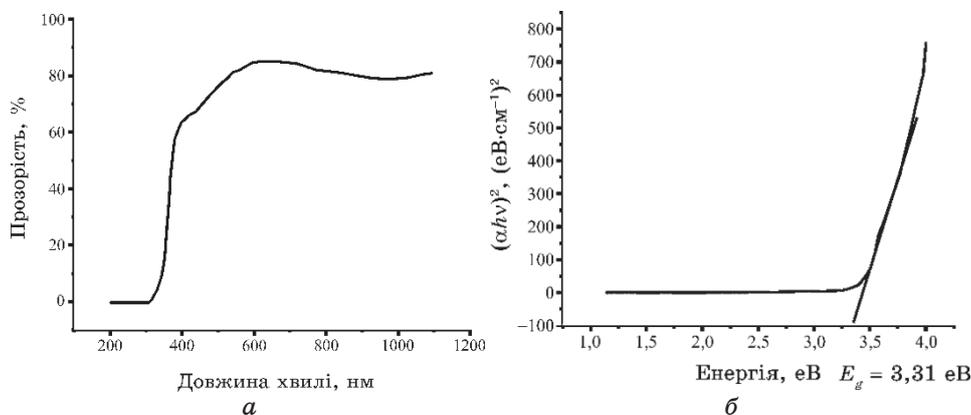
ється з 3d-станів Цинку, в той час як стеля валентної зони — зі станів O2p та Zn4s. Також спостерігається незначний пік приблизно на 22 еВ, який пов’язаний з O2s-станами Оксигену. Значна різниця в інтенсивності піків у валентній зоні пояснюється істотною різницею у перерізі фотойонізації для валентних рівнів (табл. 2).

Оскільки спектрофотометричні методи досліджень є доволі точними для визначення ширини забороненої зони тонких плівок, ми провели детальне дослідження їх.

Тонкі плівки ZnO мають гарну прозорість у видимому діапазоні спектру зі значенням 60–85% (рис. 6). Методом Таука [16] було визначено ширину забороненої зони плівки ZnO, яка дорівнює

ТАБЛИЦЯ 2. Переріз фотойонізації валентних рівнів ZnO [15].⁷

Орбіталь	O2s	O2p	Zn3d	Zn4s
Переріз фотойонізації	0,1405	0,0193	0,81	0,0618

Рис. 6. Спектр пропускання плівки ZnO (а). Визначення забороненої зони методом Таука (б).⁸

3,31 eV.

4. ВИСНОВКИ

Тонкі наноструктуровані плівки ZnO було синтезовано методом магнетронного нанесення з мішені пресованого порошку. Товщина плівок складала $\cong 270$ нм.

Плівки мають гарну прозорість у видимому діапазоні спектру, зокрема 60–85%, а також широку заборонену зону в 3,31 eV.

Виявлено, що плівки складаються з кластерів майже сферичної форми із середнім розміром у 25–40 нм.

За рахунок розвиненої наповерхні плівкам притаманна краща абсорбційна здатність у порівнянні з порошком ZnO.

Основний внесок у структуру дна валентної зони вносять 3d-стани Цинку, в той час як стеля валентної смуги формується гібридизованими O2p- та Zn4s-станами.

ПОДЯКА

Цю роботу було підтримано бюджетною програмою 6541230 №6.8/23-П в рамках проєкту «Сонячні елементи на основі перовськітів і апатитів».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. H. Liu, F. Zeng, Y. Lin, G. Wang, and F. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, No. 18: 181908 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4804613>
2. C. Tian, X. Chen, J. Ni, J. Liu, D. Zhang, Q. Huang, and X. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **125**: 59 (2014); [doi:10.1016/j.solmat.2014.02.028](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.028)
3. B. Mehmood, M. I. Khan, M. Iqbal, A. Mahmood, and W. Al-Masry, *Int. J. Energ. Res.*, **45**, No. 2: 2445 (2020); <https://doi.org/10.1002/er.5939>
4. L. Znaidi, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, **174**, Nos. 1–3: 18 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>
5. S. Shrikant, M. Paolo, O. Takafumi, Sh. Junichiro, N. Janne-Petteri, K. Maarit, M. Koji, L. Chaoyang, K. Toshiyuki, I. Ataru, and M. L. Leopoldo, *Thin Solid Films*, **685**: 180 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.010>
6. A. K. Ambedkar, M. Singh, V. Kumar, S. Kumar, B. Singh, A. Kumar, and Y. Gautam, *Surf. and Inter.*, **19**: 100504 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100504>
7. Z. A. Wang, J. B. Chu, H. B. Zhu, Z. Sun, Y. W. Chen, and S. M. Huang, *Solid Stat. Electron.*, **53**, No. 11: 1149 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.sse.2009.07.006>
8. S. Sharma, S. Vyas, C. Periasamy, and P. Chakrabarti, *Superlattice Microst.*, **75**: 378 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.07.032>
9. M. Loeza-Poot, R. Mis-Fernández, I. Rimmaudo, E. Camacho-Espinosa, and J. L. Peca, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **104**: 104646 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104646>
10. R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet, and Y. Al-Douri, *Ceram. Int.*, **39**, No. 3: 2283 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>
11. D. K. Kim and H. B. Kim, *J. Alloy Compd.*, **509**, No. 2: 421 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.047>
12. V. P. Singh and Ch. Rath, *RSC Adv.*, **5**, No. 55: 44390 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5RA04767F>
13. *NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database Number 20* (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology: 2000), 20899; <https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
14. A. G. Joshi, S. Sahai, N. Gandhi, Y. G. R. Krishna, and D. Haranath, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, No. 12: 123102 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3354025>
15. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa et al., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Tokyo: JEOL Ltd: 1991).
16. J. Tauc, *Materials Research Bulletin*, **3**, Iss. 1: 37 (1968); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)

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

²Vinnitsia National Technical University,
95, Khmelnytske Shose,
UA-21021 Vinnitsia, Ukraine

¹ Fig. 1. SEM image of the ZnO thin film.

² Fig. 2. SEM image of the ZnO thin film.

³ TABLE 1. Quantitative chemical analysis.

⁴ Fig. 3. XPS spectra of O1s: *a*) ZnO powder; *б*) ZnO film; *в*) ZnO film after argon treatment.

⁵ Fig. 4. XPS spectra of Zn2*p*, ZnO powder, ZnO film surface, and ZnO film after argon treatment.

⁶ Fig. 5. Occupied part of the valence band of ZnO powder, ZnO film surface, and ZnO film after argon treatment.

⁷ TABLE 2. Photoionization cross section of the valence levels of ZnO [15].

⁸ Fig. 6. Transmission spectrum of ZnO film (*a*). Determination of the band gap by the Tauc method (*б*).

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Ps, 68.35.Ct, 68.55.Ln, 78.20.Ci, 78.66.Li, 78.67.Bf

Effect of Dopant Concentration and Crystalline Structure on Absorption Edge of ZnO:B Films

B. Turko¹, B. Sadovyi^{1,2}, V. Vasil'yev¹, Y. Eliyashevskyy¹, Y. Kulyk¹,
A. Vas'kiv¹, R. Bihun¹, V. Apopii¹, and V. Kapustianyk¹

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

²*Institute of High Pressure Physics, P.A.S.,
29/37, Sokolowska Str.,
01-142 Warsaw, Poland*

The crystalline structure and absorption spectra of thin ZnO films with different levels of B doping are studied. The films are deposited on the glass substrates using the radio-frequency magnetron sputtering without targeted-substrates' heating. The concentration of free charge carriers is estimated. The observed 'blue' shift of the fundamental absorption edge in the ZnO:B films with increasing of doping level is explained by the Burstein–Moss effect.

Вивчено кристалічну структуру та спектри вбирання плівок оксиду Цинку різних рівнів легування Бором. Плівки наносили на скляні підкладки, які цілеспрямовано не нагрівали, за допомогою високочастотного магнетронного розпорощення. Оцінено концентрацію вільних носіїв заряду та показано, що «блакитне» зміщення краю фундаментального вбирання у плівках ZnO:B, яке спостерігалось зі зростанням рівня легування, пояснюється ефектом Бурштейна–Мосса.

Key words: boron-doped zinc oxide, crystalline structure, absorption edge, optical bandgap, Burstein–Moss effect.

Ключові слова: легований Бором оксид Цинку, кристалічна структура, край смуги вбирання, оптична заборонена зона, ефект Бурштейна–Мосса.

(Received 25 April, 2023)

1. INTRODUCTION

The semiconductor materials based on ZnO are considered as the

best alternative to indium tin oxide, since they are much cheaper and non-toxic [1–3]. For example, ZnO:Al films possess the transmittance coefficient of approximately 90% in a visible region and are almost not inferior to ITO films by the value of resistivity ($\cong 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$) [1]. The numerous companies around the world are involved into production of the transparent electrically conductive ZnO-based oxides for the needs of electronics (for example, ‘TEL Solar’ or ‘NEXTECK’). The transparent conductive ZnO-based oxides are usually obtained by doping with group-III elements such as In, Al, Ga and Y [1–3]. On the other hand, the number of publications devoted to study of the properties of boron-doped zinc oxide films is not very large [4–18]. For the optimal application of ZnO:B films, it is necessary to have in-depth knowledge and understanding of their structure, optical and electrical properties. Unfortunately, one can hardly find any literature data concerning the optical properties of ZnO films with different levels of boron doping obtained with a standard radio-frequency (RF) magnetron sputtering technique.

The radio-frequency magnetron sputtering method has been widely used for fabrication of oxide thin films because of its advantages consisting in the relatively high deposition rates, low cost, easy control, and high efficiency for growing of thin films of a good quality [19].

There are a number of heat-sensitive electronic devices with the optically transparent electrodes. Therefore, at the stage of their production, the temperature should not exceed 100°C [5, 6, 20].

In this paper, we report the data concerning the influence of surface morphology on the optical spectra and electrical properties of thin zinc-oxide films: pure and doped with boron in two different concentrations. The films were obtained using the RF magnetron sputtering method.

2. EXPERIMENT

The films of ZnO:B (with 0, 1 and 2 wt.% of B) were deposited by the RF magnetron sputtering on the glass substrates in argon atmosphere without substrate heating. The working gas pressure was equal to 0.1 Pa. The other important parameters were as follows: the high-frequency oscillator power of 100 W, the distance between the target and the substrate of 60 mm, the magnetic-field induction of 0.1 T. The target was prepared from a compressed mixture of ZnO (chemically pure grade) and B₂O₃ (extra pure grade) powders used in the appropriate proportions. The sputtering time was 1 hour. According to the ellipsometry data, the thickness of the films was about 0.6 μm .

The surface morphology of the samples was studied using a Solver P47-PRO atomic force microscope (AFM).

The x-ray diffraction (XRD) measurements were carried out using a STOE STADI P diffractometer with a linear position-sensitive detector in a transmission Bragg–Brentano geometry ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation at $\lambda = 0.15406$ nm, Ge (111) monochromator, detector scanning step of 0.480° 2θ , accumulation time of 320 s, 2θ angle resolution of 0.015° , 2θ range— 23 – 115 deg.).

Ex situ ellipsometry measurements were performed with a serial null-ellipsometer LEF-3 M in a standard PCSA arrangement (polarizer–compensator–sample–analyser). He–Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm) was used as a light source.

The absorption spectra of the films in the ultraviolet and visible regions were investigated using a portable fibre optic spectrometer AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS (Avantes BV, Apeldoorn, Netherlands) with an input slit of 25 μm , diffraction grating of 300 lines/mm and resolution of 1.2 nm. A balanced, compact deuterium-halogen light source Avantes AvaLight-DHc (200–2500 nm) was used. Light detection in the spectrometer was carried out by a 2048 pixel CCD detector.

3. RESULT AND DISCUSSION

X-ray diffraction pattern for thin ZnO:B films (with 0.1 and 2 wt.% of B) are shown in Fig. 1. All peaks in XRD pattern were indexed to the hexagonal structure with a space group $P63mc$ (JCPDS card No 36-1451) [3]. No additional peaks due to segregated boron-rich phases have been found in any of the films under test [4, 21].

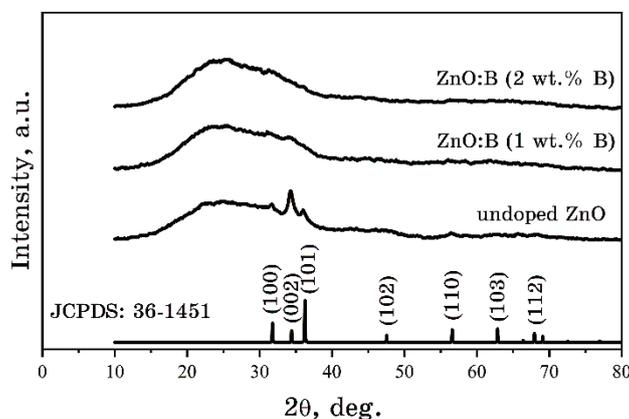


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of as grown ZnO:B films (0, 1 and 2 wt.% of B) and the standard XRD pattern of ZnO (JCPDS card No. 36-1451).

This indicates that B ions are uniformly distributed into either Zn sites or interstitial sites in the ZnO lattice [13, 16]. Zn^{2+} and B^{3+} ions possess the radii equal to 0.074 nm and 0.027 nm, respectively, and different oxidation states [7, 8]. This causes appearance of the defects such as stress and dislocation in the thin films [16, 17]. The interplanar spacing decreases due to the smaller ionic size of boron [17]. A decrease in the intensity of (100), (002) and (101) reflection peaks with the doping concentration increasing was revealed, that testifies to a loss of crystallinity [15–18].

The average crystallite size D of undoped and B-doped ZnO films was calculated using the full width at the half maximum (*FWHM*) of the (002) and (100) diffraction peaks and the angle of diffraction θ using the Debye–Scherrer's formula [3, 13]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where λ is the x-ray wavelength, β —the *FWHM*, and θ —the Bragg angle of the diffraction peak. The dislocation density δ and microstrain ε in the deposited films were calculated using the following equations [3]:

$$\delta = 1 / D^2, \quad (2)$$

$$\varepsilon = \beta / (4 \tan \theta). \quad (3)$$

Table 1 presents the structural parameters of ZnO:B samples calculated from the XRD data.

The surface morphology of undoped and B-doped ZnO films was monitored by AFM. The dependence of crystallinity and crystallite sizes on the boron concentration was revealed by their micrographs (Fig. 2). The root mean square (RMS) roughness and average grain size were measured on $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ area. Table 2 presents these parameters as a function of doping level.

Both the AFM and x-ray diffraction data revealed the tendency to reducing of the average size of crystallites with increasing of boron concentration.

The spectral dependence of absorption coefficient α in vicinity of the absorption edge was calculated by Bouguer–Lambert–Beer formula on the basis of the transmission spectrum. In general, the absorption coefficient is connected with the bandgap width E_g by the relation [2, 3]:

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

where $r = 1/2$ for the direct allowed transitions, B is a constant,

TABLE 1. The structural parameters of ZnO:B samples calculated on the basis of the XRD data.

Dopant concentration, wt.% B	<i>FWHM</i> , deg.		Crystallite size, nm		Dislocation density, 10^{16} m^{-2}		Microstrain, $\times 10^{-3}$	
	(100)	(002)	(100)	(002)	(100)	(002)	(100)	(002)
0	0.43	0.7	21.8	13.7	0.2	0.5	3	4.4
1	1.23	1.42	7.6	6.8	1.7	2.2	8.6	9
2	1.5	1.8	6.2	5.4	2.6	3.4	10.5	11.4

TABLE 2. The RMS roughness and average grain size of ZnO:B thin films as a function of the boron concentration.

Dopant concentration, wt.% B	RMS roughness, nm	Average grain size, nm
0	6.4	18.6
1	4.1	18.4
2	0.4	2.2

which is practically independent on the photon energy.

The values of the optical bandgap width were obtained from the dependences of $(\alpha h\nu)^2$ on $h\nu$ in the high absorption region using extrapolation of the linear sections of the curves to $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [2, 3]. The analysis of the fundamental absorption edge using the relation (4) shows that the optical bandgap width of undoped ZnO is $E_g = 3.24$ eV (Fig. 3).

Figure 4 shows the intrinsic absorption spectra in $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ coordinates for ZnO:B. Using the relation (4), there were obtained the corresponding values of the optical bandgap width for ZnO:B (1 and 2 wt.%) films: $E_g \approx 3.28$ and 3.38 eV.

According to the conclusions [4, 7, 10, 12, 22], the increase in the optical bandgap observed for our films due to doping with boron can be explained by a so-called Burstein–Moss effect.

According to the Burstein–Moss effect, expansion of the bandgap in an n -type semiconductor with a parabolic dispersion law for the energy bands due to doping is described by the relation [3]:

$$\Delta E_g = h^2 (3\pi^2 n)^{2/3} / (8\pi^2 m^*), \quad (5)$$

where m^* is the effective mass of the electron in the conduction band, h is Planck's constant, n is the carrier concentration. According to this formula, the bandgap width increases with increasing of the carrier concentration.

Based on relation (5), the concentration of the free charge carriers in ZnO:B films was estimated using the two known values of the

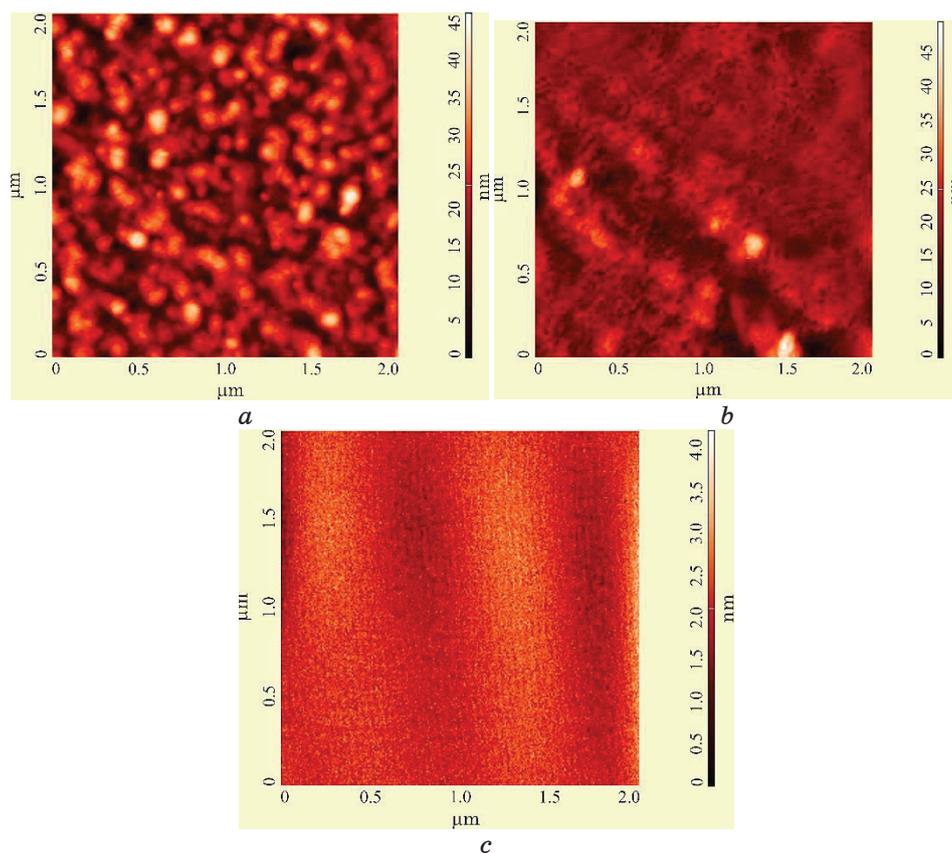


Fig. 2. AFM micrographs of the surface of ZnO films with different boron concentration: (a) undoped ZnO; (b) ZnO:B (1 wt.% B); (c) ZnO:B (2 wt.% B).

effective electron mass for ZnO $m^* = 0.24m_e$ and $m^* = 0.35m_e$ [3]. The calculations are given in Table 3.

4. CONCLUSIONS

In summary, the films of ZnO and ZnO:B (1 and 2 wt.% of B) were obtained by RF magnetron sputtering on the glass substrates without targeted heating. According to the ellipsometry measurements data, the thickness of the films was about 0.6 μm . The crystalline structure and the absorption spectra of these films were investigated. No diffraction peaks, which would be associated with the presence of boron or its oxides in any of the investigated film, were found. The average crystallite sizes, the dislocation density and the microstrains in the films have been calculated from the x-ray dif-

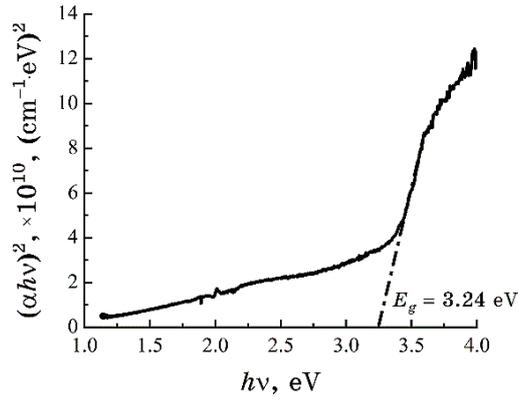


Fig. 3. Absorption spectrum of 0.6 μm thick undoped ZnO film presented in the coordinates $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$.

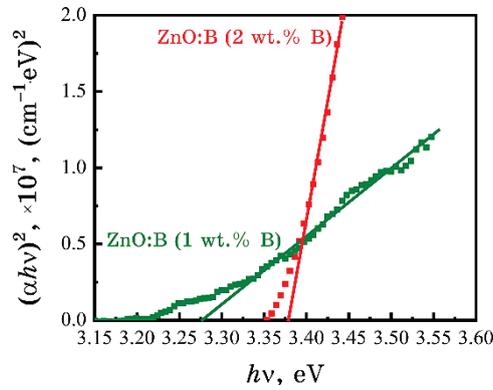


Fig. 4. Absorption spectra of ZnO:B film presented in $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ coordinates.

fraction data.

We observed a blue shift of the absorption edge in ZnO:B films in respect of the undoped one. Based on the optical absorption spectra of ZnO:B films, there were determined the approximate optical bandgaps: $E_g \approx 3.24$ eV, 3.28 eV and 3.38 eV, respectively, for the

TABLE 3. Bandgap expansion and the concentrations of free electrons in ZnO:B films calculated on Burstein–Moss model.

Sample	ΔE_g , eV	n , $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($m^* = 0.24m_e$)	n , $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($m^* = 0.35m_e$)
ZnO:B (1 wt.%)	0.04	0.4	0.7
ZnO:B (2 wt.%)	0.14	2.8	4.9

boron concentrations of 0, 1 and 2 wt.%. The charge-carriers' concentration in ZnO:B films was found to be of the order of 10^{19} cm⁻³. We demonstrate that the 'blue' shift of fundamental absorption edge in ZnO:B films with increasing of impurity concentration is explained by the Burstein–Moss effect.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was done due to the supports of the Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No: 0123U101880) and Long-Term Funding by the Polish Academy of Sciences and U.S. National Academy of Sciences Academy of Sciences (Project No: PAN.BFB.S.BWZ.369.022.2023).

REFERENCES

1. M. Singh and F. Scotognella, *Micromachines*, **14**: 536 (2023); <https://doi.org/10.3390/mi14030536>
2. V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, V. P. Rudyk, B. Y. Kulyk, and M. S. Rudko, *Journal of Applied Spectroscopy*, **82**: 153 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0079-y>
3. B. Turko, U. Mostovoy, M. Kovalenko, Y. Eliyashevskiy, Y. Kulyk, O. Bovgyra, V. Dzikovskiy, A. Kostruba, R. Vlokh, V. Savaryn, V. Stybel, B. Tsizh, and S. Majevska, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **22**: 31 (2021); <https://doi.org/10.3116/16091833/22/1/31/2021>
4. B. N. Pawar, S. R. Jadkar, and M. G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**: 1779 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.08.086>
5. J.-S. Hur, J. Kim, S. Jang, J.-B. Song, D. Byun, C.-S. Son, J. H. Yun, K. H. Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, **53**: 442 (2008); <https://doi.org/10.3938/jkps.53.442>
6. T. Kobayashi, K. Yamauchi, T. Mise, and T. Nakada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**: 10NC09 (2012); <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.10NC09>
7. K. Mahmood, D. Song, and S. B. Park, *Surface & Coatings Technology*, **206**: 4730 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.047>
8. L. Pholds, M. E. Samiji, N. R. Mlyuka, B. S. Richards, and R. T. Kivaisi, *Abstracts of 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (28th EU PVSEC) (30 September–4 October, 2013)* (Paris: 2013), p. 2311.
9. Y. H. Heo, D. J. You, H. Lee, S. Lee, and H.-M. Lee, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **122**: 107 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.010>
10. D. Garcia-Alonso, S. E. Potts, C. A. A. van Helvoirt, M. A. Verheijen, and W. M. M. Kessels, *J. Mater. Chem. C*, **3**: 3095 (2015); <https://doi.org/10.1039/c4tc02707h>
11. F.-C. Chiu and W.-P. Chiang, *Materials*, **8**: 5795 (2015); <https://doi.org/10.3390/ma8095276>

12. H. A. Gatz, D. Koushik, J. K. Rath, W. M. M. Kessels, and R. E. I. Schropp, *Energy Procedia*, **92**: 624 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.028>
13. U. R. Dash, M. K. R. Khan, M. M. Rahman, and M. Kamruzzaman, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, **1086**: 012005 (2018); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1086/1/012005>
14. S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, C. Musaoglu, S. Özen, and Ş. Korkmaz, *Mater. Res. Express.*, **5**: 066419 (2018); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacc9a>
15. H. J. Ali, *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, **29**: 150 (2018); <http://doi.org/10.23851/mjs.v29i1.55>
16. T. Hurma, *Journal of Molecular Structure*, **1189**: 1 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.096>
17. R. H. Jabbar, I. H. Hilal, and M. A. Abdulsattar, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **928**: 072035 (2020); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/928/7/072035>
18. L. P. Mwakyusa, N. R. Mlyuka, and M. E. Samiji, *Tanz. J. Sci.*, **48**, No. 1: 148 (2022); <https://doi.org/10.4314/tjs.v48i1.14>
19. G.-J. Chen, S.-R. Jian, and J.-Y. Juang, *Coatings*, **8**: 266 (2018); <https://doi.org/10.3390/coatings8080266>
20. B. Turko, V. Vasiliev, Y. Eliyashevskyy, M. Rudko, N. Shvets, A. Vaskiv, L. Hrytsak, V. Kapustianyk, A. Kostruba, and S. Semak, *Journal of Physical Studies*, **26**: 4402 (2022); <https://doi.org/10.30970/jps.26.4402>
21. X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, and Z. Huang, *Journal of the European Ceramic Society*, **33**: 1655 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.001>
22. S. D. Senol, O. Ozturk, and C. Terzioglu, *Ceramics International*, **41**: 11194 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.069>

PACS numbers: 61.72.Ff, 62.20.mt, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 81.05.Je, 81.05.Ni

Керамічний композит на основі карбіду Бору, спрямовано армований на мезорівні високоентропійним диборидом перехідних металів

Д. О. Резнік¹, Д. Л. Палагеча¹, К. В. Кривенко¹, С. Г. Пономарчук¹,
Я. В. Зауличний¹, О. В. Степанов¹, Д. С. Леонов², Ю. І. Богомол¹

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

Спрямовано закристалізований евтектичний керамічний стоп $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ виготовлено методом безтигльового зонного топлення порошкових пресовок з використанням B_4C та диборидів перехідних металів (VB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 , WB_2) у якості вихідних матеріалів. Мікроструктура одержаних композитів представляє собою матрицю з карбіду Бору, спрямовано армовану на мезорівні однофазним високоентропійним диборидом $(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$. Рентгеноструктурна аналіза композитів підтвердила наявність у їхньому складі наступних фаз: B_4C та $(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$. Досліджено вплив швидкості вирощування на структурні та мікромеханічні характеристики кераміки $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$. Встановлено, що збільшення швидкості вирощування приводить до зменшення розмірів армувальної фази та підвищення твердості та в'язкості руйнування від 25,26 до 32,48 ГПа та від 3,64 до 5,84 МПа·м^{1/2} відповідно.

Directionally solidified $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ -alloy eutectic ceramics are prepared by the floating zone method based on the crucibleless zone melting of compacted powders using B_4C and transition metal diboride (VB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 , WB_2) powders as initial materials. The microstructure of as-prepared composites consists of a B_4C matrix uniformly reinforced on mesolevel by means of the single-phase high-entropy $(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ diboride. The XRD analysis of the composites confirms the presence of the following phases in their compositions: B_4C and $(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$. The effect of the solidification rate on the structural and micromechanical characteristics of the

$B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ ceramics is revealed. As found, an increase in the solidification rate leads to a decrease in the size of the reinforcing phase and an increase in hardness and fracture toughness from 25.26 to 32.48 GPa and from 3.64 to 5.84 MPa·m^{1/2}, respectively.

Ключові слова: карбід Бору, високоентропійні бориди, спрямовано закристалізовані евтектичні композити, твердий розчин, твердість за Віккерсом, тріщиностійкість.

Key words: boron carbide, high-entropy borides, directionally solidified eutectic composites, Vickers hardness, fracture toughness.

(Отримано 29 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

Серед керамічних матеріалів карбід Бору (B_4C) виявляє особливий інтерес завдяки своїм винятковим фізичним і механічним властивостям, таким як висока температура топлення та твердість, низька густина, висока здатність до поглинання нейтронів і стійкість до зношування та відмінні термоелектричні властивості [1]. Це робить його перспективним кандидатом для застосування в якості броне- та інструментальних матеріалів, а також в аерокосмічних технологіях. Завдяки своїм властивостям напівпровідника *n*-типу карбід Бору може бути застосований і в електронних пристроях, які працюють за високих температур [2]. Проте, незважаючи на виняткові властивості B_4C , його застосування в повному обсязі обмежується через погану ущільнюваність, високу крихкість і низьку стійкість до окиснення [3–4].

Спрямовано закристалізовані керамічні евтектичні стопи є перспективними кандидатами на роль високотемпературних конструкційних матеріалів наступного покоління через їхню високу температуру топлення, високі механічні характеристики, особливо за високих температур, і низьку густину [3–4]. Вони виявляють відмінну термостійкість і термоміцність, їхня міцність на вигин залишається сталою або навіть зростає за температур, близьких до температури топлення, що є беззаперечною перевагою перед традиційними керамічними матеріалами [5].

Деякі останні дослідження [6, 7] показали, що спрямовано закристалізовані керамічні евтектичні стопи на основі карбіду Бору можуть мати поліпшену механічну, теплову та хемічну стійкість порівняно з монолітними або традиційними композиційними аналогами. Найбільше досліджень в цій області проводиться на композитах системи B_4C/MeB_2 (*Me*: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo), які демонструють достатню термічну стійкість і міцність на вигин як за кімнатної, так і за високої температури (до 1600°C). Проте для

поліпшення високотемпературних властивостей потрібні нові підходи.

В останні роки увагу дослідників привернули високоентропійні дибориди (ВЕБ) перехідних металів через потенційне використання їх в якості конструкційних матеріалів в екстремальних умовах. Це — новий тип матеріалів, що відноситься до класу надвисокотемпературної кераміки. Для формування високоентропійних боридів п'ять або більше різних диборидів можуть бути змішані в еквімолярному співвідношенні, щоб одержати тверді розчини з максимальною конфігураційною ентропією [8–14].

За дослідженнями Гілда та ін. [8] було проведено дослідження з виготовлення та характеристики цих систем. Показано, що твердість і стійкість до окиснення ВЕБ $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Mo}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{B}_2$, в цілому, вищі або кращі, ніж середні показники окремих диборидів металів [8].

У більшості випадків у цих дослідженнях для одержання ВЕБ використовували механічне легування та наступне іскроплазмове спікання (ІПС). Однак є деякі труднощі під час виготовлення високоентропійних стопів загалом, в першу чергу, такі, як одержання високощільних однофазних матеріалів [14].

Один із способів одержання керамічних високоентропійних стопів — це синтез їх з розтопів, особливо шляхом спрямованої кристалізації [5, 15, 16]. Вищезазначені дослідження вказують на те, що застосування високоентропійної кераміки в поєднанні зі спрямовано армованою на мезорівні структурою спрямовано закристалізованих керамічних евтектичних стопів може значно поліпшити механічні властивості кераміки на основі B_4C як за кімнатних, так і за високих температур. Варіювання складом високоентропійних боридів також може слугувати додатковим інструментом для одержання композиційних матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями. Так, застосування диборидів Ванадію, Хрому, Танталу, Молібдену та Вольфраму уможлиблює підвищити твердість і окисну стійкість одержаних високоентропійних стопів [8, 17, 18].

Таким чином, метою даної роботи було одержати методом спрямованої кристалізації евтектичний композит на основі карбиду Бору, спрямовано армований на мезорівні високоентропійним диборидом $(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$, та дослідити його мікроструктуру, хемічний і фазовий склад та мікромеханічні властивості.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Евтектичний композит $\text{B}_4\text{C}/(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$, спрямова-

но закристалізований, був одержаний оригінальним методом безтигльового зонного топлення неспечених порошкових пресовок [15]. В якості вихідних матеріалів використовувалися порошки VB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 , WB_2 та V_4C (середній розмір частинок — 1 мкм, чистота — 98%) виробництва Донецького заводу хемічних реактивів. Вміст кожного компонента розраховувався, виходячи з того, що евтектичний композит містить 23 об'ємних відсотки фази $(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$ відповідно до [13, 15, 16]. Мольний відсоток вмісту VB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB_2 та WB_2 в $(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$ був однаковим (20 моль.%). Змішування проводилося шляхом 10-разового протирання суміші порошків через сито з розміром комірок у 50 мкм. Перед формуванням до евтектичної суміші порошків додавався 2,5%-водний розчин полівінілового спирту в якості пластифікатора. Стрижні діаметром у 10 мм і довжиною у 145 мм було одержано шляхом пресування за тиску у 50 МПа. Після пресування зразки піддавалися сушінню у вакуумній сушильній шафі протягом 12 годин за 100°C з метою видалення вологи та полімеризації пластифікатора.

Вирощування кристалів спрямовано закристалізованого евтектичного композита $\text{V}_4\text{C}/(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$ проводилось у високочастотній індукційній установці для вирощування кристалів «Кристал 206», оснащеної камерою високого тиску. В якості зародка використовували попередньо вирощений спрямовано закристалізований евтектичний композит $\text{V}_4\text{C}/\text{TiB}_2$ із задалегідь визначеною кристалографічною орієнтацією $(104)\text{V}_4\text{C} \parallel (100)\text{TiB}_2$. Зонне топлення проводилося в середовищі гелію за надлишкового тиску у 1 атм. Швидкості вирощування склали: 1, 2 і 3 мм/хв.

Мікроструктуру одержаних композитів вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа Axia ChemiSEM HiVac (Нідерланди), обладнаного енергодисперсійним спектрометром (EDX), що використовувався для оцінки хемічного складу одержаних зразків, а також розподілу елементів по фазових компонентах евтектичного композита. Фазовий склад досліджували методом рентгеноструктурної аналізи за допомогою рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV з випроміненням CuK_α .

Інтегральну мікротвердість одержаних зразків міряли на поздовжніх і поперечних перерізах за допомогою стандартної методики індентування. Випробування на твердість виконували за навантаження у 9,8 Н за допомогою цифрового мікротвердоміра MHV-1000 (Китай). Час витримки під навантаженням становив 15 с. Тріщиностійкість (K_{1C}) розраховували на основі методики індентування, запропонованої Ніїхарою [40] для тріщин Палмквіста у крихких матеріалах:

$$K_{1C} = 9,052 \cdot 10^{-3} H^{3/5} E^{2/5} I C_0^{-1/2},$$

де H — твердість, E — модуль Юнга, розрахований для композита $B_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ за правилом суміші ($E_{B_4C} = 460$ ГПа [1], $E_{(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2} = 500$ ГПа [20]), l — середня довжина діагоналі інденування, S_0 — середня довжина тріщин. Для кожного зразка було зроблено по тридцять мірянь для одержання середньої твердості та довжини тріщин.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Фазовий склад

На рисунку 1 представлено дифрактограми зразків спрямовано закристалізованого евтектичного $B_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ -стопу, які були виготовлені за різних швидкостей вирощування. Дослідження показали наявність піків, що відповідають гексагональній кристалічній структурі MeB_2 типу AlB_2 , а також слабких піків B_4C (104) і (003). Незважаючи на те, що об'ємний вміст B_4C становить 77% у синтезованих композитах, дифракційні піки B_4C мають низьку інтенсивність через низький рентгенівський розсіювальний фактор атомів Бору та Карбону в порівнянні з диборидами перехідних металів, що корелює із даними роботи [21].

Встановлено, що на одержаних дифрактограмах найбільша інтенсивність переважно спостерігається для піків з кристалграфічною орієнтацією (100) для високоентропійного дибориду $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ та (104) для карбіду Бору.

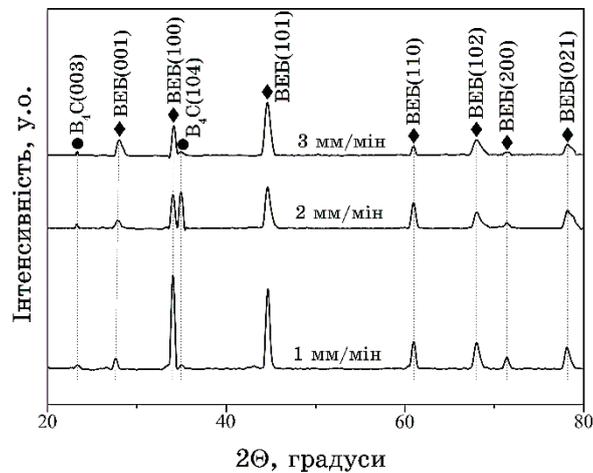


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків спрямовано закристалізованого евтектичного стопу $B_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$, одержаних за різних швидкостей вирощування.¹

Це вказує на переважну кристалографічну орієнтацію цих фаз в одержаних композитах $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ (рис. 2). Така поведінка також може бути підтверджена використанням спрямовано закристалізованого зародку з евтектики V_4C/TiB_2 з

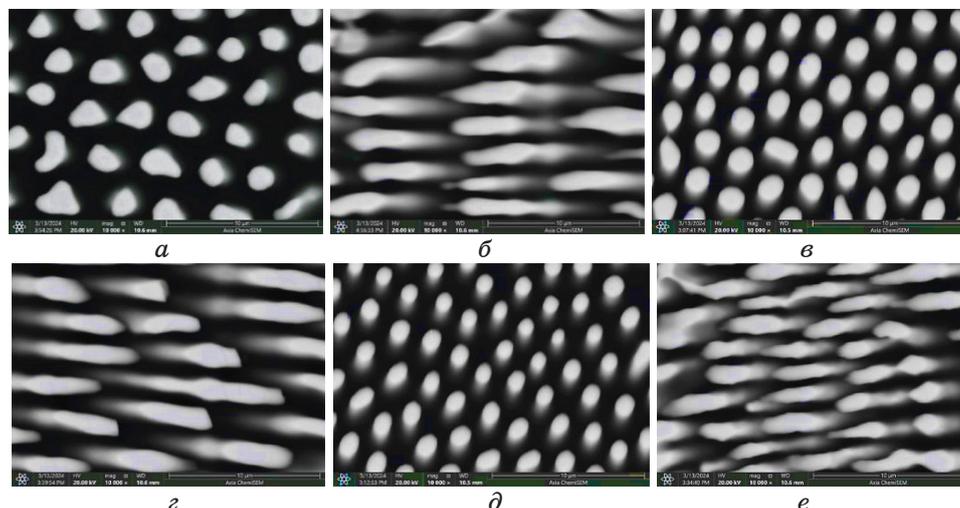


Рис. 2. Мікроструктура у поперечному (а, в, д) та поздовжньому (б, г, е) перерізах до напрямку вирощування зразків спрямовано закристалізованого евтектичного ступу $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$, одержаних за різних швидкостей вирощування: а, б — 1 мм/хв.; в, г — 2 мм/хв.; д, е — 3 мм/хв.²

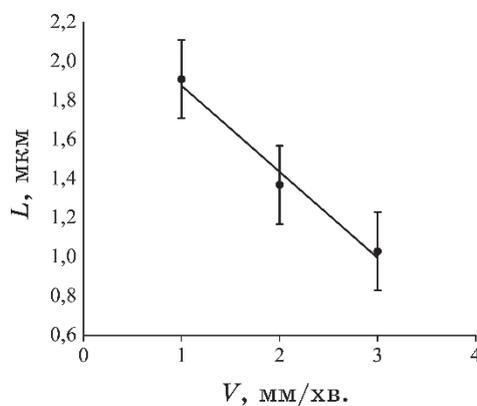


Рис. 3. Залежність поперечного розміру стрижнів високоентропійного бориду $(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ для зразків спрямовано закристалізованого евтектичного ступу $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ від швидкості вирощування.³

визначеною кристалографічною орієнтацією $(104)\text{B}_4\text{C} \parallel (100)\text{TiB}_2$.

3.2. Мікроструктура

На рисунку 2 показано мікроструктуру одержаних спрямовано армованих композитів $\text{B}_4\text{C}/(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$, вирощених за різних швидкостей вирощування. Вона представляє собою матрицю з карбіду Бору (темна фаза), спрямовано армовану стрижневими включеннями високоентропійного дибориду $(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$ (світла фаза).

Встановлено, що зі збільшенням швидкості вирощування композита від 1 до 3 мм/хв поперечний розмір армувальної фази зменшується (рис. 2 і 3). Відомо, що за допомогою спрямованої кристалізації можна контролювати розмір фазових складових евтектичних стопів, регулюючи швидкість вирощування [3]. Зі збільшенням швидкості кристалізації час для дифузії біля роздільної межі твердої та рідкої фаз зменшується. Це, в свою чергу, приводить до зменшення середнього поперечного розміру армувальної фази в евтектичних стопах (рис. 3).

3.3. Хемічний склад

Дослідження хемічного складу методом мікрорентгеноспектральної аналізи показали, що хемічні елементи, які входять до складу одержаного композита, достатньо рівномірно розподілені по площині зразка (рис. 4). На рисунку показано карти розподілу елементів: Бору (B), Карбону (C), Ванадію (V), Танталу (Ta), Хрому (Cr), Молібдену (Mo) і Вольфраму (W) в композиті $\text{B}_4\text{C}/(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$. Встановлено, що Бор і Карбон в основному концентруються в матриці B_4C , а перехідні метали (V, Ta, Cr, Mo і W) в основному розташовані в області армувальної фази $(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$, що, в свою чергу, підтверджує утворення саме високоентропійного дибориду.

3.4. Мікромеханічні властивості

Дослідження мікромеханічних властивостей одержаних композитів $\text{B}_4\text{C}/(\text{V}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{B}_2$ показали, що інтегральна мікротвердість за Віккерсом (H_μ) і тріщиностійкість (K_{1C}) (рис. 5) збільшуються з підвищенням швидкості вирощування від 25,26 до $32,48 \pm 0,5$ ГПа і від 3,64 до $5,84 \pm 0,8$ МПа·м^{1/2} відповідно за навантаження на індентор у 9,8 Н кг, що перевищує значення, одержані для евтектичних стопів, армованих індивідуальними диборидами [16]. Таку поведінку можна пояснити зменшенням розмі-

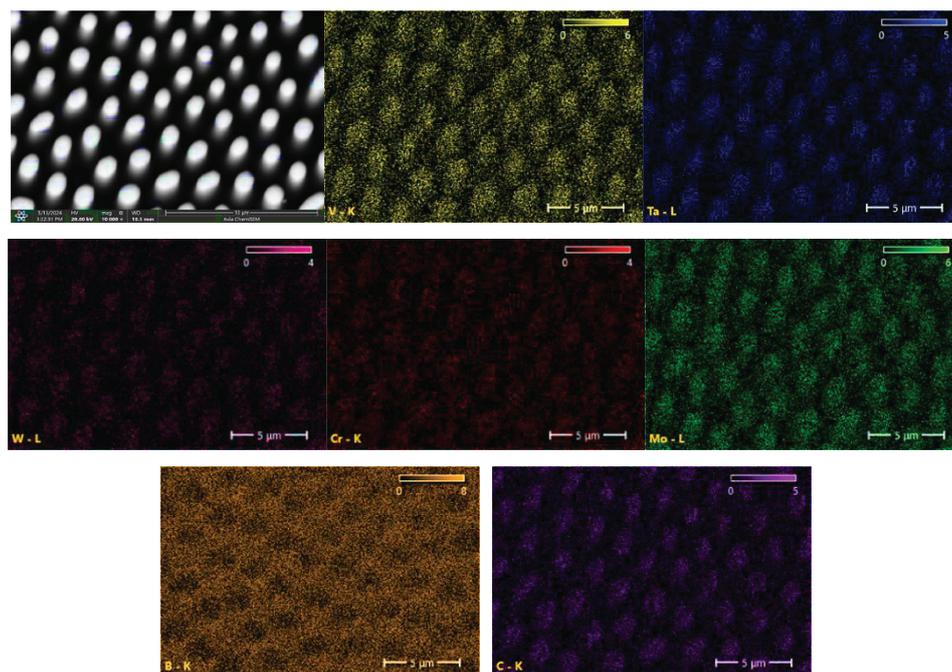


Рис. 4. Розподіл хемічних елементів у мікроструктурі спрямовано закристалізованого евтектичного ступу $B_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$.⁴

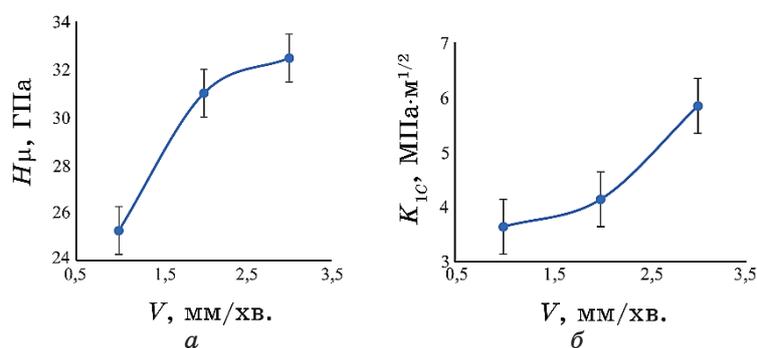


Рис. 5. Залежність інтегральної мікротвердості (а) і тріщиностійкості (б) спрямовано закристалізованого евтектичного ступу $B_4C/(Ti_{0,2}Zr_{0,2} \times Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ від швидкості вирощування.⁵

рів структурних складових з підвищенням швидкості вирощування (рис. 3).

Залежність величини інтегральної мікротвердості за Віккерсом можна пояснити ефектом Голла–Петча, оскільки зменшення

розмірів структурних складових приводить до збільшення їхньої кількості за однакового вмісту армувальної фази, що, як наслідок, веде до збільшення кількості міжфазних меж, які виступають в ролі бар'єрів для проходження пластичної деформації та руйнування. З іншого боку, менший поперечний розмір структурних складових сприяє зменшенню величини критичних розмірів дефектів, які в них виникають, що відповідно до критерію руйнування за Гріффітом, підвищує значення руйнівального напруження в матеріалі, тобто сприяє підвищенню його міцності та тріщиностійкості. Таким чином, інтегральна мікротвердість за Віккерсом і тріщиностійкість (K_{1C}) зростають зі зменшенням розмірів структурних складових у спрямовано закристалізованому евтектичному стопі $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ (рис. 3, 5).

На рисунку 6 показано типовий відбиток індентора Віккера після індентування на поздовжньому перерізі одержаного композита $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$, вирощеного зі швидкістю у 2 мм/хв.

Встановлено, що тріщини, які паралельні до фази $(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$, як правило, схильні відхилитися від прямого поширення з наступним затуханням. Тріщини в перпендикулярному напрямку добре визначені та в основному поширюються через матричну фазу V_4C з деякими відхиленнями і перекриттям («мостикуванням») фазою $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$. Відомо, що відхилення та «мостикування» тріщин — це найбільш поширені механізми зміцнення у спрямовано закристалізованих керамічних евтектиках [4, 7, 15, 22, 23]. Такі механізми реалізуються завдяки наявності залишкових термічних напружень у фазових складових композитів, які виникають в результаті різниці коефіцієнтів термічного розширення фаз. Як наслі-

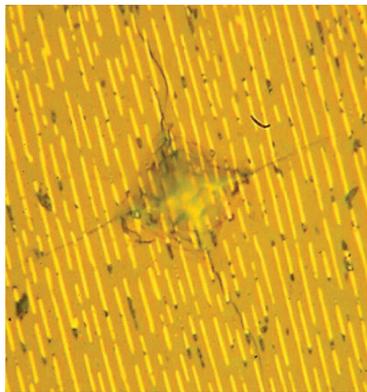


Рис. 6. Відбиток індентора Віккера після індентування на поздовжньому перерізі одержаного композита $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$.⁶

док, тріщиностійкість одержаного $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ композита в даному дослідженні була підвищена за рахунок залишкових напружень, які виникли через різницю коефіцієнтів термічного розширення у V_4C ($6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) [22] і $(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ ($8,55 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) [24]. Через менший коефіцієнт термічного розширення матриця V_4C перебуває в стисненому стані, що сприяє реалізації механізмів відхилення та «мостикування» тріщин [25].

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, в результаті виконання роботи методом безтигльового зонного топлення був успішно синтезований спрямовано закристалізований евтектичний $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$ композит. Мікроструктура одержаних композитів представляє собою матрицю з карбиду Бору, спрямовано армовану високоентропійним диборидом $V_4C/(V_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B_2$. Зі збільшенням швидкості вирощування від 1 до 3 мм/хв у композиті поперечний розмір армувальної фази зменшується. Фазова і хемічна аналізи повністю підтверджують результати мікроструктурних досліджень.

Тріщиностійкість і інтегральна мікротвердість одержаного композита досягають $5,84 \pm 0,8$ МПа·м^{0,5} і $32,48 \pm 0,5$ ГПа відповідно, що перевищують значення, одержані для евтектичних стопів, армованих індивідуальними диборидами.

Одержані результати вказують на високу перспективність подальшої розробки стопів за участю високоентропійної кераміки для застосування в екстремальних умовах.

ПОДЯКИ

Роботу виконано за підтримки проєкту №0122U001556, що фінансується Міністерством освіти і науки України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. F. Thevenot, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6**: 205 (1990); [http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90048-K](http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K)
2. A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, and T. S. R. C. Murthy, *Int. Mater. Rev.*, **55**: 4 (2010); <https://doi.org/10.1179/095066009X12506721665211>
3. R. L. Ashbrook, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**: 428 (1977); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.028>
4. Wei-Ting Chen, Ryan M. White, Takashi Goto, and Elizabeth C. Dickey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**: 1837 (2016); <https://doi.org/10.1111/jace.14287>
5. Y. Zhong, W. Xiang, L. He, J. Li, J. Hao, and Z. Tian, *J. Eur. Ceram. Soc.*,

- 41: 7119 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.049>
6. D. Demirskyi and O. Vasylykiv, *Materials Science and Engineering*, **697**: 71 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.093>
 7. M. Upatov, J. Vleugels, Y. Koval, V. Bolbut, and I. Bogomol, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**: 1189 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.049>
 8. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, and S. Jiang, *Sci. Rep.*, **6**: 37946 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep37946>
 9. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, and M. C. Gao, *Prog. Mater. Sci.*, **61**: 1 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
 10. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014); <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
 11. J. Gild, K. Kaufmann, K. Vecchio, and J. Luo, *Scr. Mater.*, **170**: 106 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.039>
 12. M. Qin, J. Gild, C. Hu, H. Wang, and M. S. B. Hoque, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**: 5037 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.040>
 13. E. R. Ferkhatly, A. V. Kovalska, and Y. I. Bogomol, *J. Superhard Mater.*, **44**: 111 (2022); <https://doi.org/10.3103/S1063457622020046>
 14. L. Feng, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**: 3815 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.065>
 15. Iurii Bogomol and, Petro Loboda, *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments* (Eds. J. Low and Y. Sakka) (IGI Global: 2013), p. 303; <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010>
 16. Iurii Bogomol, Elmira Ferkhatly, Serhii Ponomarchuk, Yaroslav Zaulychnyi, Myroslav Karpets, and Ievgen Solodkyi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **44**: 51 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.028>
 17. Suzana Filipovic, Nina Obradovic, Greg E. Hilmas, William G. Fahrenholtz, Donald W. Brenner, Jon-Paul Maria, Douglas E. Wolfe, Eva Zurek, Xiomara Campilongo, and Stefano Curtarolo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1** (2024); <https://doi.org/10.1111/jace.19795>
 18. Yan Zhang, Shi-Kuan Sun, Wei-Ming Guo, Wei Zhang, Liang Xu, Jin-Hao Yuan, Di-Kai Guan, Da-Wei Wang, Yang You, and Hua-Tay Lin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**: 1015 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.071>
 19. K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**: 13 (1982); <https://doi.org/10.1007/BF00724706>
 20. G. Yao, W.-Y. Wang, P.-X. Li, Ren Ke, J.-Q. Lu, X.-Y. Gao, D.-Y. Lin, Jun Wang, Y.-G. Wang, H.-F. Song, Z.-K. Liu, and J.-Sh. Li, *Rare Met.*, **42**: 614 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02152-5>
 21. D. Wang, K. Xu, Q. Li, X. Ding, and S. Ran, *JOM*, **74**: 4129 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05377-y>
 22. L. Xu, K. Huang, W. Guo, Y. Liu, and Y. You, *Ceramics International*, **49**: 19556 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.047>
 23. P. B. Oliete, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera, and J. LLorca, *Adv. Mater.*, **19**: 2313 (2007); <https://doi.org/10.1002/adma.200602379>
 24. F. Dai, Y. Sun, B. Wen, H. Xiang, and Y. Zhou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **72**: 8 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.014>
 25. W. S. Rubink, V. Ageh, H. Lide, N. A. Ley, M. L. Young, D. T. Casem, E. J. Faierson, and T. W. Scharf, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **41**: 3321 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.044>

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

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

¹**Fig. 1.** X-ray diffractograms of the directionally solidified eutectic $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ alloy obtained at different growth rates.

²**Fig. 2.** Microstructure in the transversal (a, ϵ, δ) and longitudinal (σ, ζ, e) cross-sections to the growth direction of the directionally solidified eutectic $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ alloy obtained at different growth rates: a, σ —1 mm/min.; ϵ, ζ —2 mm/min.; δ, e —3 mm/min.

³**Fig. 3.** Dependence of the transversal size of rods of high-entropy $(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ boride of the directionally solidified eutectic $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ alloy on the growth rate.

⁴**Fig. 4.** Distribution of chemical elements in the microstructure of the directionally solidified eutectic $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ alloy.

⁵**Fig. 5.** Dependence of integral microhardness (a) and fracture toughness (σ) of the directionally solidified eutectic $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ alloy on growth rate.

⁶**Fig. 6.** The Vickers indentation trace on longitudinal cross section of the obtained $B_4C/(V_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ composite.

PACS numbers: 52.80.Mg, 78.30.Na, 78.40.Ri, 81.05.ub, 81.05.ue, 81.07.De, 81.16.Be

Physicochemical Processes of Electroarc Synthesis of Carbon Nanomaterials

Ol. D. Zolotareno^{1,2}, An. D. Zolotareno^{1,2}, N. Y. Akhanova^{3,4},
N. A. Shvachko^{2,5}, M. Ualkhanova⁴, E. P. Rudakova^{1,2}, D. V. Shchur^{2,6},
Yu. I. Zhirko⁶, M. T. Gabdullin³, T. V. Myronenko², M. V. Chymbai^{1,2},
A. D. Zolotareno², I. V. Zagorulko⁷, and Yu. O. Tarasenko¹

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

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

³*Kazakhstan–British Technical University,
59, Tole bi Str.,
KZ-050000 Almaty, Kazakhstan*

⁴*National Nanotechnology Open Laboratory (NNOL),
al-Farabi Kazakh National University,
71, al-Farabi Ave.,
KZ-050040 Almaty, Kazakhstan*

⁵*Kyiv National University of Construction and Architecture,
31, Povitroflots'kyi Ave.,
UA-03037 Kyiv, Ukraine*

⁶*The Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,
58, Petropavlivska Str.,
UA-40000 Sumy, Ukraine*

⁷*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

The paper proposes an explanation of the physicochemical processes occurring during the electric-arc plasma-chemical synthesis of carbon nanomaterials. A diagram of the action of forces on charged particles and a diagram of forces acting on the motion of ions in an arc in the presence of a magnetic field for the plasma-chemical synthesis of carbon nanomaterials are presented and considered. The levels of organization of matter in an arc discharge during the formation of carbon vapour with an increase in temperature are considered. A comparative characterization and a con-

ditional scheme for the formation of various carbon nanostructures during plasma-chemical synthesis are proposed. The sequence of carbon transformations during the formation of carbon nanomaterials and the conditional levels of organization of matter with the types of processes occurring on each of them during structure formation, as the classification of carbon structures by size levels under conditions of temperature decrease from plasma temperature to room one are established. Carbon nanomaterials are synthesized by the plasma-chemical method, and the analysis of the obtained and processed carbon nanostructures is carried out by the following methods: scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectral analysis, UV–VIS spectroscopy, spectrophotometric analysis. The presence of fullerenes in the products of plasma-chemical synthesis is established, and fullerenes are extracted from the synthesized wall soot.

В даній роботі запропоновано пояснення фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час електродугової плазмохімічної синтези вуглецевих наноматеріалів. Наведено та розглянуто схему дії сил на заряджені частинки та схему дії сил на рух йонів у дузі за наявності магнетного поля плазмохімічної синтези вуглецевих наноматеріалів. Розглянуто рівні організації матерії у дуговому розряді під час утворення Карбонової пари з підвищенням температури. Наведено схему розташування зон робочого простору реактора від осі дуги (за тиску > 20 ГПа й температури $> 12\ 000^\circ\text{C}$) до стінки реактора (за температури $> 600^\circ\text{C}$). Запропоновано порівняльну характеристикацію й умовну схему утворення різних вуглецевих наноструктур під час плазмохімічної синтези. Встановлено послідовність перетворень вуглецю під час формування вуглецевих наноматеріалів та умовні рівні організації матерії за типами процесів, які відбуваються на кожному з них під час структуроутворення, класифікацію вуглецевих структур за розмірними рівнями в умовах пониження температури від плазмової до кімнатної. Також синтезовано вуглецеві наноматеріали плазмохімічним методом і проведено аналізу одержаних й оброблених вуглецевих наноструктур методами: сканувальної електронної мікроскопії, просвітлювальної електронної мікроскопії, спектральної аналізи комбінаційного розсіяння світла, спектроскопії в оптичному (видимому) діапазоні довжин хвиль із прилеглим до нього ультрафіолетовим діапазоном, спектрофотометричної аналізи. Було встановлено присутність фуллеренів у продуктах плазмохімічної синтези, а також проведено екстракцію фуллеренів із синтезованої пристінної сажі.

Key words: carbon nanomaterials, fullerenes, fullerites, endofullerenes, carbon nanotubes, synthesis, self-organization, plasma, electric arc.

Ключові слова: вуглецеві наноматеріали, фуллерени, фуллерити, ендофуллерени, вуглецеві нанотрубки, синтез, самоорганізація, плазма, електрична дуга.

(Received 14 July, 2023; in revised form, 27 July, 2023)

1. INTRODUCTION

To date, it is very important to understand the physicochemical processes of the synthesis of carbon nanomaterials (CNM), in order to be able to predict the formation of their modifications and create new structures and nanomaterials.

At this level of development of science, a wide range of methods for the synthesis of carbon nanostructures (CNS) is known (laser, detonation, pyrolysis, plasma-chemical in a gaseous medium, and plasma-chemical in a liquid medium) [1–10]. Equipment for the synthesis of CNS can have its own modifications that allow synthesis with the maximum yield of the product of any particular CNS, or allows you to create their modifications. CNM are divided into soluble and insoluble CNS in hydrocarbon solvents. Soluble CNS include fullerenes [11–15], endofullerenes [16–18], exofullerenes, and fullerenes [19, 20]. Insoluble CNS include nanotubes, nanofibers, graphenes, and graphene packets [21–25].

Due to such a large number of methods for the synthesis of CNM and a wide range of types of CNS, it has been possible to use them as fillers and reinforcing materials in the automotive and aircraft industries, as well as in 3D-printing technologies to increase the tribological characteristics of materials [26–29]. Particular attention is paid to CNM in hydrogen energy, where the developed surface of CNS is used to create new fuel cells on their basis, and soluble CNM are considered as future hydrogen adsorbers [30–36], which can compete with already known sorbents [37–62].

That is why it is important to understand the processes of CNM synthesis in order to increase the range of use of CNS and for the more intensive development of nanotechnology today.

2. PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS EQUIPMENT FOR CARBON NANOMATERIALS

The plasma chemical discharge is based on the action of an electric arc that occurs between graphite electrodes in an inert atmosphere (helium or argon). The installation was developed by Krätshmer *et al.* [63] specifically for the synthesis of fullerenes. After modernization (increasing the working temperature of the plasma formed between two graphite rods), the method allows not only for the production of fullerenes, but also other carbon nanomaterials (CNM). This was first seriously considered when obtaining and investigating fullerene-like materials.

In our work, plasma chemical vacuum equipment (Fig. 1) was used for the synthesis CNM.

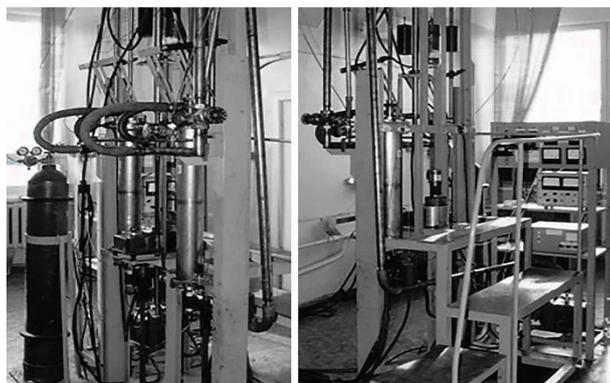


Fig. 1. Plasma-chemical vacuum equipment for the synthesis of carbon nanostructures.

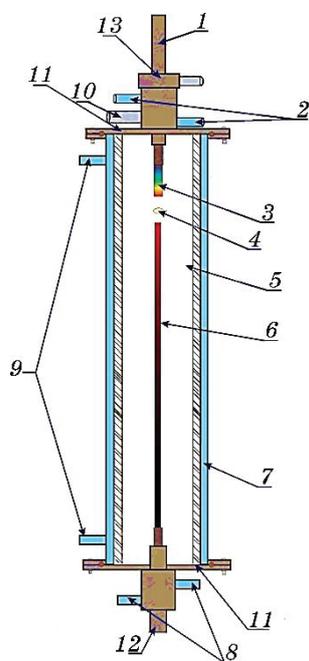


Fig. 2. The reactor of the equipment for the synthesis of nanostructured carbon samples. 1—cathode; 2—cathode coolers; 3—a movable current-carrying non-consumable graphite rod; 4—plasma zone; 5—helium atmosphere; 6—working graphite rod; 7—thermostatic device; 8—anode cooling; 9—reactor cooler; 10—device for effective pumping of the reactor to a deep vacuum; 11—reactor sealing flanges; 12—anode; 13—replaceable catalytic sleeves.

Experiments to obtain working samples of CNS were conducted in a reactor (Fig. 2) with an internal diameter of 150 mm, which has a water-cooled jacket and flanges with circular rubber seals. The jacket temperature is 25–30°C, and the inner wall of the reactor has a temperature of 500–600°C.

Teflon insulators for current leads are attached to the flanges (cathode 1 and anode 6, respectively). A graphite rod is fixed on the cathode using a copper clamp, which does not wear out, while a high-quality graphite rod (FPG-7 grade) measuring 800 mm is fixed on the anode, which wears out during the experiment. The cathode is connected (through a ceramic insulator) to a movable polished stainless-steel stem that slides in Wilson seals and transmits translational motion from a non-consumable cathode to a stepper motor. A scale is applied to the stem to measure electrode consumption rates and prevent the melting of stems and clamps. Graphite washers are placed between copper holders and graphite rods.

The reactor has a device for pumping the reactor to medium vacuum (MV) from 10^2 to 10^{-1} Pa and filling the internal space with inert gases, as well as pressure control, which fully ensures the maintenance of a stable vacuum in the reactor.

Graphite was evaporated in a vacuum under a helium pressure of 0.02–0.09 MPa and a voltage on the electrodes of 22–30 V and a current of 250–300 A.

3. PHYSICOCHEMICAL PROCESSES OF PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS

The thermodynamic stability region of gaseous carbon lies in the plasma temperature zone ($\cong 8\,000$ K), so, the transition of carbon atoms to an excited state is only possible at temperatures significantly higher than this value. In the interelectrode gap (Fig. 3), conditions arise that allow carbon atoms to be transferred from graphite electrodes to both a free (atomic) and plasma state.

As seen in Fig. 3, the area with the highest temperature in the arc discharge is the cathode ($\cong 12\,000$ K). The surface of the anode is heated less ($\cong 10\,000$ K), but the temperature on its surface reaches values when carbon atomization is already possible. Thus, ‘carbon vapour’ is generated near the surface of both electrodes.

To understand the mechanisms of obtaining carbon nanomaterials in the interelectrode space, it is necessary to consider the processes that occur there. They inevitably affect the process of formation and chemical composition of the products that are formed during the destruction of the anodic carbon precursor.

The distribution of charged particles in different sections of the electric arc is non-uniform: the particles concentration will be high-

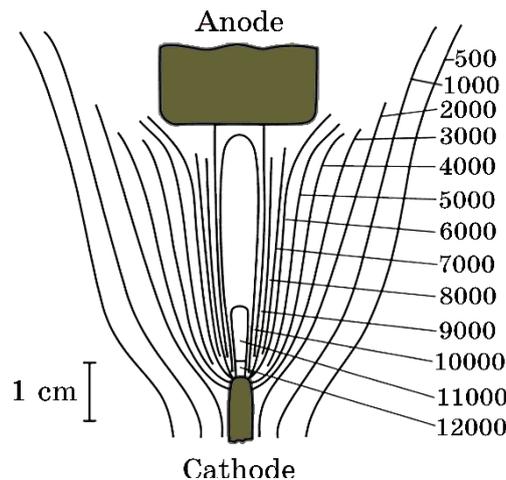


Fig. 3. Distribution of temperature (in [K]) zones along the axis of the electric arc between graphite electrodes at a current of 200 A [64].

est along its axis. At the same time, some electrons and positive ions will move from the arc centre to the periphery along the radius, *i.e.*, perpendicular to the magnetic field (the simultaneous action of magnetic and electric fields). The force F acting on an electric charge in a magnetic field is perpendicular to the velocity and trajectory of motion and will have the greatest impact. Its value depends on the charge (e), average particle velocity (v), magnetic induction (B), and angle between the directions of the magnetic induction and particle velocity, *i.e.*, $F = evB\sin\alpha$. This force (Fig. 4) will be maximal at an angle of $\alpha = 90^\circ$ (then, $F = evB$), and smallest at $\alpha = 0$ (in this case, particles move only under the influence of the electric field). The direction of the force depends on the magnetic field formed by the electrodes.

Hence, particles in the arc column under the influence of a magnetic field will rotate around the axis of the arc.

The rotations of ions and electrons occur (in accordance with their opposite charges) in opposite directions; they can also capture neutral particles that are in the arc column.

As the distance from the axis of the electric arc increases, the temperature and concentration of ions, as well as the speed of gas particle rotation, decrease. The rotational movement of gas particles in the arc column, caused by the magnetic field action, further reduces the diffusion rate and 'pulls' the ionized hot gas towards the axis of the plasma column. Because of the mutual influence of these factors, charged particles will move in spirals that narrow (Fig. 5).

The centripetal force that arises when particles rotate in a circle

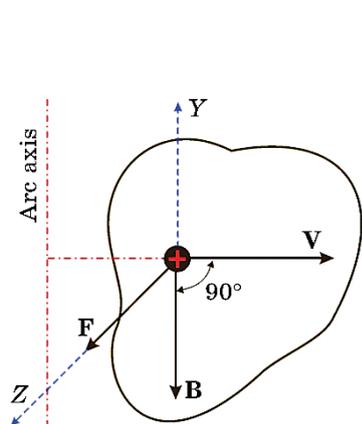


Fig. 4. Scheme of the forces' action on charged particles in a magnetic field.

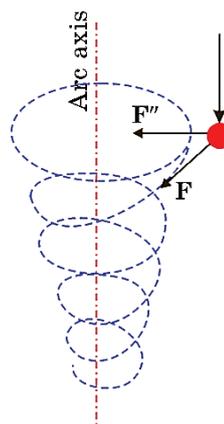


Fig. 5. Scheme of the forces' action on the ions' movement within the arc in the presence of a longitudinal magnetic field.

also contributes to the increase in gas concentration gradient near the axis of the electric arc.

The influence of electric and magnetic fields on the resulting carbon particles is crucial in the formation of carbon nanostructures. The interelectrode arc can be considered as a conductor of electric current with its own magnetic field, and the force lines of the arc cord form closed circles.

It is known that the passage of electric current in metals is due to the movement of electrons, which react to the influence of positively charged ions fixed in the crystal lattice. Unlike the metal matrix, cations in the arc column, like electrons, move, forming their own magnetic field.

In the plasma that arises between graphite electrodes, there are two opposing streams of charged particles (electrons and ions with a positive charge); the latter consist of carbon cations, carbon clusters, and graphene fragments.

The speed of movement of positively charged particles depends on the action of the electromagnetic field created between the electrodes.

The opposing movement of oppositely charged particles promotes their collision, and the energy of interaction depends on their momentum. This can lead to the destruction of existing structures, as well as ionization of atoms.

The considered processes are consistent with the provisions of the kinetic theory of electromagnetic processes by Yu. L. Klimontovich [65] and the results of other studies [66–85].

3.1. Physicochemical Processes at the Anode

During the transition of carbon from a solid state to a gaseous state, its volume increases significantly. It should be taken into account that when such a volume is heated from 300 K to 12 000 K, the pressure increases $\cong 40$ times. Thus, it can be concluded that during the arc evaporation of graphite, local pressures in the microvolumes of the arc discharge can exceed 20 GPa, *i.e.*, the formation of nuclei of carbon structures during an arc discharge occurs under conditions of high pressure.

3.2. Organization of Matter in Plasma Chemical Synthesis with the Formation of Carbon Vapour

According to our research [1–25] and the works of other scientists [63, 64, 66–69, 73, 80, 85], we propose an illustrative scheme of one of the variants of the carbon vapour formation process (Fig. 6) with an increase in temperature (from room one to 12 000 K).

The entire process can be divided into five main energy stages. In the first stage (stage I), compact graphite is under normal conditions, where graphene sheets are bound together by Van der Waals forces. Upon heating the graphite above 4 500 K (stage II), one-, two-, and three-layered fragments of graphene sheets begin to separate from its surface under the influence of the arc discharge.

At the next stage (III), the increase in temperature and collision of graphene sheets with the electron stream leads to their destruction into cyclic and chain fragments, where atoms are bounded by covalent bonds. Further temperature increase (stage IV) and collision of cyclic and chain formations with the electron stream leads to the formation of multiatomic particles. In the final stage (V),

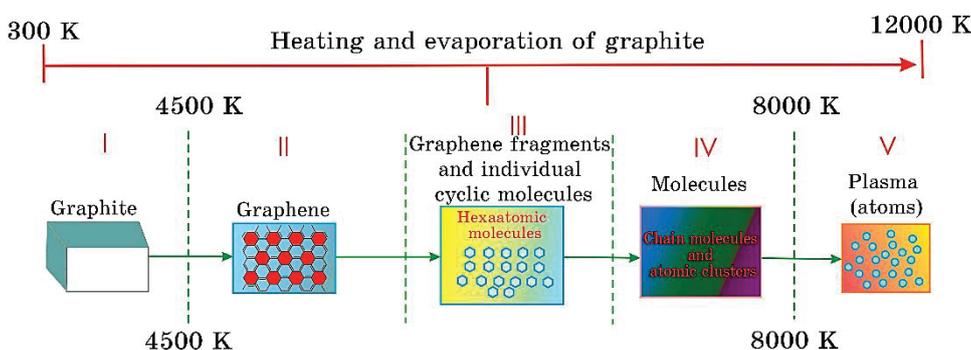


Fig. 6. Levels of organization of matter in an arc discharge during the formation of carbon vapour with an increase in temperature.

there is plasma interaction between cations, electrons, and other charged particles. These transformations occur sequentially between graphite electrodes in the plasma of an arc discharge.

3.3. Processes Occurring in the Gas Phase and on the Reactor Walls during Plasma Chemical Synthesis

Next, we focus on the processes, which occur in the internal electrode space, as well as on the reactor wall.

3.3.1. Schematic Model of Reactor Space Zones

As the distance from the axis of the arc discharge increases (Fig. 7), working parameters (temperature, pressure) of the environment and reactant composition [66–69, 80, 85] change radially. Additionally, substance concentration in different cross-sections of the electric arc will be uneven. Electrons are displaced towards the axis of the arc, and a greater number of positively charged particles are trapped in the magnetic field.

The temperature of the central part of the arc significantly decreases (by radius) towards the periphery. Neutral particles move

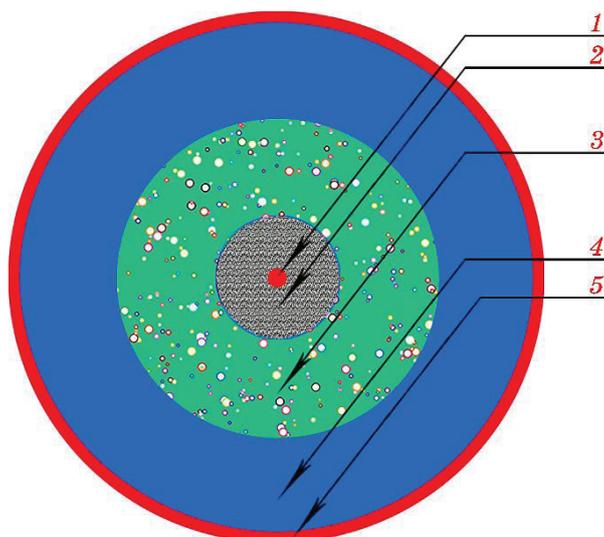


Fig. 7. Diagram of the location of the zones of the working space of the reactor. Zone '1'—arc axis ($P > 20$ GPa, $T > 12\,000^\circ\text{C}$); zone '2' ($P \cong 0.5\text{--}0.6$ MPa, $T \cong 4\,000\text{--}13\,000^\circ\text{C}$); zone '3' ($P \approx 0.1\text{--}0.2$ MPa, $T \cong 200\text{--}300^\circ\text{C}$); zone '4' ($P \approx 0.09$ MPa, $T > 600^\circ\text{C}$); zone '5'—reactor wall ($T > 600^\circ\text{C}$).

away from the axis of the arc due to temperature and pressure gradients, entering the reactor ash filled with helium and forming ring-shaped clusters, which can be considered as coaxially arranged reaction zones [86].

In zone 1, due to high temperature, the precursor graphite undergoes destruction. The transition of carbon from a solid state to a gaseous state and high temperature contribute to the emergence of a sufficiently high pressure in the mixture, which leads to the formation of compounds that participate in the formation of various nanostructures. Zone 2 has lower pressure due to the condensation of gaseous carbon (carbon atoms, chain formations, cyclic molecules, as well as fullerene and graphene as microstructure nuclei). Zone 3 is the coldest. The temperature of zone 4 rises again to $\cong 600^\circ\text{C}$ due to radiative heating and bombardment of the reactor wall by electrons. Thus, zone 4 has conditions favourable for pyrolytic processes and plays a significant role as a catalyst in this zone (see Fig. 2).

The formed particles that reach the reactor wall are made up of carbon atoms generated in zone 1. Then, under the influence of temperature gradients (up to 12 000 K) and pressure (> 20 GPa), they enter to zone 4, where conditions sufficient for pyrolysis processes are achieved, and the presence of a metal phase in the reactor wall (zone 5) or a variable sleeve (Fig. 2) can catalyse structural transformation processes. The distance from the centre to the wall of the reactor shell (zone 5) plays a special role in the synthesis of carbon nanoparticles.

3.3.2. Formation of Carbon Nanomaterials during Plasma Chemical Synthesis

As mentioned above, charged carbon particles are held by an electromagnetic field [65, 67–69] and cannot practically escape into the interelectrode space in large quantities. Therefore, in transformations, which occur in the gas phase (outside the arc zone and on the walls of the reactor), their insignificant leakage can be disregarded, focusing only on the behaviour of neutral particles.

The ratio of the number of neutral and charged particles generated during graphite evaporation depends on the conditions of the process. Based on the results of studies of the composition and morphology of products formed on the reactor walls, a conditional scheme can be compiled (Fig. 8) [4].

Some amount of carbon vapour, consisting of neutral particles of the plasma flow, under experimental conditions, moves under the influence of the T and P gradients and leaves the interelectrode space at a speed of over 20–25 m/s, reaching the reactor wall in

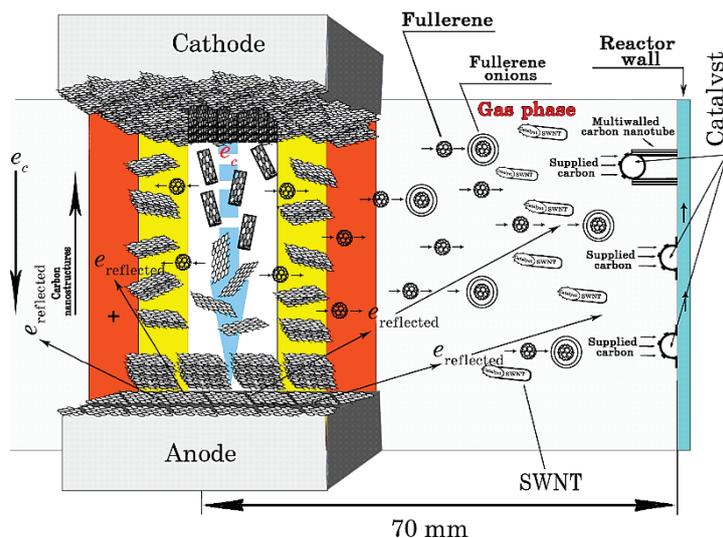


Fig. 8. Conventional scheme of the formation of various carbon nanostructures (CNS) during the arc process: SWCNT—single-walled carbon nanotubes (SWCNT); e_c —the flow of electrons moving from the cathode to the anode; $e_{\text{reflected}}$ —reflected electrons; carbon nanostructures with a positive charge $[\text{CNS}]^+$; carbon nanotubes (CNT).

$\cong 0.003$ seconds and cooling almost to room temperature. During this time, a series of processes occur, the duration of which varies within nanoseconds, and the resulting product (wall soot) is located on the reactor walls.

As the distance from the axis of the electric arc increases, the temperature and concentration of particles, carbon atoms, and radicals decrease, while their geometric dimensions increase. The diffusion rate and number of collisions with other particles per unit time also decrease. As a result, different structures can form in the gas phase. If fullerenes are formed, they can transform into onions, and in the presence of a catalyst, into nanotubes or other structures.

Experimental studies [1–25, 4, 70–72, 74–75, 77, 79, 81, 84, 87, 88, 89, 90] have shown that metals catalyse both the processes of fullerene destruction and synthesis of other graphite-like structures.

During the operation of the electric arc, a lot of energy is released in the form of radiation. This raises the temperature of the inner surface of the reactor to over 600°C . Electromagnetic radiation and electron beams generated by carbon plasma promote the transition of metal atoms from the surface layers of the metal cartridge case to the gas phase, which affects the formation of new carbon nanomaterials.

4. FEATURES OF THE FORMATION OF CARBON NANOMATERIALS

Previous studies [1–25] and our experiments [4, 87, 70–72, 77, 79, 81, 84] indicate that the duration of the carbon nanoparticle synthesis process (especially the time that the reactants spend in the reaction zone) varies, although the morphology of the nuclei formed at early stages may be identical. For example, the residence time of reactants in the reaction zone during pyrolysis is of $\cong 1 \cdot 10^4$ s, while, during arc synthesis in the gas phase, it is of $\cong 3 \cdot 10^{-3}$ s. Moreover, our studies of arc synthesis in liquid environment show that the residence time of reactants in the reaction zone is $< 1 \cdot 10^{-9}$ s. [1, 24, 25, 88, 90–93] (Fig. 9). Thus, the difference in the duration of the process between these synthesis methods is $\cong 13$ orders of magnitude. Therefore, the transition from one method to another and the reduction of interaction time do not significantly affect the morphology of the formed nuclei but mainly affect the yield of products and depend primarily on changes in the geometry of the formed products.

Thus, during the synthesis of carbon nanomaterials by any method, nanoscale objects are first formed, which become nuclei of new structural units. Therefore, special attention should be paid to nanosecond-duration processes that determine the morphology and properties of the final products.

4.1. Transformation of Carbon during the Formation of Carbon Nanomaterials

Based on the results of our studies on the formation processes of

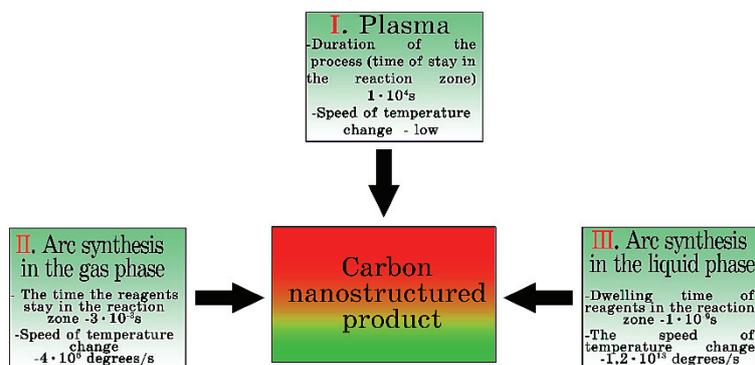


Fig. 9. Comparative characteristics of the processes used in the synthesis of carbon structures.

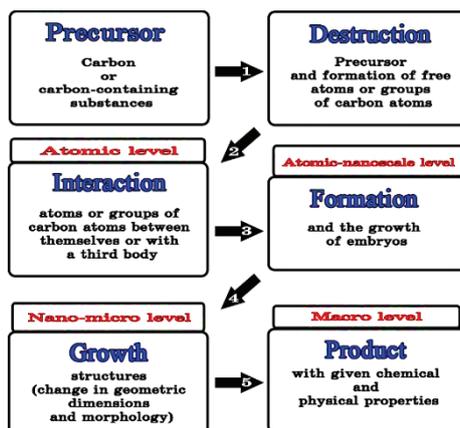


Fig. 10. The sequence of carbon transformations during the formation of carbon nanomaterials.

carbon nanomaterials [1–25, 87, 91, 92, 93], we have determined the technological chain of transformations that the starting carbon-containing reagents undergo (Fig. 10). Thus, for the synthesis of new structures, carbon or carbon-containing precursors are chosen, from which nuclei of a certain structure are formed. Depending on the synthesis conditions, these can be carbon, graphite, diamond, fullerenes, nanotubes, and other allotropic (or polymorphic) modifications of carbon.

The method of synthesis of carbon nanomaterials determines the energetic state of the starting reagents [67, 68, 80, 85], and therefore, the features of the formation and structure of the synthesized materials.

4.2. Classification of Carbon Nanomaterials by Levels of Matter Organization

The duration of the synthesis of carbon nanomaterials determines the change in their geometric dimensions. The physicochemical nature of CNM is determined by the thermodynamics of the nucleation process. Interaction at the atomic level occurs relatively quickly (fraction of nanosecond). To obtain a product with a certain dispersion, namely, a material consisting of particles of certain geometric dimensions and structure, as well as having defined properties, it is necessary to control the interaction time at each level of organization of structure formation.

The nucleus can consist of chains of different lengths and branching, cycles and polyhedra. Its skeleton can be frame-like or a

combination of these structural elements. As the number of atoms in the cluster skeleton increases, the diversity of ways they can be connected grows. At nuclearity above 20, a spherical spatial structure becomes thermodynamically and geometrically most favourable, that is characteristic for fullerene carbon clusters.

Based on an analysis of available information, the conditions and mechanisms of processes, which occur during the synthesis of carbon nanomaterials, have been considered [67, 68, 85]. A classification of carbon structures by dimensional levels has also been carried out, and the types of processes occurring at each level have been considered. The main results of the studies are presented in Fig. 11 (bottom part), from which it follows that the processes that occur during the formation of carbon nanoscale materials have a nanosecond duration, occur at the atomic-molecular level, and can be technologically controlled. Figure 11 (bottom part) shows the classification of carbon structures and the processes of their formation using the 'primary table' of S. P. Gubin.

5. PROCESSES OF FORMATION OF CARBON MOLECULES

As mentioned above, the processes that lead to the formation of carbon vapour and the formation of nanomaterials have nanosecond duration and occur under highly non-equilibrium conditions. The explanation of the facts of nanomaterials synthesis, which lead to the self-organization of the discussed systems into new spatial-temporal structures, is usually considered within the framework of the thermodynamics of non-equilibrium processes [94, 95]. However, creating a sequence of transformation processes that occur during the transformation of matter at all levels of organization of CNS from carbon vapour causes some difficulties.

The synthesis of particles and their transformation into substances at a reduced temperature of the system is fundamentally possible due to changes in their thermodynamic characteristics. Figure 11 (top part) shows the proposed mechanism for the synthesis process of fullerite from carbon vapour at a temperature decrease from plasma to room temperature.

During the cooling of carbon vapour, covalent structures arise. At the first stage, structures are formed, which use *p*-electrons of a carbon atom to form a chemical bond. The bond energy in this chain is the highest (720 kJ/mol).

At the second stage, *s*-covalent structures arise, which have a lower bond energy between molecules, which form high-molecular compounds (711 kJ/mol—energy of graphene molecule destruction, 714 kJ/mol—energy of C₆₀ molecule destruction). The bond between molecules is formed by *s*-electrons in an excited state (675 kJ/mol—

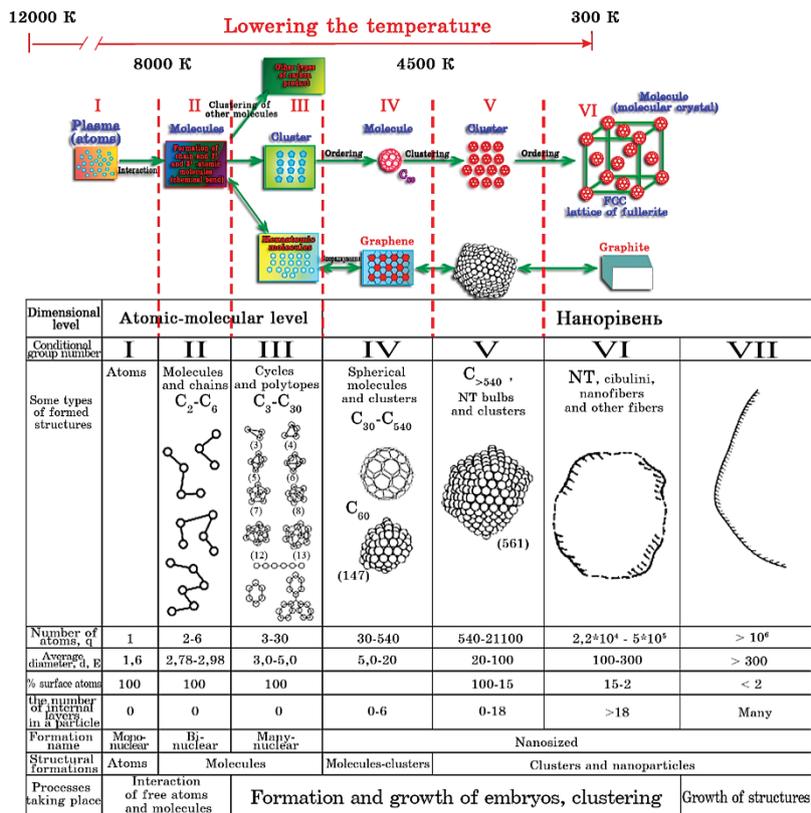


Fig. 11. Conventional levels of the matter organization, the types of processes, which occur in each of them at structure formation, and the classification of carbon structures by dimensional levels under the conditions of a decrease in temperature from plasma to normal.

energy of carbon atom transition to an excited state $2s \rightarrow 2p$ (σ -bond).

Figure 11 (top part) shows the levels of material organization from carbon vapour to the formation of a spherical carbon molecule up to the fullerite lattice with a temperature change from 12 000 K to room temperature.

During clustering and ordering of carbon vapour, Van der Waals structures are formed, which are crystalline substances. The bond in them is formed using s -electrons (π -bond). Taking into account the above, the bond energy varies from 17 kJ/mol (bond energy between graphite layers) to 180 kJ/mol (energy of destruction of the fullerite structure).

The process of forming CNS can be conditionally divided into six main stages: I—plasma interaction of atoms; II—formation of 2-

and 3-atomic particles due to chemical bonding; III—formation of chain and cyclic molecules and their clustering; IV—ordering of five-atom molecules to form a spherical C_{60} structure using covalent bonds; V—clustering of spherical carbon molecule C_{60} . Stage VI is carried out after the extraction of C_{60} molecules from soot and their crystallization from solutions—molecular crystals of fullerite with f.c.c. lattices are formed.

Figure 11 provides information on the structural transformations of carbon at different levels of matter organization, the types of processes that occur at each of them during structure formation, and the classification of carbon structures at different dimensional levels. The proposed scheme makes it possible to trace the transformations that the system of carbon atoms undergoes due to energetically stimulated structural transformations at different levels of matter organization.

6. EXPERIMENTAL DATA OF PRODUCTS OF PLASMOCHEMICAL SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS

There are many methods of analysing synthesized soluble [11–20] and insoluble carbon nanomaterials [21–25, 96].

In a vertical reactor, the anode (consumable electrode) remains stationary, and the cathode (non-consumable electrode) moves along the axis of the reactor. Thus, the conditions of uniform distribution of sediment over the entire inner surface of the reactor walls are met and relatively the same thermodynamic conditions for condensation of synthesis products are achieved (Fig. 2).

Working graphite electrodes doped with catalytic additives evaporate in a helium environment at a pressure of 0.02–0.09 MPa.

On the walls of the reactor, a soot-like sediment is formed [90], which contains soluble (fullerenes and fullerene-like structures) and insoluble nanomaterials (nanocomposites, carbon nanotubes, graphene). The removal of wall soot is carried out by opening the upper and lower reactor flanges (Fig. 2), followed by the displacement of the sediment with a rubber piston from top to bottom. The wall soot is collected in a storage container.

The structures of carbon products were studied using scanning (JSM-T20) and transmission (JEM 100 CXII) electron microscopes (SEM and TEM). The results of electron microscopy indicate that the nanoscale components have different geometric shapes and structures (Figs. 12–16).

The soluble components of wall soot are fullerenes and fullerene-like structures obtained by extraction (Fig. 14).

The results of the analysis of wall soot by Raman spectroscopy

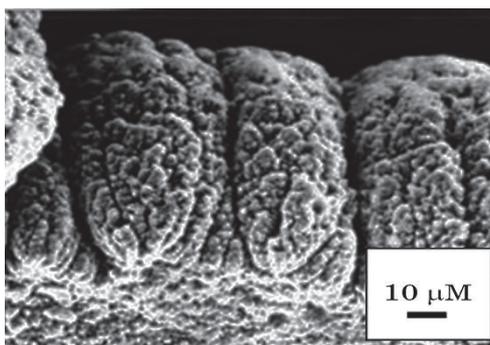


Fig. 12. SEM-image of insoluble nanostructures of wall soot treated with ultrasound in an alcohol environment.



Fig. 13. TEM-image of the morphology of nanosized particles that are a component of wall soot.

are shown in Fig. 15, where the two-peak structure of the *G*-maximum indicates the presence of two types of nanotubes in the samples; the maximum near the frequency of 1570 cm^{-1} is associated with ‘armchair’ type nanotubes (conductor), and the maximum near the frequency of 1590 cm^{-1} is associated with ‘zigzag’ nanotubes (semiconductor).

Quantitative and qualitative analysis of fullerene solutions was carried out by UV–VIS-spectroscopy (Fig. 16), where fullerenes C_{60} and C_{70} were detected in extraction solutions of wall soot, where the peak maxima $\lambda_{\text{max}} = 335.6$ and 407 are characteristic for C_{60} fullerenes and $\lambda_{\text{max}} = 334.6$ and 472.8 are characteristic for C_{70} fullerenes.

7. CONCLUSIONS

Based on literature data and our own experimental studies of

graphite arc vaporization, a model of the processes of carbon product synthesis formation has been proposed. The model is based on the peculiarities of particle behaviour in an electromagnetic field at extremely high pressure and temperature gradients.

One of the main conclusions can be considered the fact that micro- and macroquantities of carbon nanomaterials are formed at the

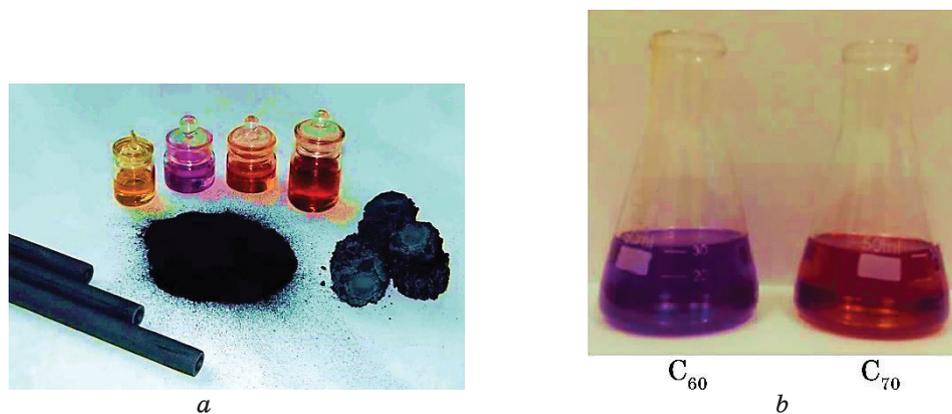


Fig. 14. Soluble component of wall soot. (a) Fullerenes, wall carbon black, graphite and electrodes are an allotropic form of carbon; (b) fullerenes obtained after extraction of wall soot.

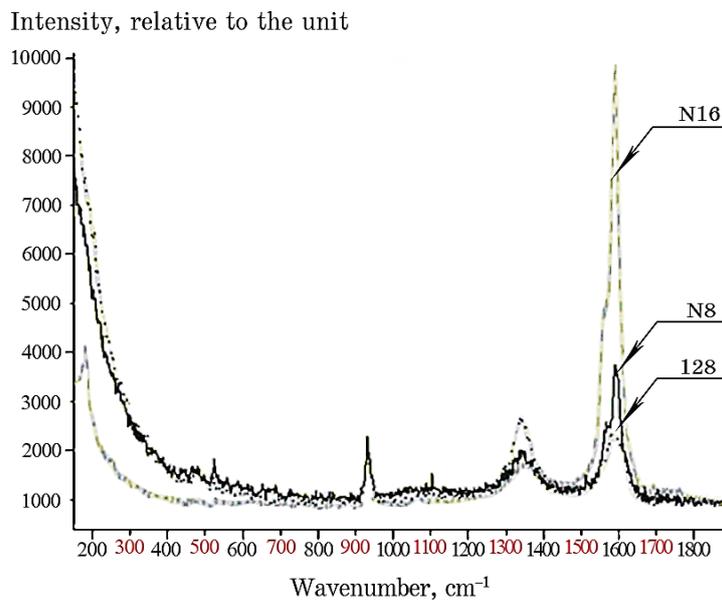


Fig. 15. Raman spectrum of wall soot.

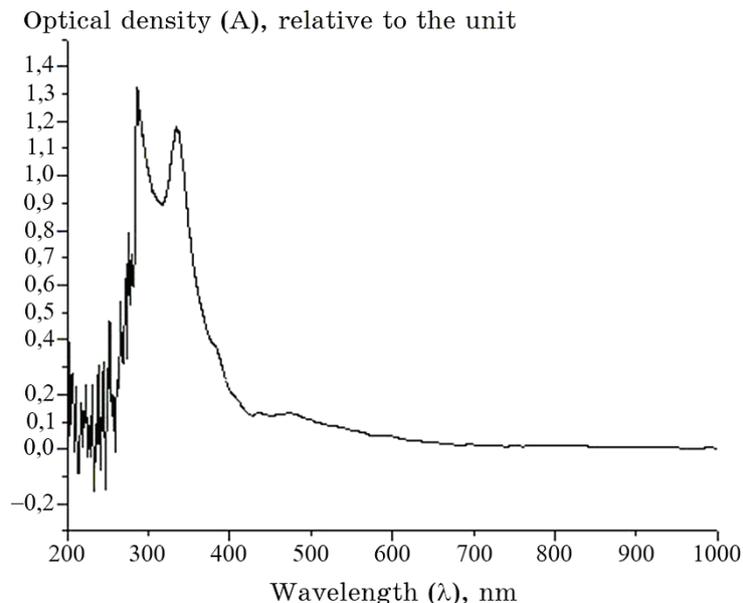


Fig. 16. Optical density UV–VIS spectroscopy. Spectrum of fullerene solution.

stage of nuclei formation, *i.e.*, the nanostructural product consists of nuclei of different structures.

The sequence of transformations, which the initial carbon-containing reagents undergo during the formation of carbon nanostructural modifications, has been justified. A classification of carbon structures and the processes of their formation have been developed. A sequence of levels of material organization has been proposed, which reflects the mechanism of formation of spherical carbon molecules C_{60} from carbon vapour, when the temperature changes from 12 000 K to room temperature. Carbon nanomaterials, including fullerene-like materials, are formed in the vapour phase because of interaction between carbon atoms.

The proposed scheme of carbon structural transformations at different levels of matter organization, types of processes occurring at different dimensional levels allows us to trace the transformations that a system of carbon atoms undergoes due to energetically stimulated structural transformations at different levels of matter organization.

REFERENCES

1. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko,

- and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**: 504 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z>
2. Ol. D. Zolotarenko, M. N. Ualkhanova, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **13**, No. 2: 209 (2022); <https://doi.org/10.15407/hftp13.02.209>
 3. Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotarenko, M. Ualkhanova, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 3: 528 (2022); <https://doi.org/10.15407/ufm.23.03.528>
 4. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, S. Y. Zaginaichenko, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, and Y. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 137; https://doi.org/10.1007/978-94-007-0899-0_11
 5. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejev, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, A. D. Zolotarenko, S. A. Firstov, and V. V. Skorokhod, *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology* (Dordrecht: Springer: 2007), p. 199; [doi:10.1007/978-1-4020-5514-0_25](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0_25)
 6. M. N. Ualkhanova, A. S. Zhakypov, R. R. Nemkayeva, M. B. Aitzhanov, B. Y. Kurbanov, N. Y. Akhanova, Y. Yerlanuly, S. A. Orazbayev, D. Shchur, A. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Energies*, **16**, No. 3: 1450 (2023); <https://doi.org/10.3390/en16031450>
 7. S. Y. Zaginaichenko and Z. A. Matysina, *Carbon*, **41**, No. 7: 1349 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00059-9)
 8. V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, No. 9: 596 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00021-y>
 9. Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, I. V. Zagorulko, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and O. E. Dubrova, *Ukrainian Journal of Physics*, **68**, No. 1: 57 (2023); <https://doi.org/10.15407/ujpe68.1.57>
 10. Ol. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **14**, No. 2: 191 (2023); <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.191>
 11. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, **F2**: 53 (2008); https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_5
 12. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotarenko, and T. N. Veziroglu, *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, **F2**: 85 (2008); https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_7
 13. O. D. Zolotarenko, O. P. Rudakova, M. T. Kartel, H. O. Kaleniuk, A. D. Zolotarenko, D. V. Schur, and Y. O. Tarasenko, *The Mechanism of Forming Carbon Nanostructures by Electric Arc-Method*, **12**, No. 27: 263

- (2020); <https://doi.org/10.15407/Surface.2020.12.263>
14. Ol. D. Zolotareno, O. P. Rudakova, N. E. Akhanova, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, Z. A. Matysina, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotareno, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 725 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.725>
 15. D. S. Kerimbekov, N. E. Akhanova, M. T. Gabdullin, Kh. A. Abdullin, D. G. Batryshev, A. D. Zolotareno N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotareno, and D. V. Shchur, *Journal of Problems in the Evolution of Open Systems*, **24**, Nos. 3–4: 79 (2023); <https://doi.org/10.26577/JPEOS.2022.v24.i2.i6>
 16. N. Y. Akhanova, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, N. S. Anikina, An. D. Zolotareno, O. Ya. Krivushchenko, Ol. D. Zolotareno, B. M. Gorelov, E. Erlanuli, and D. G. Batryshev, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **11**, No. 3: 429 (2020); <https://doi.org/10.15407/hftp11.03.429>
 17. Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotareno, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, A. P. Pomytkin, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotareno, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 3: 510 (2022); <https://doi.org/10.15407/ufm.23.03.510>
 18. N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **21**: 2435 (2021); <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18970>
 19. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. I. Zarko, G. P. Prykhod'ko, T. V. Krupska, A. P. Golovan, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charnas, and M. T. Kartel, *Chemical Physics*, **459**: 172 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.08.016>
 20. M. M. Nishchenko, S. P. Likhtorovich, A. G. Dubovoy, and T. A. Rashevskaya, *Carbon*, **41**, No. 7: 1381 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00065-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00065-4)
 21. O. D. Zolotareno, E. P. Rudakova, A. D. Zolotareno, N. Y. Akhanova, M. N. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, T. V. Myronenko, A. D. Zolotareno, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, Yu. O. Tarasenko, and O. O. Havryliuk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **13**, No. 3: 259 (2022); <https://doi.org/10.15407/hftp13.03.259>
 22. D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, O. P. Zolotareno, and M. V. Chymbai, *Physical Sciences and Technology*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019); <https://doi.org/10.26577/phst-2019-1-p9>
 23. M. Baibarac, I. Baltog, S. Frunza, A. Magrez, D. Schur, and S. Y. Zaginaichenko, *Diamond and Related Materials*, **32**: 72 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.12.006>
 24. Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, V. A. Lavrenko, S. Yu. Zaginaichenko, N. A. Shvachko, O. V. Milto, V. B. Molodkin, A. E. Perekos, V. M. Nadutov, and Yu. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 127; https://doi.org/10.1007/978-94-007-0899-0_10
 25. M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin,

- T. S. Ramazanov, N. Akhanova, and S. Orazbayev, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019);
<https://doi.org/10.18875/2577-7920.3.302>
26. Ol. D. Zolotareno, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, Yu. O. Tarasenko, I. V. Zagorulko, and A. D. Zolotareno, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1417 (2021);
<https://doi.org/10.15407/mfint.43.10.1417>
 27. Ol. D. Zolotareno, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, M. Sultangazina, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, A. D. Zolotareno, I. V. Zagorulko, and Yu. O. Tarasenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 343 (2022);
<https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0343>
 28. Ol. D. Zolotareno, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, T. V. Myronenko, I. V. Zagorulko, A. D. Zolotareno, and O. O. Havryliuk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **13**, No. 4: 415 (2022);
<https://doi.org/10.15407/hftp13.04.415>
 29. Ol. D. Zolotareno, E. P. Rudakova, An. D. Zolotareno, N. Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, T. V. Myronenko, A. D. Zolotareno, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 199 (2023);
<https://doi.org/10.15407/mfint.45.02.019>
 30. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, and N. S. Anikina., *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1143 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.087>
 31. A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, K. A. Meleshevich, S. Yu. Zaginaichenko, M. V. Lototsky, V. K. Pishuk, L. O. Teslenko, and V. V. Skorokhod, *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology* (Dordrecht: Springer: 2007), p. 365; https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0_47
 32. S. Zaginaichenko and T. Nejat Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, No. 13: 3330 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.064>
 33. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, M. V. Lototsky, V. A. Bogolepov, and A. F. Savenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 1: 401 (2016).
 34. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 6: 2742 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.092>
 35. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Shchur, A. Viziroglu, T. N. Viziroglu, M. T. Gabdullin, N. F. Javadov, An. D. Zolotareno, and Al. D. Zolotareno, *Hydrogen in Crystals* (Kiev: 'KIM' Publishing House: 2017).
 36. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotareno, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, N. E. Skryabina, *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 87; [doi:10.1007/978-94-007-0899-0_7](https://doi.org/10.1007/978-94-007-0899-0_7)
 37. Z. A. Matysina, An. D. Zolonarenko, Al. D. Zolonarenko, N. A. Gavrylyuk,

- A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, and M. T. Gabdullin, *Features of the Interaction of Hydrogen with Metals, Alloys and Compounds (Hydrogen Atoms in Crystalline Solids)* (Kiev: 'KIM' Publishing House: 2022).
38. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 3: 1811 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011>
 39. Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, and S. Yu. Zaginaichenko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, No. 1: 9 (1995); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00106-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00106-5)
 40. Z. A. Matysina and S. Yu. Zaginaichenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **21**, Nos. 11–12: 1085 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00050-X)
 41. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, I. Smityukh, and V. K. Pishuk, *Journal of Alloys and Compounds*, **330–332**: 70 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01661-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01661-9)
 42. Z. A. Matysina and S. Y. Zaginaichenko, *Russian Physics Journal*, **59**, No. 2: 177 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11182-016-0757-0>
 43. S. Y. Zaginaichenko, D. A. Zaritskii, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, and L. I. Kopylova, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 24: 7644 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.089>
 44. Z. A. Matysina and S. Y. Zaginaichenko, *Physics of Metals and Metallography*, **114**, No. 4: 308 (2013); <https://doi.org/10.1134/S0031918X13010079>
 45. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, A. D. Zolotareenko, A. D. Zolotareenko, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, No. 50: 25520 (2021); [doi:10.1016/j.ijhydene.2021.05.069](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.069)
 46. D. V. Shchur, S. Y. Zaginaichenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotareenko, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, A. D. Zolotareenko, and A. D. Zolotareenko, *Russian Physics Journal*, **64**, No. 1: 89 (2021); [doi:10.1007/s11182-021-02304-7](https://doi.org/10.1007/s11182-021-02304-7)
 47. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotareenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, No. 9: 7565 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.006>
 48. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, A. D. Zolotareenko, and An. D. Zolotareenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, No. 33: 16092 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168>
 49. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, A. D. Zolotareenko, A. D. Zolotareenko, M. T. Gabdulin, L. I. Kopylova, and T. I. Shaposhnikova, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 12: 2244 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01662-7>
 50. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, An. D. Zolonarenko, and Al. D. Zolonarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, No. 45: 24810 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205>

51. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko and M. T. Gabdullin, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 2: 253 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1395-5>
52. Z. A. Matysina, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. E. Akhanova, T. S. Ramazanov, M. Ualkhanova, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, No. 6: 2271 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.225>
53. Z. A. Matysina, An. D. Zolotarenko, Ol. D. Zolotarenko, T. V. Myronenko, D. V. Schur, E. P. Rudakova, M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **14**, No. 2: 210 (2023); doi:10.15407/hftp14.02.210
54. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russian Physics Journal*, **44**, No. 11: 1237 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1015318110874>
55. V. I. Trefilov, D. V. Shchur, V. K. Pishuk, S. Yu. Zaginaichenko, A. V. Choba, and N. R. Nagornaya, *Renewable Energy*, **16**, Nos. 1–4: 757 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00273-0](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00273-0)
56. Yu. M. Lytvynenko and D. V. Shchur, *Renewable Energy*, **16**, Nos. 1–4: 753 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00272-9)
57. D. V. Schur, A. A. Lyashenko, V. M. Adejev, V. B. Voitovich, and S. Yu. Zaginaichenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **20**, No. 5: 405 (1995); [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)00077-D](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)00077-D)
58. D. V. Schur, V. A. Lavrenko, V. M. Adejev, and I. E. Kirjakova, *International Journal of Hydrogen Energy*, **19**, No. 3: 265 (1994); [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90096-5)
59. S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, L. O. Teslenko, and A. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1152 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.088>
60. S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. V. Schur, *Physics of the Solid Earth*, **47**, No. 4: 327 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1069351311030062>
61. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, T. S. Ramazanov, N. Y. Akhanova, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, No. 11: 7310 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.065>
62. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, No. 11: 7281 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.025>
63. W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*, **347**: 354 (1990); <https://doi.org/10.1038/347354a0>
64. A. Yu. Ishlinsky, *New Polytechnical Dictionary* (Great Russian Encyclopedia: 2000), p. 655 (in Russian); <https://lib-bkm.ru/10015>
65. Yu. L. Klimontovich, *Kinetic Theory of Electromagnetic Processes* (Moskva: Nauka: 1980) (in Russian); https://www.studmed.ru/klimontovich-yul-kineticheskaya-teoriya-elektromagnitnyh-processov_b39d57d15f7.html
66. L. S. Polak, *Neravnovesnaya Khimicheskaya Kinetika i Yeyo Primenenie* [Non-Equilibrium Chemical Kinetics and Its Application] (Moskva: Nauka:

- 1979) (in Russian).
67. L. S. Polak and A. S. Mikhailov, *Self-Organization in Non-Equilibrium Physical and Chemical Systems* (Moskva: Nauka: 1983) (in Russian).
 68. I. V. Melikhov, *Physico-Chemical Evolution of a Solid* (Moskva: Binom: 2014) (in Russian).
 69. Yu. L. Klimontovich, *Turbulent Motion and the Structure of Chaos: A New Approach to the Statistical Theory of Open Systems* (Moskva: Nauka: 1990) (in Russian); <https://elib.pstu.ru/Record/RUPSTUbooks202098>
 70. V. I. Saranchuk, M. A. Ilyashov, V. V. Oshovsky, and E. V. Saranchuk, *Carbon: the Unknown about the Known* (Donetsk: UK Center: 2006) (in Russian).
 71. N. Kobayashi, *Introduction to Nanotechnology* (Moskva: Binom: 2008) (Russian translation); https://www.studmed.ru/kobayasi-vvedenie-v-nanotehnologiyu_994a227f3b5.html
 72. E. A. Katz, *Fullerenes, Carbon Nanotubes and Nanoclusters: A Genealogy of Forms and Ideas* (Moskva: URSS. Publishing House LKI: 2008) (Russian translation).
 73. Ya. V. Zaulichny, S. S. Petrovskaya, E. A. Graivoronskaya, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials: Electronic Structure and Structure Formation Processes* (Kyiv: Naukova Dumka: 2012) (in Russian).
 74. G. M. Butyrin, *Highly Porous Carbon Materials* (Moskva: Khimiya: 1976) (in Russian); <https://www.twirpx.com/file/1662546/>
 75. P. N. Dyachkov, *Carbon Nanotubes: Structure, Properties, Applications* (Moskva: Binom: 2006) (in Russian); https://www.studmed.ru/dyachkov-pn-uglerodnye-nanotrubki-stroenie-svoystva-primeneniya_437ffbf49dc.html
 76. V. S. Ponomarenko, Yu. F. Nazarov, V. P. Sviderskiy, and I. M. Ibragimov, *Nanotechnology and Innovative Development* (Kharkiv: VD 'Inzhek': 2008).
 77. Yu. I. Sementsov, S. L. Revo, and K. O. Ivanenko, *Thermal Expansion of Graphite* (Kyiv: NVP 'Interservis': 2016).
 78. Yu. I. Sementsov, *Formation of the Structure and Power of sp^2 -Carbon Nanomaterials and Functional Composites for Their Participation* (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine: 2019) (in Ukrainian).
 79. G. B. Sergeev, *Nanochemistry* (Moskva: Izd-vo MGU: 2003) (in Russian); <https://www.chem.msu.ru/rus/books/2001-2010/sergeev-nano/welcome.html>
 80. I. P. Suzdalev, *Nanotechnology: Physical Chemistry of Nanoclusters, Nanostructures and Nanomaterials* (Moskva: KomKniga: 2009) (in Russian); https://www.studmed.ru/suzdalev-ip-nanotehnologiya-fiziko-himiya-nanoklasterov-nanostruktur-i-nanomaterialov_d09247bd8e7.html
 81. N. T. Kartel and Yu. A. Tarasenko, *Zeolites and Carbon Materials. 'Surface Physics and Chemistry'* (Eds. N. T. Kartel and V. Lobanova) (Kiev: A. A. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine–NPP Interservice LLC: 2018), vol. 2, ch. 22–28, pp. 754–967 (in Russian).
 82. I. A. Tarkovskaya, *One Hundred 'Professions' of Coal* (Kiev: Naukova Dumka: 1970) (in Russian).
 83. V. P. Tereshchenko and N. T. Kartel, *Medico-Biological Effects of Nanoparticles: Realities and Forecasts* (Kyiv: Naukova Dumka: 2010).
 84. V. I. Trefilov, D. V. Shchur, B. P. Tarasov, Yu. M. Shulga,

- A. V. Chernogorenko, V. K. Pishuk, and S. Yu. Zaginaichenko, *Fullerenes — the Basis of Materials of the Future* (Kiev: ADEF: 2001) (in Russian).
85. A. P. Shpak, Yu. A. Kunitsky, V. A. Prokopenko, and S. Yu. Smyk, *Self-Organization Processes in Materials of Different Nature* (Kiev: 2004) (in Russian).
86. A. A. Bogdanov, D. Deininger, and G. A. Dyuzhev, *Journal of Technical Physics*, **70**, No. 5: 1 (2000).
87. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejv, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, and A. D. Zolotarenko, *Carbon*, **45**, No. 6: 1322 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.017>
88. A. G. Dubovoi, A. E. Perekos, and K. V. Chuistov, *Metallofizika*, **6**, No. 5: 129 (1984) (in Russian).
89. A. G. Dubovoi, V. P. Zalutsky, and I. Yu. Ignatiev, *Metallofizika*, **8**, No. 4: 101 (1986) (in Russian).
90. K. V. Chuistov, A. E. Perekos, V. P. Zalutsky et al., *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **18**, No. 8: 18 (1996) (in Russian).
91. A. G. Dubovoy, A. O. Perekos, V. A. Lavrenko, Yu. M. Rudenko, T. V. Efimova, V. P. Zalutskyy, T. V. Ruzhitska, A. V. Kotko, Al. D. Zolotarenko, and An. D. Zolotarenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 1: 131 (2013) (in Russian);
https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2013/1/nano_vol11_iss1_p0131p0140_2013.pdf
92. S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. F. Javadov, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, and S. Kh. Mamedova, G. D. Omarova, and Z. T. Mamedova, *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, **19–21**: 72 (2018);
<https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.19-21.072-090>
93. K. Awasthi, A. Srivastava, and O. N. Srivastava, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, No. 10: 1616 (2005);
<https://doi.org/10.1166/jnn.2005.407>
94. D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics* (Chichester–New York: John Wiley & Sons: 1999).
95. N. M. Emanuel' and D. G. Knorre, *Kurs Khimicheskoi Kinetiki* [Course in Chemical Kinetics] (Moskva: Vysshaya Shkola: 1984) (in Russian).
96. Ya. V. Zaulichny, S. S. Petrovskaya, E. A. Graivoronskaya, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials: Electronic Structure and Structure Formation Processes* (Kyiv: Naukova Dumka: 2012).

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Cc, 61.72.Mm, 68.35.Ct, 68.55.J-, 81.07.Bc, 81.15.Cd

Synthesis and Structure of Thin GaN Films by Radio-Frequency Sputtering

O. M. Bordun¹, I. Yo. Kukharskyi¹, M. V. Protsak¹, I. I. Medvid¹,
I. M. Kofliuk¹, Zh. Ya. Tsapovska¹, and D. S. Leonov²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*
²*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The structure and features of thin GaN films deposited by means of the radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering are investigated. As shown, thin GaN films are formed from nanocrystallites with average dimensions of 14.3 nm and rather low crystal-lattice stresses. The influence of both the working-gas N₂ pressure and the substrate temperature on the film deposition rate is investigated.

Досліджено структуру й особливості нанесення тонких плівок GaN способом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення. Показано, що тонкі плівки GaN формуються з нанокристалітів, середні розміри яких становлять 14,3 нм із достатньо низькими значеннями напружень кристалічної ґратниці. Досліджено вплив тиску робочого газу N₂ та температури підкладки на швидкість нанесення плівок.

Key words: gallium nitride, thin films, RF sputtering, structure.

Ключові слова: нітрид Галію, тонкі плівки, високочастотне напорошення, структура.

(Received 23 March, 2024)

1. INTRODUCTION

Thin films of gallium nitrides and oxides are the objects of intensive research due to the prospects of their use in the creation of effective sources of visible and near ultraviolet (UV) radiation, elec-

troluminescent displays, and receivers of ionizing and UV radiations [1–6]. In addition, possessing unique parameters such as a large band gap, high charge-carrier drift velocity, high breakdown voltage, and high chemical and thermal stability, GaN is one of the most promising materials for creating new generation microelectronic and nanoelectronic devices [7–9].

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 and can be polycrystalline, amorphous, or contain inclusions of other phases. Obtaining stable, reproducible properties of polycrystalline films is further complicated by the presence of intergranular boundaries (IGB). 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 IGB. Such levels are also determined by the size of the crystallites that form the thin films. Therefore, the problem of analysing the size of crystallites and the influence of IGB is an important task, when investigating the possibility of using thin films in optoelectronic devices, in particular, light-emitting structures, or studying electrical conductivity processes. This has led to the structural studies of thin GaN films reported in this paper. The films were obtained by the method of RF ion-plasma sputtering, which is optimal for obtaining homogeneous semiconductor and dielectric films [10].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin GaN films with a thickness of 0.3–1 μm were obtained by RF ion-plasma sputtering on sapphire substrates (Al_2O_3). The RF sputtering was carried out in a nitrogen atmosphere at pressures from $5 \cdot 10^{-3}$ to $5 \cdot 10^{-2}$ Torr. The target for sputtering was metallic Ga. The temperature of the substrates during sputtering varied from 400 to 650°C, and the RF discharge power was from 100 to 150 W.

The structure and phase composition of the obtained films were studied by x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600). X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (002) plane. The structure of the films is close to the ideal wurtzite structure. The thicknesses of the films were determined based on the interference pattern in the transmission spectra according to the method [11, 12].

3. RESULTS AND DISCUSSION

One of the most reliable methods for determining the composition and structure of the substance under study is x-ray phase analysis.

The characteristic x-ray diffractograms of thin GaN films obtained by RF ion-plasma sputtering in a nitrogen atmosphere are shown in Fig. 1. The analysis of the diffractogram shows that it contains a dominant, relatively wide reflection band in the region $2\Theta \approx 33.5\text{--}35.5^\circ$, which is caused by the reflection reflex from the (002) plane in GaN with a hexagonal wurtzite structure. It should be noted that this situation is in a good agreement with the results of some studies of GaN films obtained by RF sputtering [13, 14]. A similar situation is observed in the RF sputtering of oxide compounds [15].

For the ordered wurtzite structure, the maximum for the reflection from the (002) plane has a value of $2\Theta \approx 34.4^\circ$. A precise comparison of the diffraction band due to reflection from the (002) plane in the obtained GaN films and the ideal wurtzite structure revealed some shifts of the 2Θ maximum that exceed the hardware error of the experiment ($\Delta 2\Theta > 0.07^\circ$). The half-width of this band also slightly increases. The shift of the maximum of this reflection band toward lower values of 2Θ may be due to the partial increase in interplanar distances in GaN films relative to single-crystal samples. This situation is in good agreement with the characteristic lower packing density of thin films relative to single crystal samples [16]. In addition, during RF sputtering, the structure of the resulting films depends on such factors as RF-radiation power, substrate temperature, pressure in the working chamber, energy, and composition of the bombarding ions. Considering that the sputtering atmosphere consists of nitrogen, the formation of defects containing excess nitrogen due to the reactivity of the sputtering and the interaction of nitrogen contained in the plasma with the formed GaN film is crucial for the formation of films.

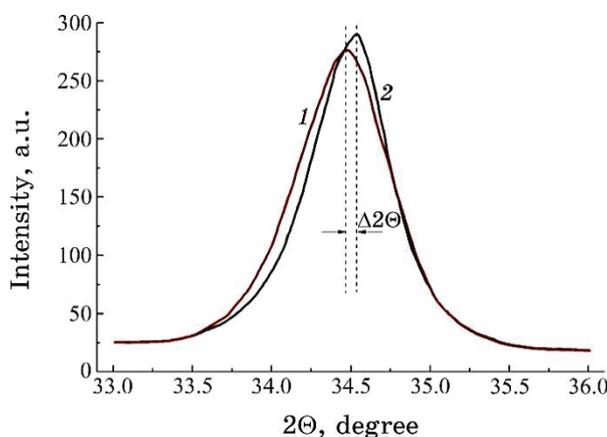


Fig. 1. X-ray diffractograms of thin GaN films obtained by RF sputtering inside the N_2 atmosphere (1) and ordered wurtzite structure (2) (reflex (002)).

It is known that the width of the diffraction bands depends on the size of the coherent scattering regions (the size of the nanocrystallites) and the presence of defects and mechanical stresses in the sample. Thus, the data on the widths of diffraction bands on x-ray diffraction patterns can be used to determine the size of the particles, which form the sample and to analyse the mechanical stresses in the samples [17].

According to Debye and Scherrer, the relationship between the diffraction bandwidth and the crystallite size d is given by equation

$$d = \frac{0.94}{b \cos \Theta}, \quad (1)$$

where λ is the diffracting wavelength, which in our case is of 0.15418 nm (CuK_α -radiation), β is the half-width of the band (width at half height), and Θ is the diffraction angle.

The second reason for the broadening of the bands in the diffractograms may be imperfections in the crystallite structure and defects that cause stresses in the crystals [18]. The band broadening associated with stresses is described by equation

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \text{tg} \Theta}, \quad (2)$$

where ε is the average stress value of the crystal lattice.

The calculations for the main characteristic diffraction band of reflection from the (002) plane in thin GaN films show that the average size of nanocrystallites forming a thin film is $d = 14.3$ nm and the average stress is $\varepsilon = 0.0045$. The obtained values of ε indicate that GaN films obtained by RF sputtering in a nitrogen atmosphere are characterized by rather low average lattice stresses. For comparison, for example, when RF sputtering thin films based on Y_2O_3 , depending on the sputtering atmosphere, the average stresses are $\varepsilon = 0.0125$ – 0.0148 [19].

Our studies show a significant effect on the rate of deposition of thin GaN films of the N_2 pressure in the sputtering chamber and the temperature of the substrate, on which the films are deposited.

The dependence of the thin GaN film deposition rate on the pressure of the working gas N_2 at different RF radiation powers is shown in Fig. 2. As can be seen from the results, the sputtering rate is decreased with increasing the N_2 pressure. At the same time, for the same pressure values, an increase in power leads to an increase in the speed of film deposition. For example, as can be seen in Fig. 2, *a*, *b*, at an N_2 pressure of 0.01 Torr at a power of 100 W, the film deposition rate averages to 9.2 nm/min, and at a power of 140 W, this value reaches 13 nm/min. In addition, it was found

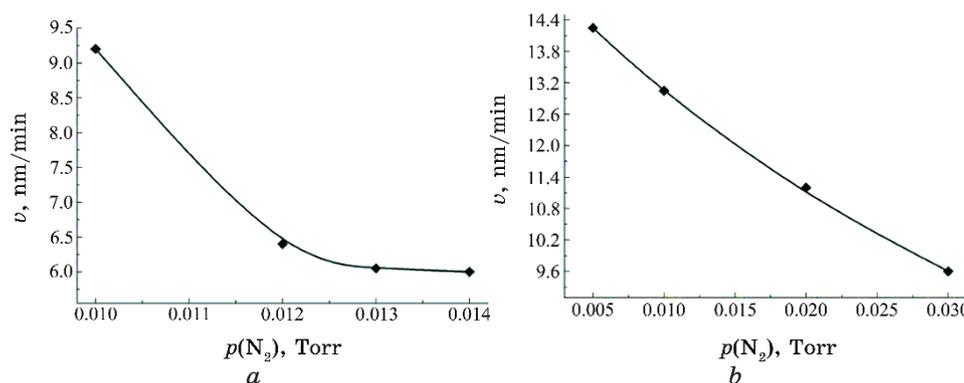


Fig. 2. Dependence of the deposition rate of thin GaN films during RF sputtering on the pressure of the working gas (N_2) at a power of 100 W (a) and 140 W (b). The substrate temperature is 600°C .

that with a decrease in the power of RF radiation, the rate of deposition of GaN films with increasing working gas pressure begins to decrease more and more slowly.

The decrease in the sputtering coefficient, which is estimated by the rate of deposition of GaN onto the sapphire substrate with the increasing pressure of the working gas N_2 , can be explained based on the phenomena of backward diffusion and backscattering.

During backward diffusion, the diffuse return of sputtered atoms with an average kinetic energy E_a approximately equal to the average kinetic energy of the working-gas atoms E_N ($E_a \approx E_N$) falling on the target is observed. In backscattering, the atoms, which have been atomized, return to the target due to their scattering on the working gas atoms. The observed phenomenon of a decrease in the rate of deposition of thin GaN films depending on the substrate temperature can also be explained based on the backward diffusion phenomenon (Fig. 3).

As can be seen from the above results, with an increase in the substrate temperature from 400 to 600°C , a rather noticeable decrease in the rate of deposition of thin GaN films is observed. Within the temperature region around 600°C and higher, this dependence reaches saturation. This may indicate that starting from a substrate temperature of about 600°C and above, there is certain equilibrium between the number of deposited atoms and the number of diffusely returned atoms.

4. CONCLUSIONS

Our studies show that the RF ion-plasma sputtering in a nitrogen

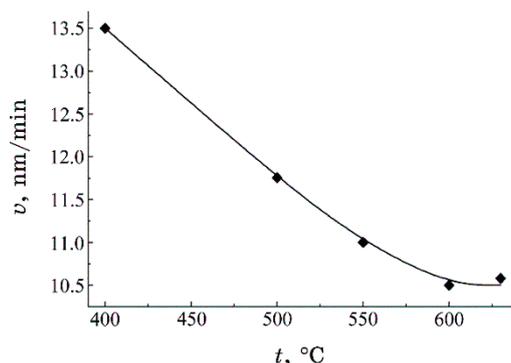


Fig. 3. Dependence of the deposition rate of thin GaN films during RF sputtering on the substrate temperature at a power of 100 W and a chamber pressure of 0.01 Torr.

atmosphere produces thin GaN films with average crystallite sizes of 14.3 nm and rather low lattice stresses. The decrease in the film deposition rate with increasing working gas pressure and increasing substrate temperature, which are associated with the processes of backward diffusion and backscattering, was found.

REFERENCES

1. C. M. Furqan, Jacob Y. L. Ho, H. S. Kwok, *Surfaces and Interfaces*, **26**: 101364 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101364>
2. L. Srinivasan, C. Jadaud, F. Silva, J.-Ch. Vanel, J.-L. Maurice, E. Johnson, P. Roca i Cabarrocas, and K. Ouaras, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **41**: 053407 (2023); <https://doi.org/10.1116/6.0002718>
3. F. Roccaforte and M. Leszczynski, *Nitride Semiconductor Technology. Power Electronics and Optoelectronic Devices* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2020).
4. M. Higashiwaki, *AAPPS Bull.*, **32**: 3 (2022); <https://doi.org/10.1007/s43673-021-00033-0>
5. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **86**, No. 6: 1010 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00932-4>
6. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0425-3>
7. A. Zhong, L. Wang, Y. Tang, Yo. Yang, J. Wang, H. Zhu, Zh. Wu, W. Tang, and B. Li, *Chin. Phys. B*, **32**: 076102 (2023); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/acb8a>
8. M. Monish, Sh. Mohan, D. S. Sutar, and S. S. Major, *Semicond. Sci. Technol.*, **35**, No. 4: 045011 (2020); <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab73ec>
9. V. Bondar, I. Kucharsky, B. Simkiv, L. Akselrud, V. Davydov, Yu. Dubov, and S. Popovich, *phys. stat. sol. (a)*, **176**, No. 1: 329 (1999);

- [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199911\)176:1<329::AID-PSSA329>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199911)176:1<329::AID-PSSA329>3.0.CO;2-E)
10. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, and Hideaki Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (William Andrew: 2004).
 11. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, No. 12: 1214 (1983);
<https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>
 12. A. P. Caricato, A. Fazzi, and G. Leggieri, *Applied Surface Science*, **248**: 440 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.069>
 13. T. Maruyama and H. Miyake, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24**, No. 4: 1096 (2006);
<https://doi.org/10.1116/1.2208988>
 14. R. S. de Oliveira, H. A. Folli, C. Stegemann, I. M. Horta, B. S. Damasceno, W. Miyakawa, A. L. J. Pereira, M. Massi, A. S. da Silva Sobrinho, and D. M. G. Leite, *Materials Research.*, **25**: e20210432 (2022);
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0432>
 15. O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **82**, No. 3: 390 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0118-8>
 16. O. M. Bordun and L. M. Lymarenko, *Ukr. J. of Physics*, **42**, Nos. 11–12: 1390 (1997) (in Ukrainian).
 17. S. L. Morelhão, *Computer Simulation Tools for X-Ray Analysis. Scattering and Diffraction Methods* (Cham, Switzerland: Springer International Publishing: 2016).
 18. U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulen, and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Cryst.*, **38**: 1 (2005); <https://doi.org/10.1107/S0021889804029516>
 19. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, O. Ya. Mylyo, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, Iss. 4: 711 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.711>

PACS numbers: 62.20.D-, 64.60.Cn, 77.22.Ch, 77.22.Ej, 77.80.Bh, 77.84.Fa, 81.30.Hd

Фазові перетворення параелектрик–фероелектрик у нанодисперсних порошках KDP-кристалів

Ан. Д. Золотаренко^{1,2}, Ол. Д. Золотаренко^{1,2}, З. А. Матисіна¹,
Н. А. Швачко^{1,3}, Н. Є. Аханова^{4,5}, М. Уалханова⁵, Д. В. Щур^{1,6},
М. Т. Габдулін⁴, Ю. І. Жирко⁶, О. П. Рудакова^{1,2}, Т. В. Мироненко¹,
М. В. Чимбай^{1,2}, І. В. Загорулько⁷, О. Д. Золотаренко¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

³Київський національний університет будівництва і архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна

⁴Казахстансько-Британський технічний університет (КБТУ),
вул. Толе бі 59,
050040 Алмати, Казахстан

⁵Національна нанотехнологічна лабораторія відкритого типу,
Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі,
просп. Аль-Фарабі, 71,
050040 Алмати, Казахстан

⁶Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58,
40000 Суми, Україна

⁷Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

У пропонованій роботі наведено термодинамічну теорію для нанодисперсних порошків фероелектриків різної структури, у тому числі й KDP-кристалів як потенційних сорбентів Гідрогену. У роботі представлено статистичну теорію KDP-кристалів, розроблену на основі молекулярно-кінетичних уявлень, яка уможливило визначити, пояснити й обґрунтувати їхні фізичні властивості. Визначено температурну залежність параметра порядку, пропорційного ступеню спонтанної поляризації та деформації, а також з'ясовано умови, за яких фазовий перехід у KDP-

кристалах виявляється перетворенням другого роду, близьким до першого. Проведено оцінку температури Кюрі фазового переходу, а також встановлено залежність параметра порядку від напруженості зовнішнього електричного поля або зовнішньої орієнтованого механічного напруження. Проведено оцінку конфігураційної теплоємності, її температурної залежності та перепадів у точці фазового переходу. Визначено температурні залежності прямої та оберненої діелектричних проникностей (чи то сприйнятливості). Проведено перевірку слухності закону Кюрі–Вейсса для KDP-кристалів.

In the given article, a thermodynamic theory for nanodispersed powders of ferroelectrics of various structures, including KDP crystals as potential hydrogen sorbents, is presented. The article presents the statistical theory of KDP crystals developed on the basis of molecular-kinetic concepts, which allows determining, explaining and substantiating their physical properties. The temperature dependence of the order parameter, which is proportional to the degree of spontaneous polarization and deformation, is determined, and the conditions, under which a phase transition in KDP crystals turns out to be a second-order phase transformation close to a first-order one, are elucidated. The Curie temperature of the phase transition is estimated, and the dependences of the order parameter on the intensity of an external electric field or external oriented mechanical stress are established. The configurational heat capacity, its temperature dependence and jumps at the phase-transition point are estimated. The temperature dependences of the direct and inverse permittivities (or susceptibility) are determined. The validity of the Curie–Weiss law for KDP crystals is verified.

Ключові слова: нанодисперсні порошки, KDP-кристали, впорядкування, температура Кюрі, фазовий перехід, молекулярно-кінетичні уявлення, сегнетоелектрики, сегнетоеластики, парафаза, ферофаза.

Key words: nanodispersed powders, KDP crystals, ordering, Curie temperature, phase transition, molecular-kinetic concepts, ferroelectrics, ferroelastics, paraphase, ferrophase.

(Отримано 14 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

KDP-сегнетоелектрики (фероелектрики) — це ізоморфні кристали фосфатів і арсенатів Калію, Рубідію, Цезію (KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 , CsH_2AsO_4) та їхні дейтеровані (частково або повністю) аналоги. Воднораз заміна протію на дейтерій не змінює їхні фізичні властивості.

На практиці KDP-кристали широко використовуються для створення різноманітних електрооптичних пристроїв, особливо в лазерній техніці. Вони представляють собою змішані одновісні

кристали (сегнетоелектрики, сегнетоеластики й одночасно піроелектрики та піроеластики). Фізичні властивості KDP-кристалів більш прості порівняно з іншими фероелектриками. Вони зазнають лише одного фазового переходу з пара- у ферофазу, мають лише одну вісь спонтанної поляризації та деформації. Температури фазових переходів у поляризовану та спонтанно деформовану фазу збігаються. Водночас фазовий перехід відбувається за однієї і тієї ж самої температури за її підвищення або пониження, тобто температурна гістереза відсутня.

Нанокристали KDP, як і різноманітні вуглецеві наноструктури [1–15], одержані різними методами [16–25], можуть використовуватися в якості наповнювачів для створення нових композитів [26–29]. Окрім електрооптичного напрямку, застосування KDP-структур розглядається у антибактеріальній біомедичній галузі за умови їхнього нанокристалічного стану [30]. Окрім того, подібні структури можуть відігравати роль сорбенту Гідрогену, як і вуглецеві наноструктури [31–37] та багато інших перспективних металів [38–54] та їхніх стопів [55–63].

Отже, дослідження KDP-кристалів представляє науковий і практичний інтерес.

Фізичні властивості KDP-кристалів зазнають особливих змін [64–85] поблизу температури фазового переходу (рис. 1). Такі зміни проявляються у вигляді появи різких піків, зламів, згинів, стрибків на графіках залежностей відповідних характеристик.

KDP-кристали характеризуються наступними властивостями.

I. Ступінь їхньої спонтанної поляризації P по осі c кристалу зменшується зі збільшенням температури: спочатку поступово, а у безпосередній близькості до температури Кюрі T_0 — різко, але неперервно [68, 74], тобто фазовий перехід є переходом другого роду, близьким до першого (рис. 1, *a*).

II. Наявність зовнішнього електричного поля або орієнтованого зовнішнього механічного напруження збільшує спонтанну поляризацію або деформацію (рис. 1, *б*) [74]; водночас характер зростання залежить від температури кристалу.

III. Питома тепломісткість C в точці Кюрі зазнає типового змінення — різкого пікоподібного росту (рис. 1, *в, г*) [67, 69, 70, 78].

IV. Діелектрична проникність у напрямку осі c ϵ_c різко зростає у точці фазового переходу (рис. 1, *д*) [64, 65]. З пониженням температури для $T \rightarrow T_0$ зростання величини ϵ_c відбувається за гіперболічним законом до значення у 10^5 ; водночас справедливим є закон Кюрі–Вейсса $\epsilon_c \propto 1/(T - T_0)$, і обернена діелектрична проникність поблизу критичної точки вище точки Кюрі лінійно зростає з температурою [75]. Діелектрична проникність ϵ_a в напрямку, перпендикулярному до осі c , також є високою. Вище T_0 величина ϵ_a слабо зростає з підвищенням температури, а нижче

температури T_0 вона понижується.

V. Коефіцієнт теплопровідності η зазнає зламу у точці фазового переходу (рис. 1, *e*) [76, 77]. Однак слід зазначити, що характер температурної залежності коефіцієнтів теплопровідності KDP-кристалів ще до кінця не вивчено.

VI. Лінійна спонтанна деформація X представляє собою зсув у площині, перпендикулярній осі c (рис. 1, *ж*) [66]. Верхня частина кривої на рис. 1, *ж* відповідає електричному полю напруженості E , паралельному напрямку поляризації, а нижня — полю, яке строго протилежне напрямку спонтанної поляризації. За температури T_0 верхня та нижня частини кривих сходяться, утворюючи одну криву.

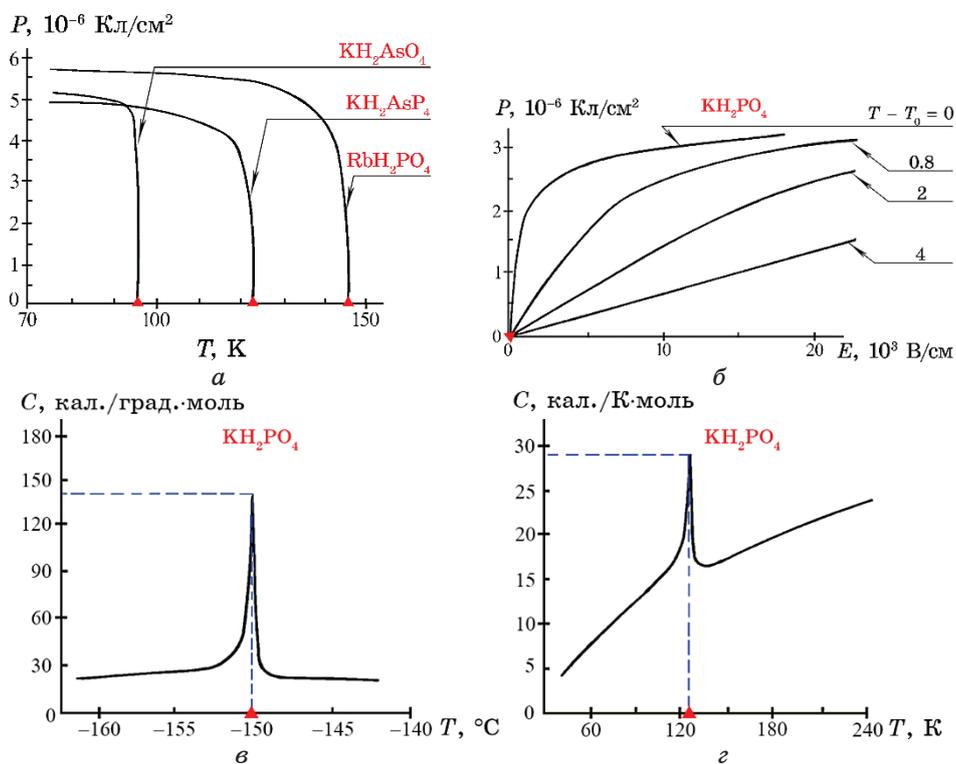
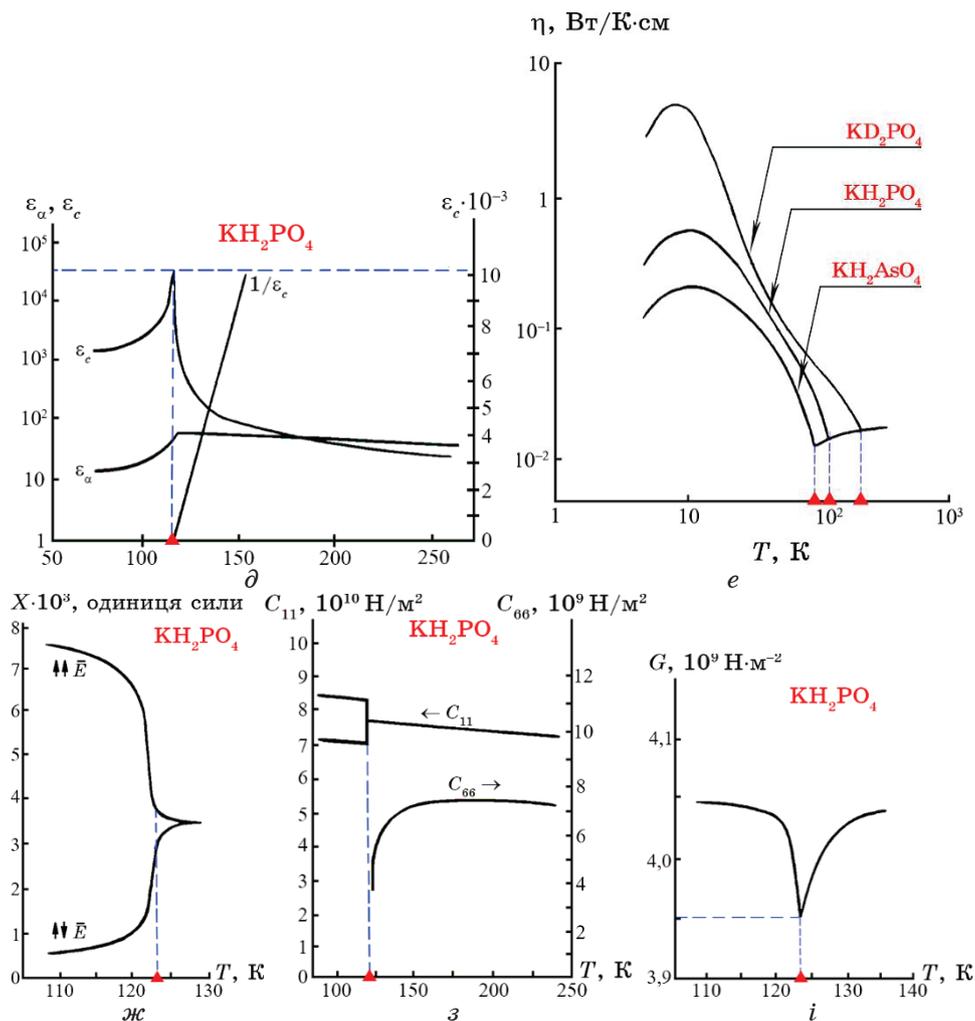


Рис. 1. Експериментальні графіки температурних залежностей: спонтанної поляризації $P(T)$ (*a*); теплоємності $C(T)$ (*в*, *г*); прямої та оберненої діелектричних проникностей $\varepsilon_c(T)$ (*д*); коефіцієнта теплопровідності $\eta(T)$ (*e*); спонтанної деформації $X(T)$ (*ж*); модулів пружності $C_{ij}(T)$ (*з*); модуля зсуву $G(T)$ (*и*). Залежності спонтанної поляризації від напруженості електричного поля $P(E)$ (*б*) KDP-кристалів поблизу температури фазового переходу (позначеної трикутничками \blacktriangle на осі абсцис кривих (*a*)) параелектрик–фероелектрик.¹



Продовження Рис. 1.

VII. Модуль пружности C_{11} у точці Кюрі T_0 зазнає порівняно слабкого зміння: має місце невелике стрибкоподібне збільшення та зменшення для зовнішніх електричних полів, спрямованих відповідно за та проти осі c (рис. 1, з) [72]. Модуль пружности C_{66} зі зменшенням температури поблизу точки Кюрі падає до нуля [71].

VIII. Модуль зсуву G в точці фазового переходу має аномалію у вигляді V -подібного мінімуму (рис. 1, і) [81].

Фізичні властивості KDP-кристалів було описано в багатьох дослідженнях [82–85]. У цих же дослідженнях представлено

термодинамічну теорію фероелектриків різних структур, зокрема KDP-кристалів.

Нижче буде наведено статистичну теорію KDP-кристалів, розроблену на основі молекулярно-кінетичних уявлень, яка уможливило визначити, пояснити й обґрунтувати їхні фізичні властивості.

Вже давно було встановлено, що фазові переходи з пара- у ферофазу сегнетоелектриків і сегнетоеластиків є переходами типу впорядкування [66, 81–85]. Викликає певний інтерес визначення температурної залежності параметра порядку $\xi(T)$, пропорційного ступеню спонтанної поляризації та деформації, а також виявлення умов, за яких фазовий перехід KDP-кристалів виявиться перетворенням другого роду, близьким до першого, оцінка температури Кюрі (T_0) фазового переходу, встановлення залежностей параметра порядку від напруженості зовнішнього електричного поля $\xi(E)$ або зовнішнього орієнтованого механічного напруження та можливостей прояву особливостей на останніх залежностях, оцінка конфігураційної теплоємності, її температурної залежності $C(T)$ та стрибка в точці фазового переходу, визначення температурних залежностей прямої та оберненої діелектричних проникностей ϵ або чутливості χ ($\chi = 1 + \epsilon$), перевірка правильності закону Кюрі–Вейсса для величини $1/\chi$ [86–88]. Відповіді на ці питання розкриваються нижче в тексті статті.

2. СТРУКТУРА KDP-КРИСТАЛІВ. ПАРАМЕТРИ ПОРЯДКУ

Структуру H_{22} кристалу дигідрофосфату Калію $\text{KН}_2\text{PO}_4$ (KDP) було вперше досліджено Вестом [89] і в подальшому уточнено в роботах [90, 91]. Елементарна комірка кристалу в парафазі за Вестом [89] є тетрагональною з параметрами ґратниці $a = 7,434 \text{ \AA}$, $c = 6,945 \text{ \AA}$ (рис. 2, а).

Фразер увів до розгляду орторомбічну елементарну комірку, в якій вектори \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 є діагоналями Вестової комірки (рис. 2, б). Параметри ґратниці за Фразером a_1 , a_2 у парафазі є однаковими ($a_1 = a_2$); у ферофазі за температури у 116 К вони становлять: $a_1 = 10,53 \text{ \AA}$, $a_2 = 10,44 \text{ \AA}$, $c = 6,90 \text{ \AA}$.

Термооброблення в електричному полі дає змогу одержати одномоментний кристал [92].

Як видно з рисунку 2, у вузлах кристалічної ґратниці розташовуються атоми Калію (К) та Фосфору (Р). Кожен з атомів Фосфору оточений чотирма атомами Оксигену (О); групи PO_4 утворюють майже правильні тетраедри, центрами яких є атоми Фосфору (Р).

Кожна група PO_4 пов'язана з чотирма сусідніми групами гідрогеновими зв'язками довжиною близько $2,4 \text{ \AA}$. Гідрогеновий

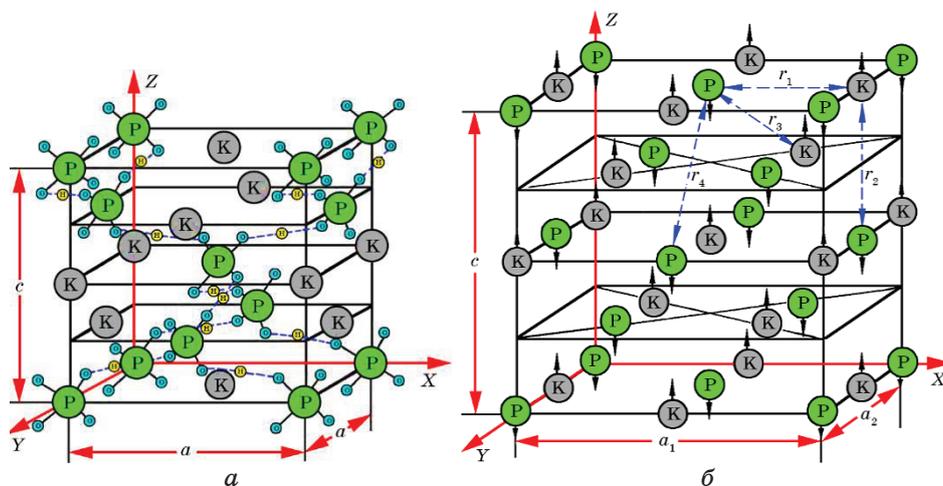


Рис. 2. Елементарна комірка дигідрофосфату Калію KH_2PO_4 . (а) Тетрагональна структура параелектричної модифікації за Вестом [89]. (б) Орторомбічна структура фероелектричної модифікації за Фразером (атоми Оксигену та Гідрогену не показано). Стрілки вказують напрями зміщень атомів Калію (К) і Фосфору (Р). Пунктирними прямими зазначено міжвузлові віддалі, взаємодія між атомами К і Р на яких береться до уваги в розрахунках. Ⓚ — атоми Калію (К); Ⓟ — атоми Фосфору (Р), Ⓞ — атоми Оксигену (О); Ⓜ — атоми Гідрогену (Н).²

зв'язок направлений перпендикулярно до осі c і завжди пов'язує «верхній» Оксиген однієї групи PO_4 з «нижнім» Оксигеном сусідньої групи, як показано на рис. 2, а.

На кожному такому зв'язку є два положення рівноваги атомів Гідрогену на віддалі близько $0,5 \text{ \AA}$ один від одного, які в парафазі розподіляються статистично невпорядковано; водночас спонтанна поляризація та деформація речовини відсутні. З пониженням температури при $T = -150^\circ\text{C} = 123 \text{ K}$ відбувається впорядкування атомів Гідрогену, які переважно починають розміщуватися в одному з вищезгаданих рівноважних положень [93–96], наприклад поблизу «верхніх» або «нижніх» атомів Оксигену, і здійснюється фазовий перехід у ферофазу. У такому стані біля кожної групи PO_4 завжди знаходяться лише два атоми Гідрогену. Атоми Калію К оточено вісьмома атомами Оксигену різних тетраедричних груп PO_4 , з яких чотири (у площині, перпендикулярній осі c) знаходяться ближче, а чотири (два вище і два нижче) — далі щодо атомів Калію.

Упорядкування атомів Гідрогену змінює структуру кристалу: ґратниця стає ромбічною; водночас квадратна основа ґратниці за Вестом витягується вздовж однієї з діагоналей і скорочується

вздовж іншої. Упорядкування атомів Гідрогену викликає значне зміщення атомів Калію (К) та Фосфору (Р) у протилежних напрямках по осі c (рис. 2, б) відносно Оксигенового каркасу, який практично не зміщується. Зміщення атомів Калію та Фосфору зумовлює спонтанну поляризацію та деформацію кристалу, які направлені по осі c . Водночас зміщення атомів Гідрогену є перпендикулярними до осі c і не дають внеску у спонтанну поляризацію. Зі зміною знаку спонтанної поляризації атоми Гідрогену зміщуються з одного положення рівноваги в інше [95].

Під час розробки статистичної теорії спонтанної поляризації КДР-кристалів будемо розглядати ґратницю за Фразером і враховувати взаємодії пар атомів К–К, Р–Р, К–Р (під Р маємо на увазі атом Фосфору з його найближчими чотирма атомами Гідрогену) на віддалях

$$\begin{aligned} r_1' &= a_1 / 2, r_1'' = a_2 / 2, r_2 = c / 2, \\ r_3 &= \frac{1}{4} \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + c^2}, r_4' = \frac{1}{2} \sqrt{a_1^2 + c^2}, r_4'' = \frac{1}{2} \sqrt{a_2^2 + c^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

яких зазначено пунктирними прямими зі стрілками на рис. 2, б. Взаємодії інших атомів не дають внески у спонтанну поляризацію та деформацію; тому їх можна не враховувати.

У параграфі $a_1 = a_2 = a$, і віддалі (1), відповідно, дорівнюють

$$\begin{aligned} r_1^0 &= r_1' = r_1'' = a / 2, r_2^0 = c / 2, \\ r_3^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{2a^2 + c^2}, r_4^0 = r_4' = r_4'' = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + c^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Для гідрофосфату Калію їхні чисельні значення (в [Å]) наступні:

$$r_1' = 5,22, r_1'' = 5,265, r_2 = 3,45, r_3 = 4,1, r_4' = 6,26, r_4'' = 6,29. \quad (3)$$

Оскільки віддалі r_1' , r_1'' і r_4' , r_4'' відрізняються одна від одної лише другим знаком після коми, у розрахунках будемо припускати, що $r_1' \approx r_1''$ і $r_4' \approx r_4''$.

Через упорядкування та зміщення атомів Калію та Фосфору віддалі (1) змінюються (зменшуються або збільшуються) у порівнянні з їхніми значеннями (2) за невпорядкованого розташування. Наближено можна покласти:

$$r_1 \approx r_1' \approx r_1'' = r_1^0 \pm \Delta_1, r_2 = r_2^0 \pm \Delta_2, r_3 = r_3^0 \pm \Delta_3, r_4 \approx r_4' \approx r_4'' = r_4^0 \pm \Delta_4, \quad (4)$$

де величини Δ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) беруться зі знаком «+» чи «-» залежно від збільшення чи зменшення міжатомової віддалі.

Із зміщенням атомів Калію та Фосфору деякі міжатомові віддалі (у площинах, перпендикулярних до осі c) залишаються не-

змінними.

Кристалічну ґратницю КРД-кристалу зручно розбити на дві підґратниці для атомів калію К і фосфору Р відповідно, які у ферофазі зміщуються у протилежних напрямках. За впорядкування атоми Калію зміщуються угору (рис. 2, б; назвемо ці зсуви правими (r)), а атоми Фосфору — униз (їх називатимемо лівими (l)). У невпорядкованому стані та на перших стадіях упорядкування зміщення атомів К та Р можуть бути правими та лівими. Зсування атомів Калію та Фосфору вважатимемо колінеарними. Ймовірності правих і лівих зміщень атомів К та Р у підґратницях позначатимемо так:

$$P_r^{(1)} = \frac{N_r^{(1)}}{N_1}, P_l^{(1)} = \frac{N_l^{(1)}}{N_1}, P_r^{(2)} = \frac{N_r^{(2)}}{N_2}, P_l^{(2)} = \frac{N_l^{(2)}}{N_2}, \quad (5)$$

де $N = N_1 = N_2$ — числа вузлів (атомів К та Р сумарно) у підґратницях; водночас число всіх вузлів ґратниці дорівнює $2N$; $N_r^{(1)}, N_l^{(1)}, N_r^{(2)}, N_l^{(2)}$ — числа атомів К і Р відповідно у підґратницях (першій і другій) з правим (r) і лівим (l) зміщеннями.

Ймовірності (5) пов'язані співвідношеннями:

$$P_r^{(1)} + P_l^{(1)} = 1, P_r^{(2)} + P_l^{(2)} = 1. \quad (6)$$

Вводимо до розгляду параметри порядку для кожної з підґратниць:

$$\xi_1 = P_r^{(1)} - P_l^{(1)}, \xi_2 = P_r^{(2)} - P_l^{(2)}. \quad (7)$$

За повного розупорядкування, коли ймовірності правих і лівих зміщень всіх атомів К та Р однакові, параметри порядку дорівнюють нулю $\xi_1 = \xi_2 = 0$. За повного порядку всі атоми Калію мають праві зміщення $P_r^{(1)} = 1, P_l^{(1)} = 0$, а всі атоми Фосфору — ліві зміщення $P_r^{(2)} = 0, P_l^{(2)} = 1$; у цьому випадку параметри порядку максимальні, за абсолютним значенням дорівнюють одиниці $|\xi_1| = |\xi_2| = 1$ та протилежні за знаком $\xi_1 = -\xi_2$. Зміна знаків параметрів порядку на протилежні означає, що перша та друга підґратниці помінялися ролями. Отже, маємо можливі зміни параметрів порядку в межах

$$-1 \leq \xi_1 \leq +1 \text{ і, відповідно, } +1 \geq \xi_2 \geq -1. \quad (8)$$

Рівняння (5), (6) уможливають виразити $P_r^{(1)}, P_l^{(1)}, P_r^{(2)}, P_l^{(2)}$ через параметри порядку:

$$P_r^{(1)} = \frac{1 + \xi_1}{2}, P_l^{(1)} = \frac{1 - \xi_1}{2}, P_r^{(2)} = \frac{1 + \xi_2}{2}, P_l^{(2)} = \frac{1 - \xi_2}{2}. \quad (9)$$

3. ВІЛЬНА ТА ВНУТРІШНЯ КОНФІГУРАЦІЙНІ ЕНЕРГІЇ. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ З УРАХУВАННЯМ ТЕМПЕРАТУРИ КЮРІ

Для вирішення поставлених завдань слід розрахувати та дослідити вільну енергію та термодинамічний потенціал кристалу [97].

Вільну енергію системи визначаємо за формулою

$$F = U - kT \ln G, \quad (10)$$

де U — внутрішня конфігураційна енергія, G — термодинамічна ймовірність, k — Больцманнова стала, T — абсолютна температура.

Внутрішня конфігураційна енергія визначається сумою енергій парних взаємодій атомів К–Р, К–К, Р–Р на віддальх (1). З урахуванням взаємодій всіх пар атомів Калію та Фосфору на віддальх, прийнятих у (2) та (4), внутрішню енергію можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} U = & -N_{\text{КР}}^{(12)}(r_1) \upsilon_{\text{КР}}(r_1) - N_{\text{КР}}^{(12)}(r_1 - \Delta_1) \upsilon_{\text{КР}}(r_1 - \Delta_1) - N_{\text{КР}}^{(12)}(r_2) \upsilon_{\text{КР}}(r_2) - \\ & - N_{\text{КР}}^{(12)}(r_2 - \Delta_2) \upsilon_{\text{КР}}(r_2 - \Delta_2) - N_{\text{КР}}^{(12)}(r_2 + \Delta_2) \upsilon_{\text{КР}}(r_2 + \Delta_2) - \\ & - N_{\text{КК}}^{(11)}(r_3) \upsilon_{\text{КК}}(r_3) - N_{\text{КК}}^{(11)}(r_3 - \Delta_3) \upsilon_{\text{КК}}(r_3 - \Delta_3) - \\ & - N_{\text{КК}}^{(11)}(r_3 + \Delta_3) \upsilon_{\text{КК}}(r_3 + \Delta_3) - N_{\text{РР}}^{(22)}(r_3) \upsilon_{\text{РР}}(r_3) - \\ & - N_{\text{РР}}^{(22)}(r_3 - \Delta_3) \upsilon_{\text{РР}}(r_3 - \Delta_3) - N_{\text{РР}}^{(22)}(r_3 + \Delta_3) \upsilon_{\text{РР}}(r_3 + \Delta_3) - \\ & - N_{\text{КР}}^{(12)}(r_3) \upsilon_{\text{КР}}(r_3) - N_{\text{КР}}^{(12)}(r_3 - \Delta_3) \upsilon_{\text{КР}}(r_3 - \Delta_3) - \\ & - N_{\text{КР}}^{(12)}(r_3 + \Delta_3) \upsilon_{\text{КР}}(r_3 + \Delta_3) - N_{\text{КК}}^{(11)}(r_4) \upsilon_{\text{КК}}(r_4) - \\ & - N_{\text{КК}}^{(11)}(r_4 - \Delta_4) \upsilon_{\text{КК}}(r_4 - \Delta_4) - N_{\text{КК}}^{(11)}(r_4 + \Delta_4) \upsilon_{\text{КК}}(r_4 + \Delta_4) - \\ & - N_{\text{РР}}^{(22)}(r_4) \upsilon_{\text{РР}}(r_4) - N_{\text{РР}}^{(22)}(r_4 - \Delta_4) \upsilon_{\text{РР}}(r_4 - \Delta_4) - \\ & - N_{\text{РР}}^{(22)}(r_4 + \Delta_4) \upsilon_{\text{РР}}(r_4 + \Delta_4), \end{aligned} \quad (11)$$

де $N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_n)$, $N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_n \pm \Delta_n)$ — числа пар атомів сорту α , $\beta = \text{К, Р}$, які знаходяться у вузлах типу i , $j = 1, 2$ на віддальх r_n або $r_n \pm \Delta_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$), вказаних у дужках, а величини $\upsilon_{\alpha\beta}(r_n)$, $\upsilon_{\alpha\beta}(r_n \pm \Delta_n)$ є енергіями взаємодії пар атомів α , $\beta = \text{К, Р}$, взятими з оберненим знаком, на віддальх r_n і $r_n \pm \Delta_n$ відповідно. В формулі (11) верхні індекси «0» у величин r_n випущено.

Нижче енергії міжатомової взаємодії записуватимемо так:

$$\begin{aligned} \upsilon_{\text{КР}}(r_1) &= \upsilon_{\text{КР}}^{(1)}, \quad \upsilon_{\text{КР}}(r_1 + \Delta_1) = \upsilon_{\text{КР}}^{(1)} \pm \delta_{\text{КР}}^{(1)}, \\ \upsilon_{\text{КР}}(r_2) &= \upsilon_{\text{КР}}^{(2)}, \quad \upsilon_{\text{КР}}(r_2 \pm \Delta_2) = \upsilon_{\text{КР}}^{(2)} \pm \delta_{\text{КР}}^{(2)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \upsilon_{\text{KK}}(r_3) &= \upsilon_{\text{KK}}^{(3)}, \quad \upsilon_{\text{KK}}(r_3 \pm \Delta_3) = \upsilon_{\text{KK}}^{(3)} \pm \delta_{\text{KK}}^{(3)}, \\
 \upsilon_{\text{PP}}(r_3) &= \upsilon_{\text{PP}}^{(3)}, \quad \upsilon_{\text{PP}}(r_3 \pm \Delta_3) = \upsilon_{\text{PP}}^{(3)} \pm \delta_{\text{PP}}^{(3)}, \\
 \upsilon_{\text{KP}}(r_3) &= \upsilon_{\text{KP}}^{(3)}, \quad \upsilon_{\text{KP}}(r_3 \pm \Delta_3) = \upsilon_{\text{KP}}^{(3)} \pm \delta_{\text{KP}}^{(3)}, \\
 \upsilon_{\text{KK}}(r_4) &= \upsilon_{\text{KK}}^{(4)}, \quad \upsilon_{\text{KK}}(r_4 \pm \Delta_4) = \upsilon_{\text{KK}}^{(4)} \pm \delta_{\text{KK}}^{(4)}, \\
 \upsilon_{\text{PP}}(r_4) &= \upsilon_{\text{PP}}^{(4)}, \quad \upsilon_{\text{PP}}(r_4 \pm \Delta_4) = \upsilon_{\text{PP}}^{(4)} \pm \delta_{\text{PP}}^{(4)}.
 \end{aligned} \tag{12}$$

Розрахунок чисел пар $N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_n)$, $N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_n \pm \Delta_n)$ для досліджуваної структури (рис. 2, б) дає наступні вирази:

$$\begin{aligned}
 N_{\text{KP}}^{(12)}(r_1) &= 4N(P_r^{(1)}P_r^{(2)} + P_l^{(1)}P_l^{(2)}) = 0, \\
 N_{\text{KP}}^{(12)}(r_2) &= 2N(P_r^{(1)}P_r^{(2)} + P_l^{(1)}P_l^{(2)}) = 0, \\
 N_{\text{KK}}^{(11)}(r_3) &= 2N(P_r^{(1)^2} + P_l^{(1)^2}) = 2N, \\
 N_{\text{PP}}^{(22)}(r_3) &= 2N(P_r^{(2)^2} + P_l^{(2)^2}) = 2N, \\
 N_{\text{KP}}^{(12)}(r_3) &= 4N(P_r^{(1)}P_r^{(2)} + P_l^{(1)}P_l^{(2)}) = 0, \\
 N_{\text{KK}}^{(11)}(r_4) &= 4N(P_r^{(1)^2} + P_l^{(1)^2}) = 4N, \\
 N_{\text{PP}}^{(22)}(r_4) &= 4N(P_r^{(2)^2} + P_l^{(2)^2}) = 4N,
 \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}
 N_{\text{KP}}^{(12)}(r_1 + \Delta_1) &= 4N(P_r^{(1)}P_l^{(2)} + P_r^{(2)}P_l^{(1)}) = 4N, \\
 N_{\text{KP}}^{(12)}(r_2 \pm \Delta_2) &= N(P_r^{(1)}P_l^{(2)} + P_r^{(2)}P_l^{(1)}) = N, \\
 N_{\text{KK}}^{(11)}(r_3 \pm \Delta_3) &= 2NP_r^{(1)}P_l^{(1)} = 0, \quad N_{\text{PP}}^{(22)}(r_3 \pm \Delta_3) = 2NP_r^{(2)}P_l^{(2)} = 0, \\
 N_{\text{KP}}^{(12)}(r_3 \pm \Delta_3) &= 2N(P_r^{(1)}P_l^{(2)} + P_r^{(2)}P_l^{(1)}) = 2N, \\
 N_{\text{KK}}^{(11)}(r_4 \pm \Delta_4) &= 4NP_r^{(1)}P_l^{(1)} = 0, \quad N_{\text{PP}}^{(22)}(r_4 \pm \Delta_4) = 4NP_r^{(2)}P_l^{(2)} = 0.
 \end{aligned}$$

Праворуч у формулах (13) виписано значення чисел пар, що розглядаються, за повного впорядкування, коли $P_r^{(1)} = 1$, $P_l^{(1)} = 0$, $P_r^{(2)} = 1$, $P_l^{(2)} = 1$.

Підставляючи числа атомових пар (13) у формулу (11) для енергії U , з урахуванням співвідношень (6) знаходимо внутрішню енергію кристалу, виражену через ймовірності (5), у вигляді

$$\begin{aligned}
 U &= -2N \left[2\upsilon_{\text{KP}}^{(1)} + \upsilon_{\text{KP}}^{(2)} + (\upsilon_{\text{KK}}^{(3)} + \upsilon_{\text{PP}}^{(3)} + 2\upsilon_{\text{KP}}^{(3)}) + \right. \\
 &\quad \left. + 2(\upsilon_{\text{KK}}^{(4)} + \upsilon_{\text{PP}}^{(4)}) + 2(P_r^{(1)}P_l^{(2)} + P_r^{(2)}P_l^{(1)})\delta \right],
 \end{aligned} \tag{14}$$

де $\delta = \delta_{\text{KP}}^{(1)}$.

Підставляючи в одержану формулу (14) ймовірності (9), знаходимо конфігураційну енергію

$$U = -2N(\nu - \xi_1 \xi_2 \delta) \quad (15)$$

як функцію параметрів порядку ξ_1 , ξ_2 й енергетичних констант ν і δ . У (15) введено наступне позначення:

$$\nu = 2\nu_{\text{KP}}^{(1)} + \nu_{\text{KP}}^{(2)} + (\nu_{\text{KK}}^{(3)} + \nu_{\text{PP}}^{(3)} + 2\nu_{\text{KP}}^{(3)}) + 2(\nu_{\text{KK}}^{(4)} + \nu_{\text{PP}}^{(4)}) - \delta. \quad (16)$$

Термодинамічна ймовірність G визначається правилами комбінаторики:

$$G = N_1! / (N_r^{(1)}! N_l^{(1)}!) \cdot N_2! / (N_r^{(2)}! N_l^{(2)}!). \quad (17)$$

Беручи до уваги Стирлінгову формулу $\ln X! \cong X(\ln X - 1)$, слухну для великих чисел X , з урахуванням формул (5) для ймовірностей $P_r^{(1)}$, $P_l^{(1)}$, $P_r^{(2)}$, $P_l^{(2)}$ знаходимо натуральний логаритм термодинамічної ймовірності G у вигляді

$$\ln G = -N(P_r^{(1)} \ln P_r^{(1)} + P_l^{(1)} \ln P_l^{(1)} + P_r^{(2)} \ln P_r^{(2)} + P_l^{(2)} \ln P_l^{(2)}), \quad (18)$$

який, з урахуванням формул (9), набуває вигляду

$$\begin{aligned} \ln G = -\frac{1}{2} N \left[(1 + \xi_1) \ln \frac{1 + \xi_1}{2} + (1 - \xi_1) \ln \frac{1 - \xi_1}{2} + \right. \\ \left. + (1 + \xi_2) \ln \frac{1 + \xi_2}{2} + (1 - \xi_2) \ln \frac{1 - \xi_2}{2} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Підставляючи у формулу (10) для вільної енергії F співвідношення (14), (18) або (15), (19) для величин U і $\ln G$, знаходимо вільну енергію кристалу, виражену через ймовірності $P_r^{(1)}$, $P_l^{(1)}$, $P_r^{(2)}$, $P_l^{(2)}$ або через параметри порядку ξ_1 , ξ_2 відповідно, у вигляді

$$\begin{aligned} F = -2N \left[\nu - \delta + 2(P_r^{(1)} P_l^{(2)} + P_r^{(2)} P_l^{(1)}) \delta \right] + \\ + kTN \left[P_r^{(1)} \ln P_r^{(1)} + P_l^{(1)} \ln P_l^{(1)} + P_r^{(2)} \ln P_r^{(2)} + P_l^{(2)} \ln P_l^{(2)} \right], \end{aligned} \quad (20)$$

або

$$\begin{aligned} F = -2N(\nu - \xi_1 \xi_2 \delta) + \frac{1}{2} kTN \left[(1 + \xi_1) \ln \frac{1 + \xi_1}{2} + \right. \\ \left. + (1 - \xi_1) \ln \frac{1 - \xi_1}{2} + (1 + \xi_2) \ln \frac{1 + \xi_2}{2} + (1 - \xi_2) \ln \frac{1 - \xi_2}{2} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Остання формула визначає залежність вільної енергії кристалу від температури T , параметрів порядку ξ_1, ξ_2 й енергетичних констант υ, δ .

Зміна вільної енергії системи зі зміною параметрів порядку від значень ξ_1, ξ_2 до нуля в розрахунку на один вузол кристалічної ґратниці дорівнює

$$f = \frac{F(\xi_1, \xi_2) - F(0, 0)}{2N} = -\upsilon + \xi_1 \xi_2 \delta + \frac{kT}{4} \left[(1 + \xi_1) \ln \frac{1 + \xi_1}{2} + (1 - \xi_1) \ln \frac{1 - \xi_1}{2} + (1 + \xi_2) \ln \frac{1 + \xi_2}{2} + (1 - \xi_2) \ln \frac{1 - \xi_2}{2} + 2 \ln 2 \right]. \quad (22)$$

Умови термодинамічної рівноваги системи визначаються рівностями:

$$\partial f / \partial \xi_1 = 0, \quad \partial f / \partial \xi_2 = 0, \quad (23)$$

які з урахуванням формули (22) дають співвідношення:

$$kT \ln \frac{1 + \xi_1}{1 - \xi_1} = -4\delta \xi_2, \quad kT \ln \frac{1 + \xi_2}{1 - \xi_2} = -4\delta \xi_1. \quad (24)$$

Одержані рівняння (24) допускають розв'язки $\xi_2 = -\xi_1$ і $\xi_2 = \xi_1$. За таких заміन перше рівняння (24) переходить у друге і навпаки. Нас цікавить перший розв'язок

$$\xi = \xi_1 = -\xi_2, \quad (25)$$

яке відповідає зміщенням атомів Калію та Фосфору в протилежних напрямках. В цьому випадку обидва рівняння термодинамічної рівноваги (24) системи перетворюються на одне.

Вільна енергія (22) та рівняння рівноважного стану (24) набувають вигляду:

$$f = -\upsilon - \xi^2 \delta + \frac{kT}{2} \left[(1 + \xi) \ln \frac{1 + \xi}{2} + (1 - \xi) \ln \frac{1 - \xi}{2} + 2 \ln 2 \right], \quad (26)$$

$$kT \ln \frac{1 + \xi}{1 - \xi} = 4\delta \xi. \quad (27)$$

Вважаючи в рівнянні (27), що $\xi \rightarrow 0$, знаходимо температуру фазового переходу (точку Кюрі) T_0 :

$$kT_0 = 2\delta = \omega_0; \quad (28)$$

величина ω_0 є енергією впорядкування системи.

У процесі впорядкування величина енергії впорядкування ω може залежати від міжатомових віддалей, а з урахуванням останніх — від параметра порядку ξ . Розрахунки показують [97], що енергія впорядкування в загальному випадку є дробово-раціональною функцією з поліномами в чисельнику та знаменнику четвертого степеня за параметром порядку ξ . У окремих випадках ця залежність спрощується, і величина ω може бути квадратичною функцією параметра ξ . Розглянемо останній випадок, коли

$$\omega \cong \omega_0 + \alpha \xi^2. \quad (29)$$

У такому варіанті температурна залежність параметра порядку $\xi = \xi(T)$ визначається формулою

$$kT \ln \left(\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right) \cong 2(\omega_0 + \alpha \xi^2) \xi \quad (30)$$

з температурою упорядкування (28).

На рисунку 3 наведено графіки температурної залежності параметра порядку, побудовані за формулою (30) для різних значень безрозмірного енергетичного параметра α/ω_0 . Експериментально така залежність характеризується графіками температурної залежності ступеня спонтанної поляризації $P(T)$ на рис. 1, а.

Як видно з рисунку 3, характер залежності $\xi(T)$ поблизу точки Кюрі сильно залежить від значення енергетичного параметра α/ω_0 . За від'ємних значень величини α графіки $\xi(T)$ навколо T_0

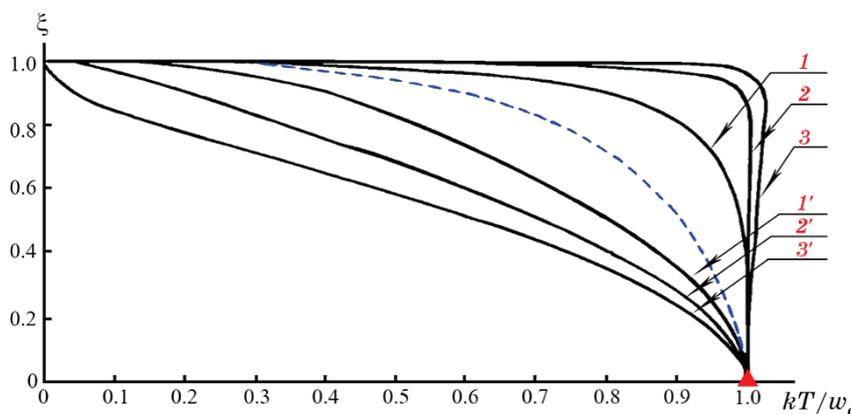


Рис. 3. Розрахункові графіки температурної залежності параметра порядку спонтанної поляризації, побудовані за формулою (30) для значень енергетичного параметра $\alpha/\omega_0 = 0$ (пунктирна крива), $\pm 0,2$, $\pm 0,4$, $\pm 0,6$ (криві 1, 2, 3 для знаку «+» і 1', 2', 3' для знаку «-»)³.

виявляються пологими. Якщо ж $\alpha > 0$, графіки в розглянутому температурному інтервалі (поблизу T_0) стають крутими, і зі збільшенням числового значення величини α фазовий перехід навіть може виявитися перетворенням першого роду.

З порівняння розрахункових графіків на рис. 3 з експериментальними на рис. 2, а можна зробити висновок про те, що в KDP-кристалах, в яких перетворення парафази у ферофазу відбувається за типом переходу другого роду, близьким до першого роду, залежність $\xi = \xi(T)$ має описуватися функцією (30) з додатнім значенням енергетичного параметра α , наприклад $\alpha/\omega_0 = 0,2$. У цьому випадку параметер порядку, так само як і спонтанна поляризація, поблизу температури Кюрі змінюється неперервно, але різко.

3. КОНФІГУРАЦІЙНА ТЕПЛОМІСТКІСТЬ

Знаючи внутрішню енергію системи, яка з розрахунку на один вузол кристалічної ґратниці для $\xi = \xi_1 = -\xi_2$ з урахуванням формул (15) і (29) дорівнює

$$u = \frac{U}{2N} = -\frac{1}{2}(\omega_0 + \alpha\xi^2)\xi^2, \tag{31}$$

можна оцінити температурну залежність тепломісткості за формулою

$$C = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial \xi} \frac{d\xi}{dT} = -(\omega_0 + 2\alpha\xi^2)\xi \frac{d\xi}{dT}. \tag{32}$$

Для цього температурні залежності величин ξ та $d\xi/dT$ мають бути визначені з формули (30). Диференціюючи рівність (30) за температурою, знаходимо похідну $d\xi/dT$:

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{k}{2} \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} \left/ \left(\omega_0 + 6\alpha\xi^2 - \frac{kT}{1-\xi^2} \right) \right., \tag{33}$$

а далі тепломісткість C в одиницях Больцманової сталої як

$$\frac{C}{k} = \frac{\left(1 + 2 \frac{\alpha}{\omega_0} \xi^2 \right) \xi \ln \frac{1+\xi}{1-\xi}}{2 \left(\frac{kT}{\omega_0} / (1-\xi^2) - 1 - 6 \frac{\alpha}{\omega_0} \xi^2 \right)}. \tag{34}$$

На рисунку 4 наведено графіки функції $C(T)$ в області фазового переходу, побудовані за формулою (34) для різних значень безро-

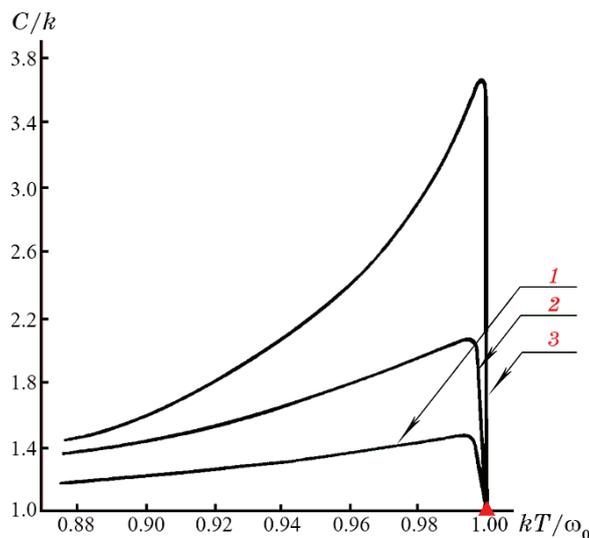


Рис. 4. Розрахункові графіки температурної залежності конфігураційної теплоємності кристалу в області фазового переходу, побудовані за формулою (34) з урахуванням залежності $\zeta(T)$ (30) для значень енергетичного параметра $\alpha/\omega_0 = 0, 0,05, 0,1$ (криві 1, 2, 3).⁴

змірного енергетичного параметра α/ω_0 ; водночас для кожного значення величини α/ω_0 і певної температури за формулою (30) визначалося значення параметра порядку ζ , яке потім підставлялося у формулу (34).

Як видно з рисунку 4, в точці фазового переходу конфігураційна теплоємність зростає та має пік, який є тим гострішим і вищим, чим більше значення величини α/ω_0 . Це означає, що в KDP-кристалах фазовий перехід параелектрик–фероелектрик здійснюється за позитивних значень величини α/ω_0 і має бути близьким до переходу першого роду; водночас зі збільшенням коефіцієнта α/ω_0 зростає стрибок теплоємності в точці Кюрі T_0 .

Порівняння розрахункового графіка (рис. 4) з експериментальними графіками (рис. 1, в, г) вказує на якісну відповідність теорії експерименту.

5. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОТЕНЦІЯЛ. ЗАЛЕЖНІСТЬ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКУ ВІД НАПРУЖЕНОСТІ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ

Якщо досліджуваний кристал перебуває у зовнішньому електричному полі з напруженістю \vec{E} та під дією зовнішнього механічного орієнтованого напруження $\vec{\sigma}$, то його стан буде визначатися

термодинамічним потенціалом. Воднораз ступінь спонтанної поляризації P та деформації X будуть пропорційні параметру порядку ξ :

$$P = k'\xi, \quad X = k''\xi. \quad (35)$$

Тому термодинамічний потенціал може бути визначений за формулою

$$\Phi = F \pm \bar{E}P \pm \bar{\sigma}X = F \pm 2Nk'E\xi - 2Nk''\sigma\xi, \quad (36)$$

де знаки «+» і «-» відповідають роботі зовнішніх сил або роботі, яка виконується системою.

З урахуванням формул (26), (35) і (36) змінення термодинамічного потенціалу у розрахунку на один вузол кристалічної ґратниці буде дорівнювати

$$\begin{aligned} \phi = \frac{\Phi(\xi) - \Phi(0)}{2N} = & -\frac{1}{2}(\omega_0 + \alpha\xi^2)\xi^2 + \\ & + \frac{1}{2}kT \left[(1 + \xi) \ln \frac{1 + \xi}{2} + (1 - \xi) \ln \frac{1 - \xi}{2} + 2 \ln 2 \right] - k'E\xi - k''\sigma\xi. \end{aligned} \quad (37)$$

Рівняння рівноважного стану набуває вигляду:

$$-(\omega_0 + 2\alpha\xi^2)\xi + \frac{1}{2}kT \ln \frac{1 + \xi}{1 - \xi} - k'E - k''\sigma = 0. \quad (38)$$

За відсутності зовнішніх сил ($E = \sigma = 0$), вважаючи у (38) $\xi \rightarrow 0$ і враховуючи, що $\omega_0 = kT_0$, знаходимо температурну залежність параметра порядку поблизу точки Кюрі у вигляді

$$\xi \simeq \sqrt{\frac{k(T - T_0)}{2\alpha}}. \quad (39)$$

З цього співвідношення випливає, що без порядку за температури $T > T_0$ маємо $\alpha > 0$. Якщо ж $T < T_0$, то для фазового переходу другого роду має бути $\alpha < 0$. Однак за фазових переходів, близьких до першого роду, температура фазового перетворення може дещо перевищувати температуру Кюрі, і, як було з'ясовано вище, можливим є випадок, що упорядкований стані поблизу точки Кюрі матимемо для $T > T_0$ та $\alpha > 0$.

Вважаючи в рівнянні (38) $\sigma = 0$, знаходимо співвідношення

$$k'E = (2\alpha\xi^2 + \omega_0)\xi - \frac{1}{2}kT \ln \frac{1 + \xi}{1 - \xi}, \quad (40)$$

яке визначає залежність параметра порядку від напруженості

зовнішнього поля $\xi = \xi(E)$. Задаючи в рівнянні (40) різні числові значення параметра порядку ($0 \leq |\xi| \leq 1$), можна визначити величину $k'E$ для певних температур і побудувати для заданих температур графіки $\xi(E)$.

Зручно ввести у розгляд безрозмірну величину

$$x = (T - T_0) / T_0 \quad (41)$$

і встановити залежність $\xi(E)$ для різних значень x . У цьому випадку формула (40) набуває вигляду

$$\frac{k'}{\omega_0} E = \left(2 \frac{\alpha}{\omega_0} \xi^2 + 1 \right) \xi - \frac{1}{2} (1 - x) \ln \frac{1 + \xi}{1 - \xi}. \quad (42)$$

Поблизу точки Кюрі, де $\xi \rightarrow 0$, з урахуванням, що $\ln \frac{1 + \xi}{1 - \xi} \simeq 2\xi$, замість формули (42) можна одержати наближену формулу

$$\frac{k'}{\omega_0} E \simeq 2 \frac{\alpha}{\omega_0} \xi^3 + x\xi. \quad (43)$$

З формул (42), (43) випливає, що залежність $\xi(E)$ має бути нелінійною.

На рисунку 5 зображено графіки залежності $\xi = \xi(E)$, побудовані за наближеною формулою (43) (неперервні криві) та більш точною формулою (42) (пунктирні криві) для різних значень ве-

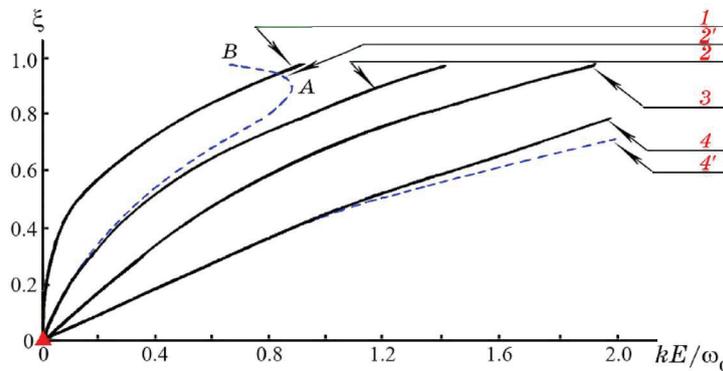


Рис. 5. Розрахункові графіки параметра порядку, що характеризує ступінь спонтанної поляризації, для різних температур ($x = (T - T_0)/T_0$), залежно від напруженості зовнішнього електричного поля, побудовані за формулами (43) (неперервні криві 1, 2, 3, 4) та (42) (пунктирні криві 2', 4') для $\alpha/\omega_0 = 0,5$ і числових значень величини $x = 0, 0,5, 1, 2$ (криві 1, 2, 3, 4).⁵

личини x і енергетичного параметра $\alpha/\omega_0=0,5$. Як видно з рис. 5, залежність $\xi(E)$ є нелінійною, але зі збільшенням значення x наближається до лінійної. Графіки, що відповідають значенню $x=1$ і побудовані за формулами (42), (43), збігаються. Для $x < 1$ пунктирні криві, що відповідають більш точній формулі (42), проходять вище, а для $x > 1$ — нижче неперервних кривих, побудованих з використанням наближеної формули (43). Крім того, пунктирна крива 2' має особливість у вигляді наявності екстремуму величини E . Це можна пояснити тим, що додатні значення параметра $\alpha > 0$ відповідають фазовому переходу першого роду. Ділянка AB кривої 2' (рис. 5) відповідає нестабільному стану та не реалізується. Для значення параметра порядку, що відповідає точці A ($\xi \approx 0,9$), має відбуватися різке за фазових переходів першого роду стрибкоподібне зменшення ступеня поляризації кристалу до нульового значення. Тому особливість, виявлена в розрахунках, не має проявитися експериментально.

Порівняння розрахункових графіків (рис. 5) для $\alpha > 0$ з експериментальними кривими (рис. 1, б) вказує на їхню якісну відповідність.

6. ДІЕЛЕКТРИЧНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ

Формули (42) або (43) уможливають оцінити діелектричну сприйнятливість χ або діелектричну проникність $\epsilon = 1 + \chi$ кристалу.

Діелектрична сприйнятливість визначається формулою

$$\epsilon_0 \chi = \partial P / \partial E = k' \partial \xi / \partial E, \tag{44}$$

де ϵ_0 — електрична постійна, яку включаємо у коефіцієнт k' .

Для дигідрофосфату Калію діелектрична проникність є тензором з компонентами $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}$. Розглянемо компоненту вздовж полярної осі c $\epsilon_c = \epsilon_{33}$ та відповідну їй діелектричну сприйнятливість χ .

Використовуючи наближену формулу (43), яка є слушною поблизу точки Кюрі, знаходимо співвідношення

$$k'^2 \frac{1}{\chi} = 6\alpha\xi^2 + x, \tag{45}$$

що з урахуванням формул (39) і (41) дає

$$k'^2 \frac{1}{\chi} = \begin{cases} 2k(T - T_0) & \text{для } \xi \neq 0, \\ -k(T - T_0) & \text{для } \xi = 0. \end{cases} \tag{46}$$

Як бачимо з одержаних виразів (46), у цьому випадку викону-

ється правило негативної двійки:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{\xi \neq 0} / \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{\xi = 0} = -2. \quad (47)$$

Використовуючи більш точну формулу (42), одержуємо обернену діелектричну сприйнятливість у вигляді

$$\frac{k'^2}{\omega_0} \frac{1}{\chi} = \begin{cases} -2x \left[1 + \frac{1+x}{2} \left(x - \frac{2\alpha}{\omega_0} \right)^{-1} \right], & \text{якщо } \xi \neq 0, \\ x, & \text{якщо } \xi = 0. \end{cases} \quad (48)$$

Як бачимо із цих співвідношень, залежність оберненої діелектричної сприйнятливості від температури $1/\chi(x)$ за відсутності дипольного впорядкування ($\xi = 0$) є лінійною. Однак за $\xi \neq 0$ ця залежність вже є нелінійною. Та поблизу точки Кюрі ($x \rightarrow 0$) залежність $1/\chi(x)$ близька до лінійної; тому слухним є й правило негативної двійки. Діелектрична ж сприйнятливість для $x \rightarrow 0$ ($T \rightarrow T_0$) збільшується до нескінченности ($\chi \rightarrow 0$).

Порівняння одержаних розрахункових графіків з експериментальними на рис. 1, ∂ для діелектричної проникності знову вка-

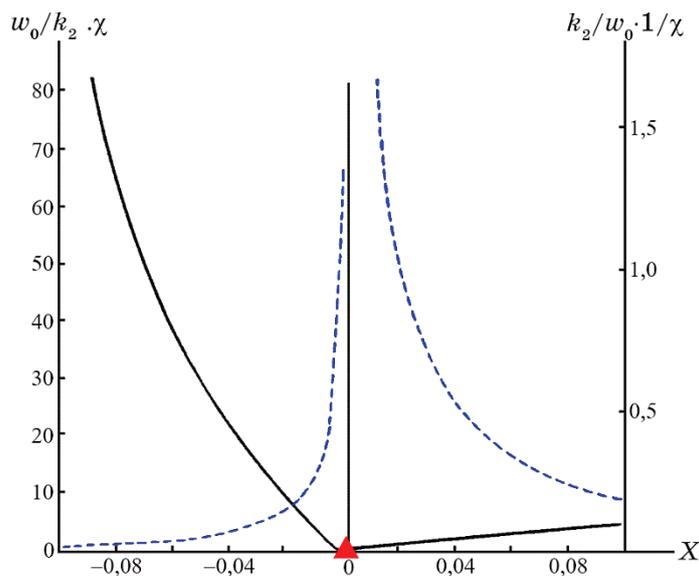


Рис. 6. Розрахункові графіки температурної залежності ($x = (T - T_0)/T_0$) оберненої ($1/\chi$ — суцільні криві) та прямої (χ — пунктирні криві) діелектричних сприйнятливостей, побудовані за формулою (48) для чисельного значення енергетичного параметра $2\alpha/\omega_0 = -0,15$.⁶

зує на їхню якісну відповідність. Ці закономірності ілюструються графіками на рис. 6, побудованими для енергетичного параметра $2\alpha/\omega_0 = -0,15$. Залежність $1/\varepsilon_c(T)$ для кристалу KN_2PO_4 за $T > T_0 = 123 \text{ K}$ є лінійною. Для $T \rightarrow T_0$ експериментальний графік $\varepsilon_c(T)$ має гострий пік.

Також варто зазначити, що, оскільки для досліджуваних кристалів параметри порядку спонтанної поляризації та деформації збігаються, то температурні залежності для прямої й оберненої пружних податливостей можна одержати аналогічними до одержаних для прямої й оберненої діелектричних проникностей. Для цього в рівнянні (38) слід покласти $E = 0$; в результаті одержуємо залежність $\xi(\sigma)$, аналогічну тій, що впливає з рівняння (40) для $\xi(E)$.

Такі дослідження уможливають пояснити й обґрунтувати збільшення спонтанної деформації X з пониженням температури $T \rightarrow T_0$ (рис. 1, ж), різке зменшення модуля пружності C_{66} (рис. 1, з) та модуля зсуву G (рис. 1, і) в точці Кюрі. Водночас, відповідно до теоретичних розрахунків, залежність $G(T)$ для кристалу KN_2PO_4 поблизу температури Кюрі має бути лінійною, що проявляється й експериментально, а нахили кривої $G(T)$ для $T < T_0$ і $T > T_0$ є такими, що тангенс кута нахилу першого за абсолютною величиною перевищує такий для $T > T_0$.

7. ВИСНОВКИ

Таким чином, розроблена статистична теорія спонтанної поляризації та деформації у нанодисперсних порошків KDP-кристалів з урахуванням інтерпретації фазового переходу параелектрик-фероелектрик як типу впорядкування дала змогу встановити та пояснити температурну залежність параметра порядку, характер цієї залежності, близький до переходу першого роду, залежність параметра порядку від напруженості зовнішнього електричного поля, обґрунтувати прояв її нелінійності.

З'ясовано особливість температурної залежності конфігураційної теплоємності та показано, що вона близька до експериментальної саме для випадку фазового переходу, близького за родом до першого.

Також показано, що температурні залежності прямої й оберненої сприйнятливостей є такими, що справедливим є закон Кюрі-Вейсса (нелінійна залежність величини $1/\chi$ від температури), а поблизу точки Кюрі виконується правило від'ємної двійки.

Усі виявлені закономірності було порівняно з експериментальними даними й одержано якісну відповідність результатів розрахункової аналізи й експерименту, що свідчить про коректність (адекватність) розробленої статистичної теорії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, E. A. Lysenko, T. N. Golovchenko, and N. F. Javadov, *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, **F2**: 53 (2008); https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_5
2. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. D. Zolotareno, and T. N. Veziroglu, *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, **F2**: 85 (2008); https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_7
3. O. D. Zolotareno, O. P. Rudakova, M. T. Kartel, H. O. Kaleniuk, A. D. Zolotareno, D. V. Schur, and Y. O. Tarasenko, *Poverkhnya*, Iss. 12(27): 263 (2020) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/Surface.2020.12.263>
4. Ol. D. Zolotareno, O. P. Rudakova, N. E. Akhanova, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, Z. A. Matysina, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotareno, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 725 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.725>
5. D. S. Kerimbekov, N. E. Akhanova, M. T. Gabdullin, Kh. A. Abdullin, D. G. Batryshev, A. D. Zolotareno, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotareno, and D. V. Shchur, *Journal of Problems in the Evolution of Open Systems*, **24**, Nos. 3–4: 79 (2023); <https://doi.org/10.26577/JPEOS.2022.v24.i2.i6>
6. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. I. Zarko, G. P. Prykhod'ko, T. V. Krupska, A. P. Golovan, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charnas, and M. T. Kartel, *Chemical Physics*, **459**: 172 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.08.016>
7. M. M. Nishchenko, S. P. Likhtorovich, A. G. Dubovoy, and T. A. Rashevskaya, *Carbon*, **41**, No. 7: 1381 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00065-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00065-4)
8. N. Y. Akhanova, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, N. S. Anikina, An. D. Zolotareno, O. Ya. Krivushchenko, Ol. D. Zolotareno, B. M. Gorelov, E. Erlanuli, and D. G. Batrishev, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **11**, No. 3: 429 (2020); <https://doi.org/10.15407/hftp11.03.429>
9. Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotareno, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, A. P. Pomytkin, An. D. Zolotareno, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotareno, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 3: 510 (2022); <https://doi.org/10.15407/ufm.23.03.510>
10. N. Ye. Akhanova, D. V. Shchur, A. P. Pomytkin, Al. D. Zolotareno, An. D. Zolotareno, N. A. Gavrylyuk, M. Ualkhanova, W. Bo, and D. Ang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **21**: 2435 (2021); <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.18970>
11. O. D. Zolotareno, E. P. Rudakova, A. D. Zolotareno, N. Y. Akhanova, M. N. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, T. V. Myronenko, A. D. Zolotareno, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, Yu. O. Tarasenko, and O. O. Havryliuk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **13**, No. 3: 259 (2022); <https://doi.org/10.15407/hftp13.03.259>
12. D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, O. P. Zolotareno, M. V. Chymbai, N. Y. Akhanova, M. Sultagazina, and E. P. Zolotareno,

- Physical Sciences and Technology*, **6**, Nos. 1–2: 46 (2019);
<https://doi.org/10.26577/phst-2019-1-p9>
13. M. Baibarac, I. Baltog, S. Frunza, A. Magrez, D. Schur, and S. Y. Zaginaichenko, *Diamond and Related Materials*, **32**: 72 (2013);
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.12.006>
 14. Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, V. A. Lavrenko, S. Yu. Zaginaichenko, N. A. Shvachko, O. V. Milto, V. B. Molodkin, A. E. Perekos, V. M. Nadutov, and Yu. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 127;
https://doi.org/10.1007/978-94-007-0899-0_10
 15. M. Ualkhanova, A. Y. Perekos, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, N. A. Gavrylyuk, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, N. Akhanova, and S. Orazbayev, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications*, **3**, No. 3: 1 (2019);
<https://doi.org/10.18875/2577-7920.3.302>
 16. V. A. Lavrenko, I. A. Podchernyaeva, D. V. Shchur, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**: 504 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z>
 17. Ol. D. Zolotarenko, M. N. Ualkhanova, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **13**, No. 2: 209 (2022);
<https://doi.org/10.15407/hftp13.02.209>
 18. Z. A. Matysina, Ol. D. Zolotarenko, M. Ualkhanova, O. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, N. A. Gavrylyuk, O. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 3: 528 (2022);
<https://doi.org/10.15407/ufm.23.03.528>
 19. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, S. Y. Zaginaichenko, A. G. Dubovoy, D. V. Schur, and Y. A. Tarasenko, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 137;
https://doi.org/10.1007/978-94-007-0899-0_11
 20. D. V. Schur, A. G. Dubovoy, S. Yu. Zaginaichenko, V. M. Adejev, A. V. Kotko, V. A. Bogolepov, A. F. Savenko, A. D. Zolotarenko, S. A. Firstov, and V. V. Skorokhod, *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology* (Dordrecht: Springer: 2007), p. 199;
[doi:10.1007/978-1-4020-5514-0_25](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0_25)
 21. M. N. Ualkhanova, A. S. Zhakypov, R. R. Nemkayeva, M. B. Aitzhanov, B. Y. Kurbanov, N. Y. Akhanova, Y. Yerlanuly, S. A. Orazbayev, D. Shchur, A. Zolotarenko, and M. T. Gabdullin, *Energies*, **16**, No. 3: 1450 (2023); <https://doi.org/10.3390/en16031450>
 22. S. Y. Zaginaichenko and Z. A. Matysina, *Carbon*, **41**, No. 7: 1349 (2003);
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00059-9)
 23. V. A. Lavrenko, D. V. Shchur, A. D. Zolotarenko, and A. D. Zolotarenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **57**, No. 9: 596 (2019);
<https://doi.org/10.1007/s11106-019-00021-y>
 24. Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, I. V. Zagorulko, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and O. E. Dubrova,

- Ukrainian Journal of Physics*, **68**, No. 1: 57 (2023);
<https://doi.org/10.15407/ujpe68.1.57>
25. Ol. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **14**, No. 2: 191 (2023);
<https://doi.org/10.15407/hftp14.02.191>
 26. Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, Yu. O. Tarasenko, I. V. Zagorulko, and A. D. Zolotarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 10: 1417 (2021);
<https://doi.org/10.15407/mfint.43.10.1417>
 27. Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, M. Sultangazina, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and Yu. O. Tarasenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 343 (2022);
<https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0343>
 28. Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, N. Y. Akhanova, An. D. Zolotarenko, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, M. Ualkhanova, N. A. Gavrylyuk, M. V. Chymbai, T. V. Myronenko, I. V. Zagorulko, A. D. Zolotarenko, and O. O. Havryliuk, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **13**, No. 4: 415 (2022);
<https://doi.org/10.15407/hftp13.04.415>
 29. Ol. D. Zolotarenko, E. P. Rudakova, An. D. Zolotarenko, N. Y. Akhanova, M. Ualkhanova, D. V. Shchur, M. T. Gabdullin, T. V. Myronenko, A. D. Zolotarenko, M. V. Chymbai, and I. V. Zagorulko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 2: 199 (2023);
<https://doi.org/10.15407/mfint.45.02.019>
 30. Fawzeia Khamis, *Conference NCRMTSA* (Tripoli, Libya: 2023), p. 4;
https://uot.edu.ly/publication_item.php?pubid=7609
 31. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, and N. S. Anikina, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **36**, No. 1: 1143 (2011);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.087>
 32. A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, K. A. Meleshevich, S. Yu. Zaginaichenko, M. V. Lototsky, V. K. Pishuk, L. O. Teslenko, V. V. Skorokhod, *NATO Security Through Science Series A: Chemistry and Biology* (Dordrecht: Springer: 2007), p. 365; https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0_47
 33. S. Zaginaichenko and T. Nejat Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, No. 13: 3330 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.064>
 34. S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, M. V. Lototsky, V. A. Bogolepov, and A. F. Savenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 1: 401 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.087>
 35. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, and T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 6: 2742 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.092>
 36. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Shchur, A. Viziroglu, T. N. Viziroglu, M. T. Gabdullin, N. F. Javadov, An. D. Zolotarenko, and Al. D. Zolotarenko, *Hydrogen in Crystals* (Kiev: 'KIM' Publishing House: 2017).

37. D. V. Schur, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, V. A. Bogolepov, N. S. Anikina, A. D. Zolotareno, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, N. E. Skryabina, *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security* (Dordrecht: Springer: 2011), p. 87; doi:10.1007/978-94-007-0899-0_7
38. Z. A. Matysina, An. D. Zolonarenko, Al. D. Zolonarenko, N. A. Gavrylyuk, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, and M. T. Gabdullin, *Features of the Interaction of Hydrogen with Metals, Alloys and Compounds (Hydrogen Atoms in Crystalline Solids)* (Kiev: 'KIM' Publishing House: 2022).
39. D. V. Schur, M. T. Gabdullin, V. A. Bogolepov, A. Veziroglu, S. Y. Zaginaichenko, A. F. Savenko, and K. A. Meleshevich, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, No. 3: 1811 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011>
40. Z. A. Matysina, O. S. Pogorelova, and S. Yu. Zaginaichenko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, No. 1: 9 (1995); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00106-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00106-5)
41. Z. A. Matysina and S. Yu. Zaginaichenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **21**, Nos. 11–12: 1085 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00050-X)
42. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, I. Smityukh, and V. K. Pishuk, *Journal of Alloys and Compounds*, **330–332**: 70 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01661-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01661-9)
43. Z. A. Matysina and S. Y. Zaginaichenko, *Russian Physics Journal*, **59**, No. 2: 177 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11182-016-0757-0>
44. S. Y. Zaginaichenko, D. A. Zaritskii, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, and L. I. Kopylova, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, No. 24: 7644 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.089>
45. Z. A. Matysina and S. Y. Zaginaichenko, *Physics of Metals and Metallography*, **114**, No. 4: 308 (2013); <https://doi.org/10.1134/S0031918X13010079>
46. Z. A. Matysina, N. A. Gavrylyuk, M. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, M. T. Gabdullin, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, and N. A. Shvachko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, No. 50: 25520 (2021); doi:10.1016/j.ijhydene.2021.05.069
47. D. V. Shchur, S. Y. Zaginaichenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, A. D. Zolotareno, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, A. D. Zolotareno, and A. D. Zolotareno, *Russian Physics Journal*, **64**, No. 1: 89 (2021); doi:10.1007/s11182-021-02304-7
48. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and A. D. Zolotareno, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, No. 9: 7565 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.006>
49. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, T. N. Veziroglu, A. Veziroglu, M. T. Gabdullin, Al. D. Zolotareno, and An. D. Zolotareno, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, No. 33: 16092 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168>
50. Z. A. Matysina, S. Y. Zaginaichenko, D. V. Schur, A. D. Zolotareno, A. D. Zolotareno, M. T. Gabdulin, L. I. Kopylova, and T. I. Shaposhnikova,

- Russian Physics Journal*, **61**, No. 12: 2244 (2019);
<https://doi.org/10.1007/s11182-019-01662-7>
51. D. V. Schur, A. Veziroglu, S. Yu. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, T. N. Veziroglu, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov, An. D. Zolonarenko, and Al. D. Zolonarenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, No. 45: 24810 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205>
 52. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, Al. D. Zolotarenko, An. D. Zolotarenko, and M.T. Gabdulin, *Russian Physics Journal*, **61**, No. 2: 253 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1395-5>
 53. Z. A. Matysinaa, An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, M. T. Kartel, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, M. T. Gabdullin, N. E. Akhanova, T. S. Ramazanov, M. Ualkhanova, and N. A. Shvachkoa, *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, No. 6: 2271; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.225>
 54. Z. A. Matysina, An. D. Zolotarenko, Ol. D. Zolotarenko, T. V. Myronenko, D. V. Schur, E. P. Rudakova, M. V. Chymbai, A. D. Zolotarenko, I. V. Zagorulko, and O. O. Havryliuk, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **14**, No. 2: 210 (2023); doi:10.15407/hftp14.02.210
 55. Z. A. Matysina and D. V. Shchur, *Russian Physics Journal*, **44**, No. 11: 1237 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1015318110874>
 56. V. I. Trefilov, D. V. Shchur, V. K. Pishuk, S. Yu. Zaginaichenko, A. V. Choba, and N. R. Nagornaya, *Renewable Energy*, **16**, Nos. 1–4: 757 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00273-0](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00273-0)
 57. Yu. M. Lytvynenko and D. V. Shchur, *Renewable Energy*, **16**, Nos. 1–4: 753 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00272-9)
 58. D. V. Schur, A. A. Lyashenko, V. M. Adejev, V. B. Voitovich, and S. Yu. Zaginaichenko, *International Journal of Hydrogen Energy*, **20**, No. 5: 405 (1995); [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)00077-D](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)00077-D)
 59. D. V. Schur, V. A. Lavrenko, V. M. Adejev, and I. E. Kirjakova, *International Journal of Hydrogen Energy*, **19**, No. 3: 265 (1994); [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90096-5)
 60. S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, L. O. Teslenko, and A. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, No. 1: 1152 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.088>
 61. S. A. Tikhotskii, I. V. Fokin, and D. V. Schur, *Physics of the Solid Earth*, **47**, No. 4: 327 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1069351311030062>
 62. A. D. Zolotarenko, A. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, D. V. Schur, N. A. Gavrylyuk, T. S. Ramazanov, N. Y. Akhanova, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, No. 11: 7310 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.065>
 63. An. D. Zolotarenko, Al. D. Zolotarenko, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, N. A. Shvachko, A. P. Pomytkin, N. A. Gavrylyuk, D. V. Schur, T. S. Ramazanov, and M. T. Gabdullin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, No. 11: 7281 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.025>
 64. G. Busch, *Helv. Phys. Acta*, **11**: 269 (1938).
 65. J. Hablützel, *Helv. Phys. Acta*, **11**: 489 (1938).
 66. W. P. Mason, *Phys. Rev.*, **55**: 775 (1939).

67. W. Bantle, *Helv. Phys. Acta*, **15**: 373 (1942).
68. A. Arx and W. Bantle, *Helv. Phys. Acta*, **16**: 211 (1943).
69. C. C. Stephenson and J. G. Hooly, *Am. Chem. Soc.*, **66**: 1397 (1944).
70. A. Von Arx and W. Bantle, *Helv. Phys. Acta*, **17**: 298 (1944).
71. W. P. Mason, *Phys. Rev.*, **69**: 173 (1946).
72. B. Zwicker, *Helv. Phys. Acta*, **19**: 523 (1946).
73. M. Beck and H. Granicher, *Helv. Phys. Acta*, **23**: 522 (1950).
74. H. Baumgartner, *Helv. Phys. Acta*, **23**: 651 (1950).
75. H. Baumgartner, *Helv. Phys. Acta*, **24**: 326 (1951).
76. Y. Suemune, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, Nos. 3–4: 802 (1966).
77. Y. Suemune, *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, No. 3: 735 (1967).
78. B. A. Strukov, M. Amin, and V. A. Kopzik, *phys. stat. sol.*, **27**, No. 2: 741 (1968).
79. K. V. Ramanaiah and K. B. P. Varma, *Bulletin of Materials Science*, **5**, No. 2: 147 (1983).
80. B. A. Strukov and A. A. Belov, *Izvestiya AN SSSR. Ser. Fiz.*, **56**, No. 10: 40 (1992) (in Russian).
81. L. N. Korotkov, S. A. Kravchenko, S. A. Gridnev, R. M. Fedosyuk, *Izvestiya AN SSSR. Ser. Fiz.*, **62**, No. 8: 1598 (1998) (in Russian).
82. W. Känzig, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (New York–London: Academic Press: 1964).
83. G. A. Smolensky, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasyukov, and M. S. Schur, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (Leningrad: Nauka: 1971) (in Russian).
84. G. A. Smolensky, *Physics of Ferroelectric Phenomena* (Leningrad: Nauka: 1985) (in Russian).
85. V. M. Rudyak, *Physical Properties of Ferroelectric Crystals* (Kalinin: KGU: 1989).
86. Z. A. Matysina, Investigation of the Paraelectric–Ferroelectric Phase Transition in KDP Crystals, *Izvestiya VUZov. Fizika* (VINITI, Deposit Manuscript No. 1766-VO: 2000), **9**: 23–112 (in Russian).
87. Z. A. Matysina, M. Modlinsky, and V. Chumak, *Abstr. 4th Int. Symp. 'New Materials for Electrochemical Systems'* (Montreal, Canada: 2001), p. 11.
88. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and V. A. Chumak, *Proc. VII Int. Conf. 'ICHMS 2001'* (Alushta: Ukraine: 2001), p. 306; <http://www.aheu.com.ua/ichms01.html>
89. J. West, *Krist.*, **74**: 306 (1930).
90. A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, **188A**, No. 25: 358 (1947).
91. B. C. Frazer and R. Pepinsky, *Acta Cryst.*, **6**: 273 (1953).
92. H. M. Barkla and D. M. Finlayson, *Phil. Mag.*, **44**, No. 7: 109 (1953).
93. G. E. Bacon and R. S. Pease, *Proc. Roy. Soc.*, **220A**: 397 (1953).
94. S. W. Peterson and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.*, **21**: 2084 (1953).
95. H. A. Levy, S. W. Peterson, and S. H. Simonsen, *Phys. Rev.*, **93**: 1120 (1954).
96. G. E. Bacon and R. S. Pease, *Proc. Roy. Soc.*, **230A**: 359 (1955).
97. A. A. Smirnov, *Molecular-Kinetic Theory of Metals* (Moskva: Nauka: 1966) (in Russian).

¹I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Omeljan Pritsak Str.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

²O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

³Kyiv National University of Construction and Architecture,
31, Povitroflots'kyi Ave.,
UA-03037 Kyiv, Ukraine

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

⁵National Nanotechnology Open Laboratory (NNOL),
al-Farabi Kazakh National University,
71, al-Farabi Ave.,
KZ-050040 Almaty, Kazakhstan

⁶The Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,
58, Petropavlivs'ka Str.,
UA-40000 Sumy, Ukraine

⁷G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Experimental graphs of temperature dependence of spontaneous polarization $P(T)$ (a), heat capacity $C(T)$ (б, в), direct and inverse dielectric constant $\varepsilon_i(T)$ (г), coefficient of thermal conductivity $\eta(T)$ (е), spontaneous deformation $X(T)$ (ж), elastic constant $C_{ii}(T)$ (з), shear modulus $G(T)$ (и), as well as the dependence of spontaneous polarization on the electric field intensity $P(E)$ (б) of KDP crystals near the temperature of the paraelectric–ferroelectric phase transition (marked by circles on the abscissa axis of the curves (a)).

² Fig. 2. Unit cell of potassium dihydrogen phosphate KH_2PO_4 . (a) Tetragonal structure of paraelectric modification according to West [89]. (б) Orthorhombic structure of the Fraser ferroelectric modification (oxygen and hydrogen atoms not shown). Arrows indicate the directions of displacements of potassium (K) and phosphorus (P) atoms. Dotted lines indicate the internodal distances; the interaction between the K and P atoms is taken into account in the calculations. —potassium atoms (K), —phosphorus atoms (P), —Oxygen atoms (O), —hydrogen atoms (H).

³ Fig. 3. Calculated graphs of the temperature dependence of the spontaneous-polarization order parameter constructed according to formula (30) for the values of the energy parameter $\alpha/\omega_0 = 0$ (dashed curve), ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.6 (curves 1, 2, 3 for the '+' sign and 1', 2', 3' for the '-' sign).

⁴ Fig. 4. Calculated graphs of the temperature dependence of the configurational heat capacity of the crystal in the phase-transition region constructed according to formula (34) taking into account the dependence $\xi(T)$ (30) for the values of the energy parameter $\alpha/\omega_0 = 0, 0.05, 0.1$ (curves 1, 2, 3).

⁵ Fig. 5. Calculated graphs of the order parameter characterizing the degree of spontaneous polarization for different temperatures ($x = (T - T_0)/T_0$) depending on the intensity of the external electric field constructed according to formulas (43) (continuous curves 1, 2, 3, 4) and (42) (dashed curves 2', 4') for $\alpha/\omega_0 = 0.5$ and numerical values of the quantity $x = 0, 0.5, 1$; 2 (curves 1, 2, 3, 4).

⁶ Fig. 6. Calculation graphs of temperature dependence ($x = (T - T_0)/T_0$) of inverse $1/\chi$ (solid curves) and direct χ (dashed curves) of dielectric susceptibility constructed according to formula (48) for the numerical value of the energy parameter $2\alpha/\omega_0 = -0.15$.

PACS numbers: 61.05.cp, 78.30.Hv, 78.40.Ha, 81.07.Nb, 81.16.Hc, 81.20.Fw, 81.70.Pg

Preparation of $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) Nanoparticles by Sol–Gel Method and Studying of Their Catalytic Activity

Mahmoud Alsaleh and Ibraheem Asaad Ismaeel

*Department of Chemistry,
Albaath University,
Damascus–Aleppo Highway
Homs, Syria*

In this paper, $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) are synthesized by sol–gel method using different stabilizer (acetic acid, pectin and β -carrageenan). The stability of the formed gel is studied extensively by determining the affective conditions (type of stabilizer, molar ratio of stabiliser: $M(\text{OH})_2:\text{Fe}(\text{OH})_3$, time, and temperature) on the preparation process. The most stabilized gel obtained using β -carrageenan for both Ca, Mg with $(1.2 \cdot 10^{-2}:1:2)$, $(1.37 \cdot 10^{-2}:1:2)$ molar ratios, respectively, during 72 h at 25°C. The obtained gel is calcinated and analysed using DTA, XRD and IR spectroscopy. The results show that the calcium ferrite is formed at 493.2°C by orthorhombic lattice cell with particle size of 13.01 nm and the magnesium ferrite is formed at 621.4°C by cubic crystal phase with particle size of 15.93 nm.

У цій роботі наночастинки $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) синтезовано золь–гель-методом з використанням різних стабілізаторів (оцтова кислота, пектин і β -каррагінан). Стабільність утвореного гелю широко вивчається шляхом визначення умов, що впливають на процес приготування (тип стабілізатора, молярне співвідношення стабілізатор: $M(\text{OH})_2:\text{Fe}(\text{OH})_3$, час і температура). Найбільш стабілізований гель одержано з використанням β -каррагінану для обох Ca, Mg з молярними співвідношеннями $(1,2 \cdot 10^{-2}:1:2)$, $(1,37 \cdot 10^{-2}:1:2)$ відповідно протягом 72 годин за температури у 25°C. Одержаний гель прожарюють і аналізують за допомогою ДТА, рентгенівської дифракції й ІЧ-спектроскопії. Результати показують, що ферит Кальцію утворюється за 493,2°C із орторомбічною коміркою ґратниці з розміром частинок у 13,01 нм, а ферит Магнію утворюється за 621,4°C із кубічною кристалічною фазою з розміром частинок у 15,93 нм.

Key words: sol–gel method, β -carrageenan, calcium ferrite, magnesium ferrite.

Ключові слова: золь-гель-метод, β -каррагінан, ферит Кальцію, ферит Магнію.

(Received 3 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Magnetic nanoparticles have been primarily used in a range of purposes such as in magnetic fluids [1], catalysis [2], and medical applications [3]. The magnetic characteristics of metal nanoparticles (NPs) is based on their frame and dimension [4]. At present, magnetic oxide nanoparticles are charming and are of considerable interest due to their wide range of applications, ranging from primary research to industrial purpose [5].

One of the many types of nanoparticles that are presently earning much attention are the CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs due to their magical catalytic, optical, and magnetic particulars [6, 7]. Chemical stability and biocompatibility are other characteristics that make these particles potentially useful for a broad range of applications [8]. CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 compounds have been recognized for potential usage in optical and magnetic memory instruments, photovoltaic cells and gas sensors, while other applications that have been studied earlier include: the production of steel [9–12], high temperature sensors; gas absorbers; oxidation catalysts; and various other applications [13, 14]. The structure of calcium ferrite is stable in a wide temperature range [15–17]. Several methods can be used to synthesize spinal magnetic nanoparticles, such as the hydrothermal [18], ball-milling [19] coprecipitation [20], aerosolization methods [21], auto-combustion [22] and sol-gel processing.

The sol-gel method has much considerable advantages for preparation of fine particle with micro- and nanosize distribution, such as good stoichiometric leading and short processing time with lower temperature [23–26]. This work aims to preparation of the CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 nanoparticles using sol-gel method and studying the impact of preparation parameters on gel stabilizing, and studying of the prepared compounds as catalysis for methylene blue (MB) oxidation.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

$(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 99%), $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99.5%), $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99.5%) $(\text{NH}_4\text{OH}$ 25%), $(\text{CH}_3\text{COOH}$ 99%) were supplied from Riedel deHaen. $(\beta$ -carrageenan 99.5%), (pectin 99.5%) from ChemLab. These chemicals were utilized in the synthesis of the samples using distilled water.

2.2. Sample Preparation

Calcium hydroxide and ferric hydroxide were prepared separately using NH_4OH , after that we mixed $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ by 1:2 molar ratio and homogenized in distilled water by stirring continuously with a magnetic stirrer for 24 h at 25°C .

To study the effect of stabilizer on the gel formation, we add different stabilizers (acetic acid, pectin and β -carrageenan) at specific conditions (molar ratio, time and temperature). After that, the formed gel was calcinated after filtration and washing with distilled water.

The previous procedure repeated for magnesium hydroxide.

2.3. Characterization of CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs

The thermal activity of fresh formed gel determined using DTA (Shimadzu), the crystallite structure and size of the synthesized nanoparticle samples were calculated using an X-Ray Powder Diffractometer (XRD) (Philips-PW-1840) with a CuK_α radiation (1.5418 \AA) in a 2θ range of $20\text{--}80^\circ$, while the analysis of the chemical composition was carried out using Fourier-transformation infrared (FTIR model: Jasco Spectrum 4100 FT-IR) spectroscopy.

2.4. Catalytic Degradation Experiments

The degradation experiments were performed in the glass bottle (250 mL) containing 100 mL of MB solution. In details, a certain amount of catalyst (0.1 g) was added to the MB solution (64 mg/L) under stirring for 1 h in the dark. 10 mL of H_2O_2 solution (30% v/v) was added.

The ultraviolet-visible (UV-Vis) absorbance of supernatant was determined at wavelength of 665 nm (for MB). The catalytic activity (Ca , %) of MB was calculated by Eq. (1):

$$Ca = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

where A_0 and A_e are the initial and equilibrium absorptions of MB, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of Stabilizers on the Gel-Solution Stability

This experiment aims to detecting the best stabilizer for gel for-

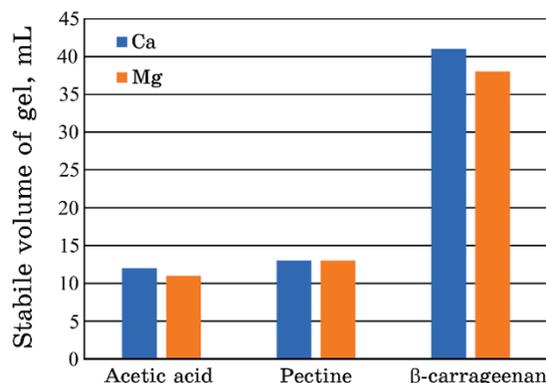


Fig. 1. The effect of the stabilizer type on the stability of the $M(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) system.

mation by comparing the stable volume of formed gel using three different stabilizers (acetic acid, pectin and β -carrageenan), which were added with same molar ratio to the homogenized hydroxide mixture, mixed very well until full homogenous, and transferred to volumetric cylinder with notice to fixing the volume of mixture at 100 mL for all. We measured the stable volume of gel after three days (final stabilization). Figure 1 viewing the obtained results.

As can be seen, the best stabilizer was β -carrageenan that belongs to the chemical formula. There are several hydroxyl groups, which are able to form hydrogen bonds with metal hydroxides and, thus, link these hydroxides with each other; this one prevents the precipitation of hydroxides, and thus, gives high stability to the mixture.

3.2. Effect of Stabilizer Amount on the Gel-Solution Stability

To determine the best quantity of stabilizer (β -carrageenan) on the stability of gel, different amount of (β -carrageenan) were added to the metals hydroxide mixture ranged $0.344 \cdot 10^{-2}$ – $1.72 \cdot 10^{-2}$ mole. The obtained results are represented graphically in Fig. 2.

From the results, it can be noticed that, with increasing the amount of stabilizer, the stability of the gel increases (direct proportion) until reaching to the equilibrium state, which takes $1.2 \cdot 10^{-2}$ mole of stabilizer for calcium and $1.37 \cdot 10^{-2}$ mole for magnesium.

3.3. Effect of Temperature on the Gel-Solution Stability

Depending on the previous optimal conditions, the effect of temper-

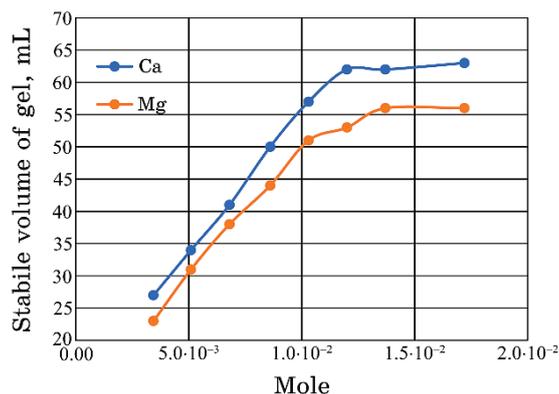


Fig. 2. The effect of the stabilizer amount on the stability of the $M(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) system.

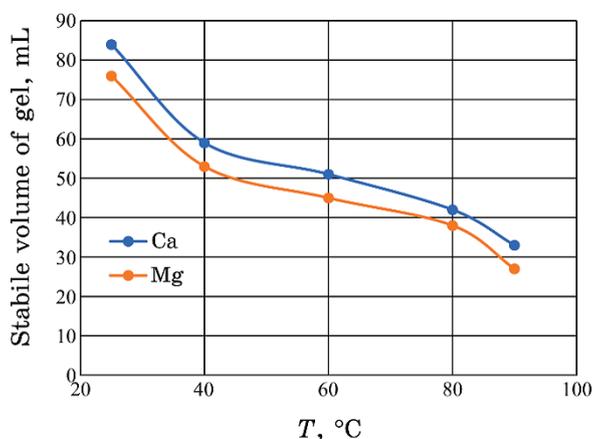


Fig. 3. The effect of the temperature on the stability of the $M(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) system.

ature on the stability of the gel formed was studied by placing the mixture in a water bath at temperatures ranging between 25–90°C.

Figure 3 shows the effect of temperature on the stability of the gel.

It is noted from the previous curve that the increase in temperature leads to a decrease in the stability of the gel and its agglomeration and its transformation into a dense precipitate. The reason for this is the increase in the thermal movement of the particles with an increase in temperature, which leads to an increase in the possibility of collisions between them and their adhesion with each other; so, they turn into large particles and precipitate in the solution.

3.4. Effect of Aging Time on the Gel Stability

The stability of the formed gel was studied over time. Figure 4 shows the obtained results. We notice a decrease in the stability of the system over time until the stability state. The reason for the decrease in the stability of the system is due to the increase in time because of the effect of gravity that leads to the compression of the formed gel and its gathering at the bottom. After 72 h, we note the stability of the gel volume and the stability of the system.

3.5. DTA Analysis

Figure 5 shows the thermal behaviour of the $M(\text{OH})_2\text{-Fe}(\text{OH})_3$

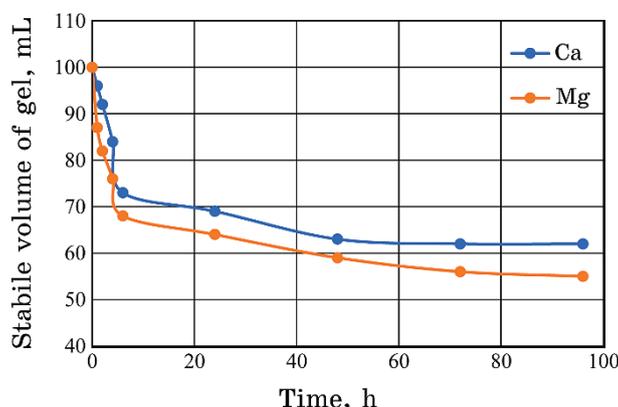


Fig. 4. The effect of the ageing time on the stability of the $M(\text{OH})_2\text{-Fe}(\text{OH})_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) system.

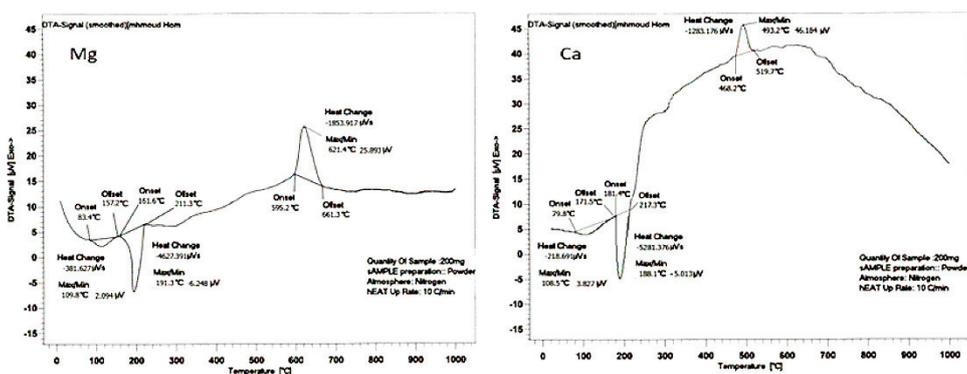


Fig. 5. DTA behaviour of the $M(\text{OH})_2\text{-Fe}(\text{OH})_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) system.

($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) system compounds, as it was scanned within a range of temperatures 0–1000°C. The thermal analysis chart (DTA) of the prepared sample shows endothermic effects and a heat dissipative effect. The first thermal effect takes place at the temperature 108.5°C (109.8°C) and refers to the physical dehydration by the samples. The second effect is also endothermic and indicates the decomposition of the used stabilizer at a temperature of 188.1°C (191.3°C), while the third effect is exothermic and takes place at 493.2°C (621.4°C) and indicates the beginning of the formation of the spinal calcium ferrite CaFe_2O_4 (magnesium ferrite MgFe_2O_4).

3.6. XRD Analysis

The XRD patterns for the prepared CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 nanoparticles *via* sol-gel method are shown in Fig. 6. The phase of the samples was that of an orthorhombic structure for CaFe_2O_4 , and cubic for MgFe_2O_4 .

The calculated unit cell parameters, $a = 8.3824 \text{ \AA}$, $b = 8.3619 \text{ \AA}$, $c = 9.5567 \text{ \AA}$ for CaFe_2O_4 and $a = 8.36 \text{ \AA}$ for MgFe_2O_4 , in tow patterns are in a good agreement with the values reported in the JCPDS file #96-901-3282 for CaFe_2O_4 , JCPDS file #96-101-1242 for MgFe_2O_4 . Figure 7 shows the lattice cells of prepared metal fer-

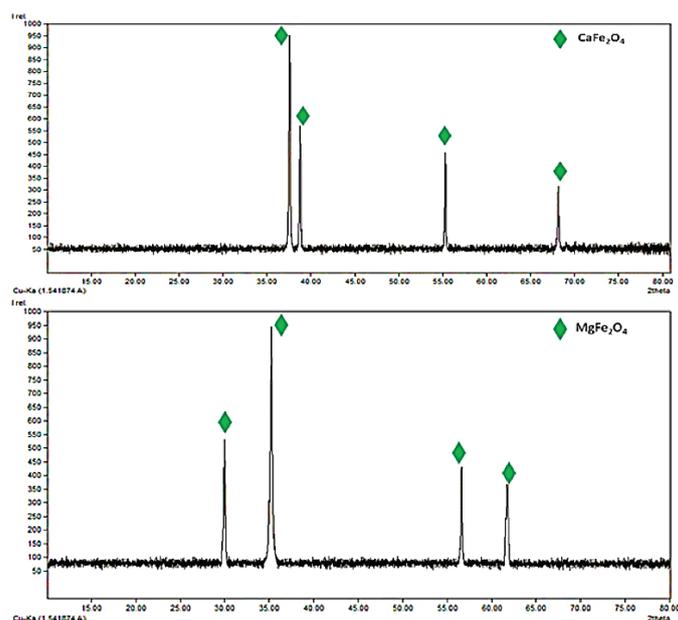


Fig. 6. XRD patterns of CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs.

rite.

The average crystallite size was calculated using Scherrer's equation, which is expressed as follows [27, 28]:

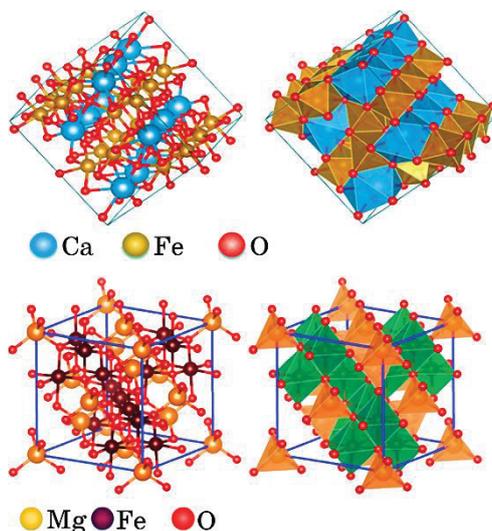


Fig. 7. Lattice cells of CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs.

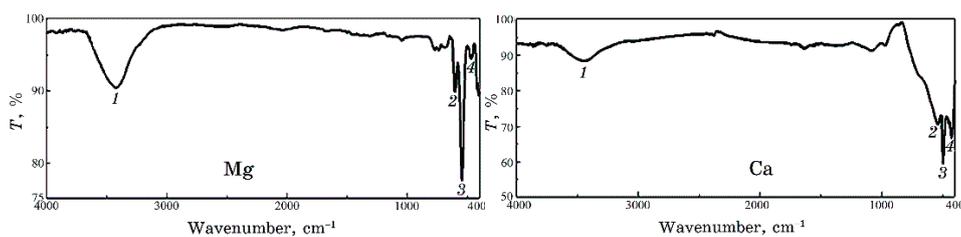


Fig. 8. FTIR spectra of synthesized CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs.

TABLE 1. The absorption-bands' wave number of the FTIR spectra of CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs.

Ca		Mg	
Wave number, cm^{-1}	Bond type	Wave number cm^{-1}	Bond type
3442	O-H (stretching)	3423	O-H (stretching)
652	Ca-O (as stretching)	613	Mg-O (as stretching)
502	Ca-O-Fe (as stretching)	551	Mg-O-Fe (as stretching)
434	Fe-O (as stretching)	474	Fe-O (as stretching)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

where K is Scherrer's constant ($K = 0.89$ assuming spherical particles), λ is the x-ray wavelength, β is the peak width at half-maximum $FWHM$, and θ is the Bragg's diffraction angle. The average crystal size was of 13.01 nm for CaFe_2O_4 and of 15.93 nm for MgFe_2O_4 .

3.7. FTIR Analysis

The FTIR spectra of CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 nanoparticles are presented in Fig. 8. All the FTIR spectra results, which were observed in the range of 4000–000 cm^{-1} at room temperature, are arranged in Table 1. The most important absorption bands in the spectra are at 502 cm^{-1} , 551 cm^{-1} , which belong to Ca–O–Fe, Mg–O–Fe, respectively, that confirms the formation of CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 .

3.8. The Catalytic Activity

The catalytic activity of CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs prepared by the sol-gel method was studied through the methylene blue oxidation reaction using hydrogen peroxide. Figure 9 shows the absorption spectra of methylene blue in the presence of different catalysis after 1 h of reaction time. The catalytic activity was calculated through Eq. (1). The obtained results are arranged in Table 2.

As can be seen from the previous results, the largest reached catalytic activity was in the presence of CaFe_2O_4 , which has a particles' size smaller than the MgFe_2O_4 -particles' size.

4. CONCLUSION

CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 NPs were successfully synthesized using sol-gel method. The effect of several factors on the stability of the formed gel (type of stabilizer, quantity and temperature) was also studied. The resulting compounds were characterized using XRD techniques, which confirmed the size of nanoparticles, and IR spectroscopy. The catalytic activity was studied, and it was found that the most effective compound is CaFe_2O_4 .

5. HIGHLIGHTS:

Synthesis of calcium and magnesium ferrite nanoparticles; charac-

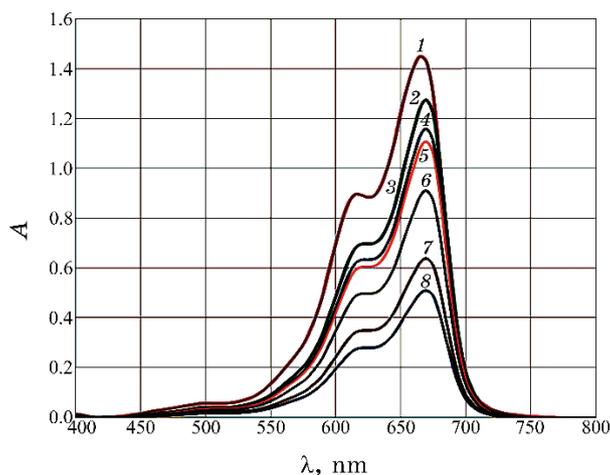


Fig. 9. UV–Vis spectra of MB in the presence of different catalysis.

TABLE 2. Catalytic activity for MB oxidation reaction in the presence of different catalysts.

Catalyst	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	CaFe ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄
Ca (%)	13.043	9.901	28.571	60	50.001

terization of the prepared compounds; studying the catalytic activity of the prepared compounds by the oxidation of methylene blue.

REFERENCES

1. R. Taylor, S. Coulombe, T. Otanicar, P. Phelan, A. Gunawan, W. Lv, G. Rosengarten, R. Prasher, and H. Tyagi, *Journal of Applied Physics*, **113**, Iss. 1: 011301 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4754271>
2. S. F. Wang, X. T. Zu, G. Z. Sun, D. M. Li, C. D. He, X. Xiang, W. Liu, S. B. Han, and S. Li, *Ceramics International*, **42**, Iss. 16: 19133 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.075>
3. T. Zargar and A. Kermanpur, *Ceramics International*, **43**, Iss. 7: 5794 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.127>
4. A. Abedini, A. Rajabi, F. Larki, M. Saraji, and M. S. Islam, *Journal of Alloys and Compounds*, **711**: 190 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.356>
5. M. Goodarz Naseri, E. B. Saion, and A. Kamali, *International Scholarly Research Notices*, **2012**: 1 (2012); <https://doi.org/10.5402/2012/604241>
6. Sh. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Ya. Matsumoto, and T. Ishihara, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, Iss. 49: 17343 (2010); <https://doi.org/10.1021/ja106930f>
7. S. K. Pardeshi and R. Y. Pawar, *Materials Research Bulletin*, **45**, Iss. 5: 609

- (2010); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.01.011>
8. R. A. Candeia, M. I. B. Bernardi, E. Longo, I. M. G. Santos, and A. G. Souza, *Materials Letters*, **58**, Iss. 5: 569 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00563-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00563-9)
 9. M. Dadwal, D. Solan, and H. Pradesh, *Journal of Advanced Pharmacy Education & Research*, **4**, Iss. 1: 20 (2014).
 10. R. J. Willey, P. Noirclerc, and G. Busca, *Chemical Engineering Communications*, **123**, Iss. 1: 1 (1993); <https://doi.org/10.1080/00986449308936161>
 11. L. G. J. de Haart and G. Blasse, *Journal of the Electrochemical Society*, **132**, Iss. 12: 2933 (1985); <https://doi.org/10.1149/1.2113696>
 12. Y. Huang, Y. Tang, J. Wang, and Q. Chen, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, Iss. 2–3: 394 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.035>
 13. D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, and Y. Sakai, *Catalysis Letters*, **110**: 155 (2006); <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0104-0>
 14. N.O. Ikenaga, Y. Ohgaito, and T. Suzuki, *Energy & Fuels*, **19**, Iss. 1: 170 (2005); <https://doi.org/10.1021/ef049907z>
 15. V. V. Kharton, E. V. Tsipis, V. A. Kolotygin, M. Avdeev, A. P. Viskup, J. C. Waerenborgh, and J. R. Frade, *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, Iss. 3: 13 (2008); <https://doi.org/10.1149/1.2823458>.
 16. C. Ling and F. Mizuno, *Chemistry of Materials*, **25**, Iss. 15: 3062 (2013); <https://doi.org/10.1021/cm401250c>
 17. B. Phillips and A. Muan, *Journal of the American Ceramic Society*, **41**, Iss. 11: 445 (1958); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12893.x>
 18. J. Wan, X. Chen, Z. Wang, X. Yang, and Y. Qian, *Journal of Crystal Growth*, **276**, Iss. 3–4: 571 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.423>
 19. S. K. Pradhan, S. Bid, M. Gateshki, and V. Petkov, *Materials Chemistry and Physics*, **93**, Iss. 1: 224 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.017>
 20. Z. Yuanbi, Q. Zumin, and J. Huang, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**, Iss. 3: 451 (2008); [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60104-4](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60104-4)
 21. E. Ruiz-Hernández, A. López-Noriega, D. Arcos, I. Izquierdo-Barba, O. Terasaki, and M. Vallet-Regí, *Chemistry of Materials*, **19**, Iss. 14: 3455 (2007); <https://doi.org/10.1021/cm0705789>
 22. M. Faraji, Y. Yamini, and M. Rezaee, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **7**: 1 (2010); <https://doi.org/10.1007/BF03245856>
 23. A. Pradeep and G. Chandrasekaran, *Materials Letters*, **60**, Iss. 3: 371 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.053>
 24. Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang, and Z. Gui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **208**, Iss. 1–2: 55 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00566-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00566-1)
 25. Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **270**, Iss. 1–2: 216 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.08.025>
 26. H. Spiers, I. P. Parkin, Q. A. Pankhurst, L. Affleck, M. Green, D. J. Caruana, M. V. Kuznetsov, J. Yao, G. Vaughan, A. Terry, and A. Kvik, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, Iss. 7: 1104 (2004); <https://doi.org/10.1039/B314159B>

27. J. Cao, W. Chen, L. Chen, X. Sun, and H. Guo, *Ceramics International*, **42**, Iss. 15: 17834 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.114>
28. N. Zanganeh, S. Zanganeh, A. Rajabi, M. Allahkarami, R. Rahbari Ghahnavyeh, A. Moghaddas, M. Aieneravaie, N. Asadizanjani, and S. K. Sadrnezhad, *Journal of Coordination Chemistry*, **67**, Iss. 3: 555 (2014); <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.892590>

PACS numbers: 07.07.Df, 65.80.-g, 68.37.Ps, 81.07.Gf, 81.16.Be, 84.32.Ff, 85.35.Be

Silicon 1D Structures for Resistive and Diode Temperature Sensors

Yaroslav Linevych¹, Viktoriia Koval¹, Mykhailo Dusheiko¹,
Maryna Lakyda², Yurii Yasiievych¹, and Serhii Maliuta¹

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

²*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
19, Horikhuvatskyi Shliakh Str., Bldg. 1, Of. 12,
UA-03041 Kyiv, Ukraine*

Resistive and diode temperature sensors based on silicon nanowires (SiNWs) are fabricated. Silicon nanowires are obtained by two-stage metal-assisted chemical etching (MACE) technique. The influence of SiNWs synthesis parameters on device characteristics is investigated. In particular, the influence of the duration of the first and second stages of MACE, the content of solutions based on AgNO_3 and H_2O_2 , the presence of textured surface of silicon wafer before the MACE process, additional processing in an isotropic/anisotropic etchant after the MACE process on the characteristics of temperature sensors is determined. The electrical and thermosensitive parameters for obtained sensors are calculated, namely, resistance, rectifying coefficient, and coefficient of thermosensitivity. A significant influence of the MACE-process parameters on the lateral roughness and volume porosity of the thermosensitive surface is determined. As established, the following technological operations lead to an increase in resistance: a raise in the deposition time of silver nanoparticles and the use of additional post-chemical treatment, as well as a decrease in the etching time and a decrease in the amount of H_2O_2 . The resistance of the array of silicon nanowires is in the range of 27.6–199.6 Ω . As established, the following process parameters improve the rectifying characteristics: increasing the content of hydrogen peroxide, the presence of preliminary texturing of silicon surface, as well as the use of additional post-chemical treatment in an acid etchant. The maximum rectifying coefficient of diode temperature sensors is of 2503. Significant impact of process parameters on the lateral roughness and bulk porosity of the thermosensitive surface is revealed. As found, the thermal sensitivities of both

diode sensors and resistive ones are improved with the increase of MACE first-stage parameters and the decrease of MACE second-stage parameters, as well as in the presence of acid etching treatment. The maximum thermal sensitivity coefficient of thermistors based on silicon nanowires is of 2336 ppm/K, while, for thermodiodes, this coefficient is of 2.5 mV/K.

Синтезовано резистивні та діодні сенсори температури на основі кремнієвих нанониток (КНН). Кремнієві нанонитки було одержано методом двостадійного металостимульованого хемічного щавлення (МСХЩ). Досліджено вплив параметрів синтези КНН на характеристики приладів. Зокрема, було встановлено вплив тривалості першого та другого етапів МСХЩ, вмісту розчинів на основі AgNO_3 й H_2O_2 , наявності текстури на поверхні кремнієвої пластини до процесу МСХЩ, додаткового оброблення в ізотропному/анізотропному щавнику після процесу МСХЩ на характеристики сенсорів температури. Було розраховано електричні та термочутливі параметри для одержаних сенсорів, зокрема опору: коефіцієнт випрямлення та коефіцієнт термочутливості. Визначено значний вплив технологічних параметрів синтезу масиву КНН на латеральну шерсткість та об'ємну пористість термочутливої поверхні сенсорів температури. Встановлено, що до збільшення опору приводять наступні технологічні операції: зростання часу осадження наночастинок срібла та використання додаткового пост-хемічного оброблення, а також зменшення часу щавлення та зменшення кількості H_2O_2 . Розрахований опір масиву кремнієвих нанониток знаходився в межах 27,6–199,6 Ω . Встановлено, що наступні технологічні параметри поліпшують випростувальні характеристики: збільшення вмісту перекису Гідрогену, наявність попереднього текстурування поверхні кремнієвої пластини, а також використання додаткового пост-хемічного оброблення у кислотному щавнику. Максимальний коефіцієнт випростування діодних сенсорів температури склав 2503. Встановлено, що термочутливість як діодних, так і резистивних сенсорів поліпшується зі збільшенням параметрів першого етапу МСХЩ та зменшенням параметрів другого етапу МСХЩ, а також за наявності додаткового хемічного оброблення кислотним щавником. Максимальний коефіцієнт термочутливості термісторів на основі кремнієвих нанониток становив 2336 ppm/K, тоді як для термодіод цей коефіцієнт становив 2,5 мВ/К.

Key words: metal-assisted chemical etching, silicon nanowires, thermodiode, thermistor.

Ключові слова: металостимульоване хемічне щавлення, кремнієві нанонитки, термодіода, термістор.

(Received 5 July, 2023)

1. INTRODUCTION

Temperature is one of the most measured physical parameters, as many industrial areas require temperature control in manufacturing

processes, as well as during operation, for storage and transportation of devices, equipment, raw materials, food or pharmaceutical products, *etc.* Additionally, temperature measurement is an essential component of electronic device protection systems, such as computers, mobile phones, and others, where high temperatures can lead to a breakdown. Specifically, embedded thermistors on a motherboard prevent overheating when the workload increases or a fan fails.

Furthermore, temperature sensors allow monitoring temperature of the entire computer or individual components and smoothly adjusting fan speed, reducing noise levels during downtime. Currently, temperature sensors such as thermistors and thermodiode are used. The principle of operation of a monocrystalline thermistor is that its resistance decreases with increasing temperature. This is because the number of free charge carriers in the semiconductor increases with temperature, reducing its resistance. The most commonly used materials for thermistors are Ge [1], Si [2], and graphene [3].

These devices have such advantages as sensitivity to small temperature changes, excellent repeatability and significantly low hysteresis [4]. The disadvantages of thermistors include non-linearity of their thermosensitive characteristics, aging, and some instability in their characteristics. In certain cases, they are not compatible with CMOS technology. The principle of operation of a thermodiode is based on the decrease in voltage across the p-n junction with increasing temperature at a fixed level of current according to an almost linear law. The most commonly used materials for thermodiodes are Si [5] and Ge [6]. Thermodiodes have such advantages as low cost and almost linear voltage–temperature dependence over a wide range (from 4.2 K to 888 K). Despite being widely used sensors, thermodiodes also have their drawbacks, including low sensitivity and self-heating.

The use of various types of nanostructures in sensors is highly relevant today. These nanostructures include nanofilms [7, 8], nanoparticles [9, 10], nanofibers [11, 12], nanocrystals [13, 14], nanowires [15, 16], nanorods [17, 18], and so on. One-dimensional (1D) structures, such as nanowires, with widths up to 100 nm and lengths exceeding their width, possess a high aspect ratio (ranging from 10 to 100), making those highly promising materials in sensing. The larger area of lateral surface of these nanostructures allows for an increased number of molecules to be absorbed on the sensor surface, enhancing its response. Another important advantage of silicon nanowires is the ability to create complex sensor systems with high-density arrangements, which is crucial in many branches of industry.

Currently, silicon nanowires (SiNWs) can be synthesized within

one of two approaches: ‘top-down’ and ‘bottom-up’ [19]. In the top-down approach, clusters of monocrystalline silicon are removed, resulting in the formation of one-dimensional structures (nanowires or pores). Within this approach, such methods of SiNWs obtaining can be distinguished: metal-assisted chemical etching (MACE) [20, 21], reactive ion etching (RIE) [22], and plasma chemical etching [23]. In the bottom-up approach, silicon nanowires are grown by assembling individual silicon atoms using the following techniques: chemical vapour deposition (CVD) [19, 24], vapour-liquid-solid (VLS) growth [19, 25], solution-liquid-solid (SLS) growth [19], laser ablation (LA) [26], and thermal evaporation of powder [26]. A comparison of the two most common methods within the two approaches, VLS and MACE, has shown that nanowires obtained through the vapour-liquid-solid growth exhibit a high degree of ordering in their arrangement, but they have a relatively low surface density. The advantages of the metal-assisted chemical etching include its simplicity of implementation, low cost, and the ability to synthesize a dense array of nanostructures with a high aspect ratio.

The aim of this research is to investigate the application of silicon nanowires in resistive and diode-type temperature sensors. For this purpose, metal-assisted chemical etching was used, and the influence of process parameters on the characteristics of temperature sensors based on silicon nanowires was studied.

2. EXPERIMENTAL PART

Device Fabrication. Resistive and diode temperature sensors were fabricated in this research. The resistive sensors consist of a SiNWs and two front contacts (labelled as 1 and 2 in Fig. 1). The diode sensors consist of a $p-n$ junction, one front contact (either 1 or 2 in Fig. 1) and one back contact (labelled as 3 in Fig. 1). The initial Si wafers were of p -type conductivity with resistivity of 1 and 10 $\Omega\cdot\text{cm}$, both textured and non-textured. To synthesize the experimental samples, the silicon substrates were cleaned using a three-stage cleaning process [27]. The texturing process was performed to obtain a more developed surface by making of pyramids. For this, a solution of 970 ml H_2O /30 g KOH/70 ml IPA was used at a temperature of 75°C for 15 min. The synthesis of silicon 1D structures was performed using metal-assisted chemical etching (MACE), described in our previous work [29]. In this study, additional etchants were applied after the MACE process in order to remove the damaged layer on the SiNWs. The acid etchant $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:4:4) at room temperature for 10 min provided isotropic etching of the surface, while the alkaline etchant $\text{NaOH}/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}$ (2:10:88) at a temperature of 90°C for 10 min ensured anisotropic etching.

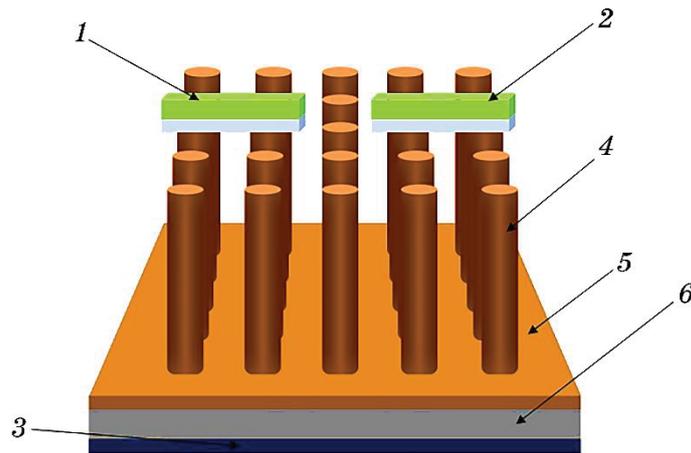


Fig. 1. Structure of a temperature sensor based on silicon nanowires: 1, 2—front contacts Ti–Ni; 3—back contact Al; 4—SiNWs; 5—*n*-type Si; 6—*p*-type Si.

Then, a *p–n* junction was obtained in the *p*-type SiNWs. Phosphorus was introduced into the SiNWs in a two-step process using a diffusion furnace: phosphorus predeposition (constant source diffusion) step at 750°C for 5 min and phosphorus drive-in at 830°C for 20 min. As a result, an *n*-type silicon layer with a sheet resistance of 50 Ω/\square was obtained. A continuous backside aluminium contact was deposited on the substrate using the DC magnetron sputtering. The operating parameters of the vacuum deposition system were as follows: voltage—400 V, current—4 A, argon pressure— $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, deposition time—40 min. Subsequently, the aluminium film was annealed in a diffusion furnace at a temperature of 650°C in a nitrogen atmosphere. Thus, a backside contact with a thickness of 1.5 μm was obtained. For the formation of point front contacts (Ti/Ni), electron-beam deposition was used. The deposition parameters in the vacuum system were the following: chamber pressure— 10^{-5} mmHg, voltage—13 kV, current—120 mA. The deposition time for titanium and nickel layers was 3 and 20 min, respectively. As a result, a front contact with thickness of approximately 0.5 μm was formed.

Characterization Techniques. To investigate the surface morphology of silicon substrates after MACE, an atomic force microscope (AFM) SolverPro was used in semi-contact mode. AFM images processing was performed using the Nova software with scanning areas of 50×50 μm , 20×20 μm , and 10×10 μm . The *I–V* characteristics of the obtained diode and resistive-type sensors were measured using the Power Supply HM8143 and the digital voltmeter MS8040. The

quantitative evaluation of porosity of the silicon material was performed using the weight by means of OHAUS Pioneer PX163 analytical balances. The temperature characteristics of the experimental samples were measured in the range of 293 K to 353 K. Temperature stabilization in the thermal chamber was achieved using the digital temperature controller PULSE PT20-N2 with an accuracy of 1°C. The thermal sensitivity of the devices was evaluated in constant current mode for the diode and constant voltage mode for the resistor.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Surface Morphology of Silicon Nanowires. Figure 2 shows the 2D and 3D views of the surface morphology of SiNWs array. In Figure 2, it can be observed that the array of SiNWs exhibits a high density. The structural parameters are presented in Table 1. The average height of silicon nanowires ranged from 1638 to 2328 nm, with a maximum height diapason from 3030 to 5440 nm. The porosity coefficient ranged from 56% to 96%.

It should be noted that the surface of the silicon wafer after MACE looks blurry and diffuse (Fig. 3, *a*). This can be attributed to the presence of a damaged surface layer and natural oxide. To remove these layers, both alkaline (anisotropic) and acidic (isotropic) etching were performed (Fig. 3, *c*, *d*). As shown in Figure 2, *b*, additional pre-texturing of the initial wafer leads to the formation of

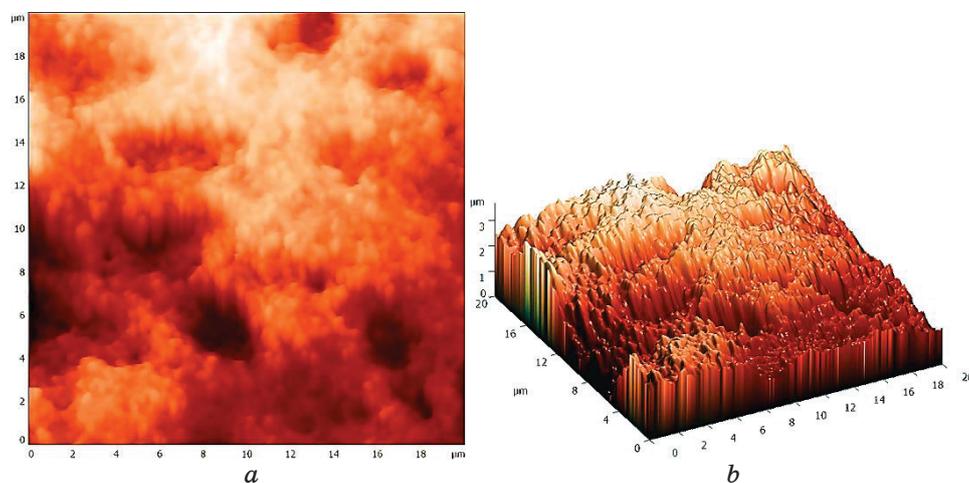


Fig. 2. AFM images of SiNWs synthesized using the MACE technique: 2D view (*a*) and 3D view (*b*).

TABLE 1. MACE parameters of Si nanowire synthesis.

Sample number	Parameters of the standard MACE process				Additional chemical treatment before or after the MACE process	
	t_1 , sec.	t_2 , min	AgNO ₃ , mg	H ₂ O ₂ , ml	Texturing	Post-surface treatment
1	20	90	34	0,4	—	—
2	20	90	34	0,8	—	—
3	20	90	34	1,2	—	—
4	20	45	34	0,8	—	—
5	20	135	34	0,8	—	—
6	60	45	34	0,8	—	—
7	60	90	34	0,8	—	—
8	60	135	34	0,8	—	—
100	20	90	68	0.8	—	—
101	60	90	68	0.8	—	—
102	20	30	68	0.8	—	—
104	20	90	68	0.8	—	isotropic etching
105	20	90	68	0.8	+	anisotropic etching
106	20	90	68	0.8	+	—
109	60	30	68	0.8	+	—
110	20	90	68	0.8	+	isotropic etching
111	20	90	68	0.8	—	anisotropic etching
112	20	90	68	0.8	+	—
113	20	90	68	0.8	—	—

pyramid-like structures that randomly cover its surface and increase the surface roughness from 599 to 897 nm. However, a degree of porosity has decreased from 82.5% to 56%. This may be attributed to the fact that silver nanoparticles (Ag NPs) are deposited less effectively on the side surface of the pyramids. After undergoing treatment in an alkaline etchant, the width of the trenches between the SiNWs increases, and the surface becomes rougher. This is evidenced by the increase in surface roughness from 897 to 1006 nm. It can be due to the different etching rates, depending on the crystallographic orientations. As a result, predominantly lateral chemical etching of the trench-like pores is observed.

With the addition of an acidic etchant, isotropic etching takes place, which removes the rough surface layer of the material. This is indicated by the decrease in surface roughness from 897 to 771 nm. Additionally, a well-developed network of nanoscale pores is formed on the surface, which has a square shape with a side length of approximately 1 μm (Fig. 3, *d*) due to etching at an equal rate of

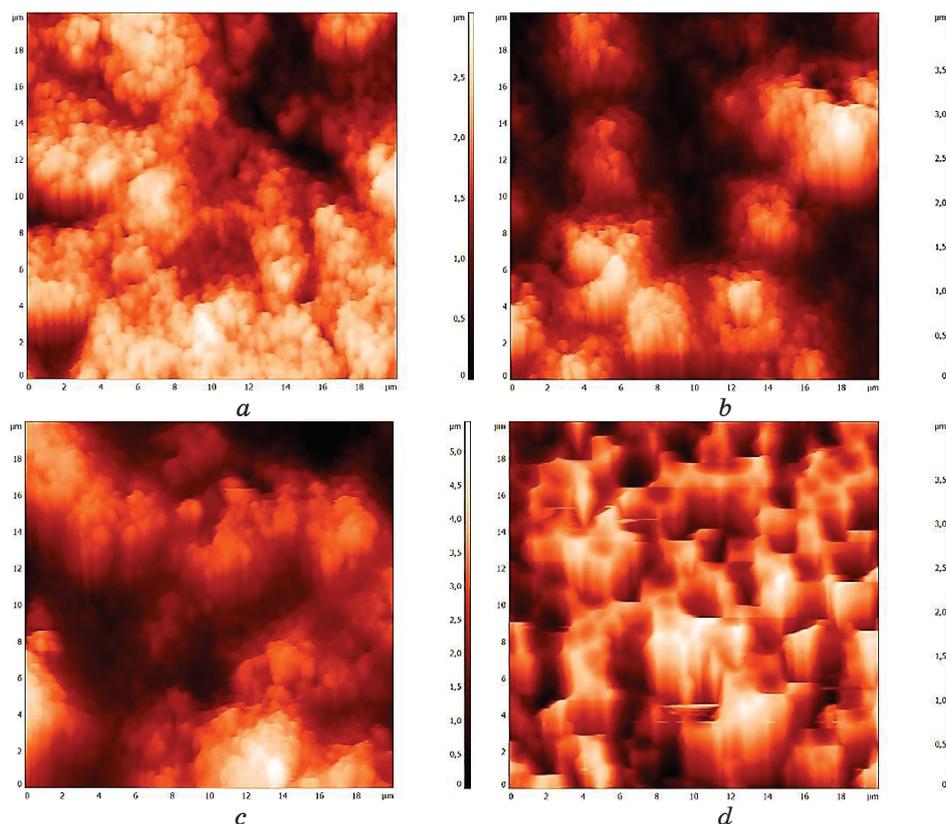


Fig. 3. AFM 2D images of SiNWs obtained using the MACE technique: without additional treatment (*a*), on a textured substrate (*b*), on a textured substrate with alkaline etching (*c*), on a textured substrate with acidic etching (*d*).

hills and pits. As can be seen in Fig. 3, the depth of the pores is determined by different shades: lighter shades indicate small pores, and darker shades indicate deeper pores. Such surface morphology of SiNWs will influence the characteristics of devices based on them. After the post-surface treatment, the degree of porosity of the initial textured surface increased from 56% to 92% (for isotropic etching) and to 96% (for anisotropic etching).

Resistive Temperature Sensors. The principle of operation of resistive temperature sensors involves a change in device resistance with temperature variation. The electrical and thermosensitive properties of these sensors were studied based on the volt-ampere characteristics (I - V) shown in Fig. 4, *a* and calculated coefficients of thermosensitivity (Table 2).

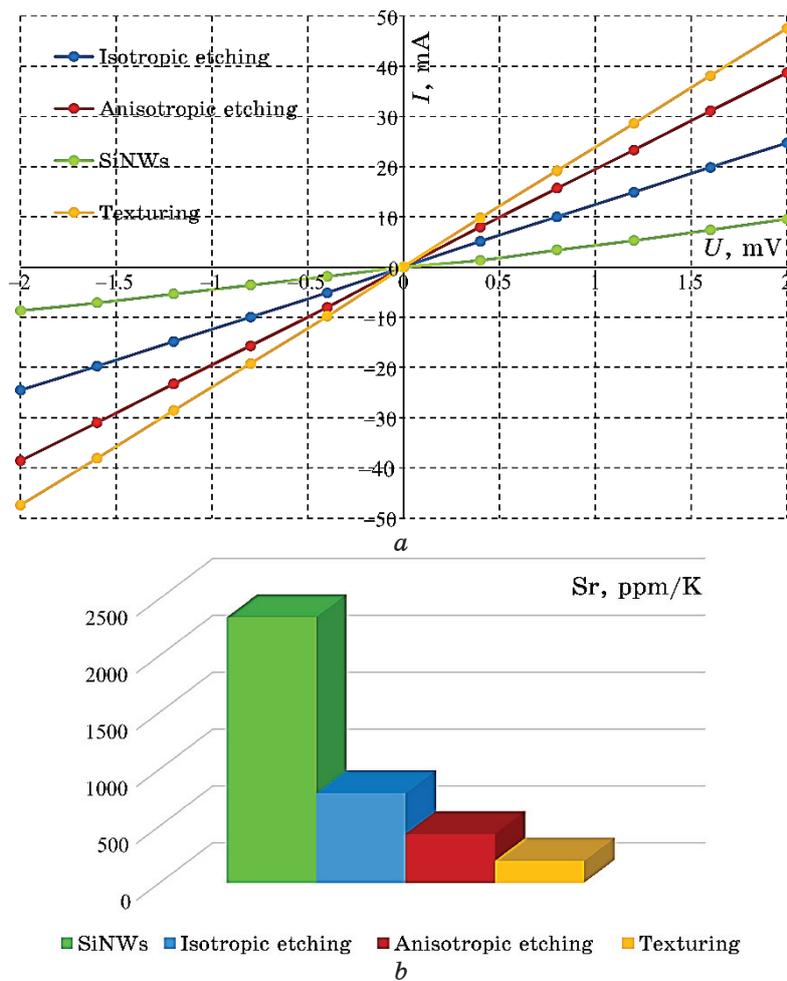


Fig. 4. I - V characteristics of thermistor based on SiNWs (a) and their thermosensitivity in dependence on additional-chemical treatment (b).

Produced resistive structures based on SiNWs are characterized by linear and symmetric I - V characteristics. Calculated resistance of the silicon nanowire array ranged from 27.6 to 199.6 Ω depending on the synthesis parameters: the change in resistance increased deposition time of Ag NPs and additional post-chemical treatment. For example, increasing deposition time of silver nanoparticles from 20 to 60 sec leads to an increase in sensor resistance from 27.6 to 91.8 Ω . This is probably due to the formation of a well-developed surface, as evidenced by the increase in r.m.s. from 226 to 753 nm and the increase in porosity from 82.5% to 98%. The use of an

TABLE 2. Influence of texturing and post-chemical treatment on surface morphology for SiNWs.

Parameters of surface morphology	SiNWs	SiNWs/acidic etching	SiNWs/alkaline etching	Textured surface/ SiNWs/acidic etching	Textured surface/ SiNWs/alkaline etching	Textured surface/ SiNWs
Root mean square (r.m.s.), nm	599	813	624	771	1006	897
Maximum height of SiNWs, nm	3030	4026	3704	4151	5440	4137
Average height of SiNWs, nm	1786	1869	2180	2276	2328	1638
Degree of silicon porosity, %	82	99	98	92	96	56

acidic etchant resulted in an increase in sensor resistance from 42.5 to 79.4 Ω , while an alkaline etchant increased it from 42.5 to 54.1 Ω . This can be attributed to the significant increase in porosity from 56% to 96%, while the surface roughness remained almost unchanged, since the etching process primarily etched the surface layer with defects. Thus, the influence of these fabrication processes on resistance of the SiNWs array can be associated with an increase in bulk porosity and/or surface roughness, which likely disrupts the conducting channels and consequently leads to an increase in resistance.

The following process parameters contribute to a decrease in resistance of thermistors: increased etching time, increased amount of H_2O_2 , and texturing of the surface. Increasing the duration of the second stage of MACE and presence of textured surface result in an increase in surface roughness and significant reduction of the surface porosity. This is expected to promote the formation of a greater number of conducting channels within the SiNWs array, thereby reducing the surface resistance of the sensors. Moreover, increasing the etching time leads to a change in the shape of the SiNWs array, which enhances the conductivity of the sensors (due to the connected together SiNWs by sidewalls). Changing t_2 from 45 to 135 min resulted in a decrease of resistance from 47.3 to 31.9 Ω . Texturing the sample surface before the MACE process reduced the sensor resistance from 106.4 to 54.1 Ω . It is worth noting that varying the hydrogen peroxide content from 0.4 to 1.2 ml resulted in a decrease in SiNWs resistance from 61.9 to 27.6 Ω , despite the increase in

surface roughness and porosity. Clearly, treating the SiNWs in a concentrated hydrogen peroxide solution significantly affects the electrical characteristics of the sensors, which requires further investigation.

The thermosensitivity of resistive temperature sensors was determined as the relative change in resistance with temperature variation from 20 to 80°C. It was found that thermosensitivity exhibits a clear dependence on resistance, whereby an increase in sensor resistance leads to an increase in thermosensitivity (Table 2). Specifically, certain technological operations were identified to enhance thermosensitivity. Increasing the deposition time of silver nanoparticles from 20 to 60 sec. results in a significant increase in the coefficient of thermosensitivity from 221.1 to 985.4 ppm/K. Treatment with an alkaline etchant impairs an increase in thermosensitivity from 192.7 to 428.4 ppm/K, while, in the case of an acidic etchant, it increases from 192.7 to 785.8 ppm/K. This dependence of thermosensitivity on resistance is likely due to the increased degree of porosity, which provides a larger specific surface area involved in thermal generation of charge carriers.

A decrease in the resistance of the SiNWs array impairs deterioration in the thermosensitivity of resistive temperature sensors, attributed to a lower surface porosity and thermosensitive area of the sensor. Specifically, an increase in etching time and a presence of surface texturing result in a decrease in coefficient of thermosensitivity. For instance, increasing the etching time from 45 to 135 min leads to a decrease in the coefficient of thermosensitivity from 1628.3 to 812.3 ppm/K. The presence of surface texturing significantly reduces the coefficient of thermosensitivity to 192.7 ppm/K. Similarly, the change of H₂O₂ concentration from 0.4 to 1.2 ml results in a decrease of SiNWs thermosensitivity from 321.3 to 47.5 ppm/K. The influence of the two-step MACE etching process on thermosensitivity is likely due to electrical factors rather than structural factors (as surface roughness and porosity increase, along with the thermosensitive surface area). It could possibly have a negative impact on charge carrier lifetime. The maximum coefficient of thermosensitivity achieved for the resistive temperature sensor was 2335.8 ppm/K.

Temperature Diode Sensors. Thermodiodes operate based on the change in voltage drop across the *p-n* junction with temperature variation under constant current. The electrical and thermal sensitivity properties of diode-type temperature sensors based on SiNWs were investigated using voltage–current characteristics shown in Fig. 5, *a* and calculated rectification and thermosensitivity coefficients (Table 3).

Thermodiodes based on SiNWs are characterized by rectifying

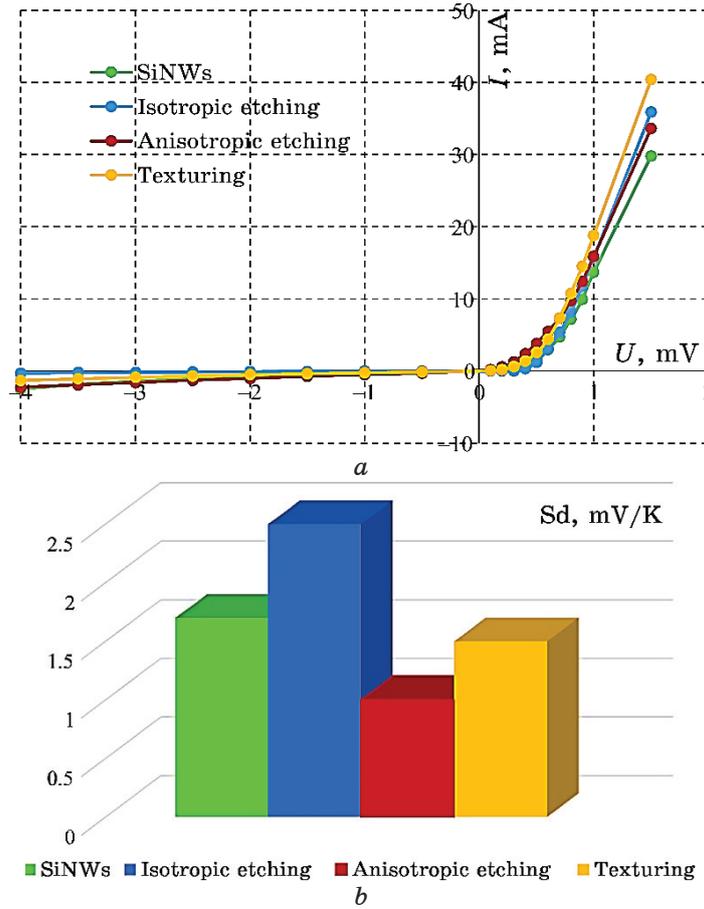


Fig. 5. I - V characteristics of thermodiodes based on SiNWs (a) and their thermosensitivity in dependence on additional chemical treatment (b).

properties, as confirmed by the I - V curves in Fig. 5, a. The rectification coefficients were calculated as the ratio of forward current to reverse one at a voltage of 1 V. In addition, the maximum rectification factor was 2503. The magnitude of thermosensitivity was determined using the equation

$$U(T) = U(T_0) - S(T - T_0),$$

where $U(T)$ and $U(T_0)$ are the applied biases at temperatures T and T_0 respectively, S is the thermosensitivity coefficient. Such a characteristic was measured at 100 μ A current to avoid self-heating of the device, which would introduce errors in the measured temperature value.

TABLE 3. Electrical and thermosensitive parameters of resistive temperature sensors.

Sample number	1	2	3	4	5	6	7	8	100	102	105	109	110	111	113
R, Ω	61.9	27.6	38.1	47.3	31.9	65.7	91.8	54.4	199.6	67.3	106.4	85.3	54.1	79.4	42.5
$S_r, \text{ppm/K}$	321.3	221.1	47.5	1628.3	812.3	274.6	986.4	989.4	2335.8	1215.0	574.9	868.5	785.8	428.4	192.7

TABLE 4. Electrical and thermosensitive parameters of diode temperature sensors.

Sample number	1	2	3	4	5	6	7	8	100	101	102	104	105	109	110	111	112	113
K_{RR}	123	165	90	48	6	77	152	44	55	13	57	1924	2	2503	1745	32	54	90
$S_d, \text{mV/K}$	2.3	0.9	1.3	2	1.3	1.3	1.8	1.3	1.7	0.8	1.5	2.3	0.2	2	2.5	1	1.7	1.5

This research demonstrates that the process parameters of MACE significantly affect the rectification coefficient. The following technological parameters were found to improve rectifying characteristics. The variation in hydrogen peroxide content has shown that the best rectification coefficient was achieved at a concentration of 0.8 ml, resulting in a value of 165. This can be attributed to a non-monotonic increase in the forward current through the $p-n$ junction.

However, further increase in the content of the second-stage reagent significantly deteriorates the electrical properties of the sensors. The presence of texture on the sensor surface improves rectification coefficient by 65%. This is due to an increase in the forward current through the $p-n$ junction and a slight decrease in the reverse current. The use of additional etching by means of an isotropic etchant greatly improved the electrical characteristics of the diode sensors. In particular, the rectification coefficient increased by more than an order of magnitude (from 90 to 1745), which can be attributed to a one-order decrease in the reverse current through the $p-n$ junction and a slight increase in the forward current.

It has also been found that increasing the duration of the first and second MACE stages has a negative effect on the electrical parameters of the sensors. Especially, changing of deposition time of Ag NPs from 20 to 60 sec reduces the rectification coefficient from 165 to 152, which can be explained by a two-fold decrease in the forward current through the $p-n$ junction. In addition, changing of etching time in the range of 45 to 135 min decreases the rectification coefficient from 77 to 44. This is associated with an increase in the reverse current and a decrease in the forward current through the $p-n$ junction. It has been shown that a higher content of AgNO_3 in the solution of the first stage leads to a decrease in the rectification coefficient from 165 to 55. This is due to a significant decrease in the forward current and an 80% increase in the reverse current through the $p-n$ junction.

The use of additional etching by means of an anisotropic etchant resulted in an almost three-fold deterioration of the rectification coefficient, which is due to more than a two-fold increase in the reverse current through the $p-n$ junction and a slight decrease in the forward current.

Increasing the duration of MACE first stage has an improving effect on the thermal sensitivity of the sensor, resulting in an increase of the thermal sensitivity coefficient from 0.9 to 1.8 mV/K. It is evident that increasing the surface roughness of the sensor from 226 to 753 nm provides an increase in the sensitive area of the sensor. However, when etching time is increased, temperature sensitivity of the device decreases by 35%. This observed trend may

be attributed to the decrease in porosity, leading to a decrease in thermal sensitive area of the sensor. In addition, concentration of solution in the first stage of MACE (AgNO_3) improves of thermal sensitivity coefficient from 0.9 to 1.7 mV/K, which is due to an increase in the device's sensitive area. On the other hand, using a more concentrated solution at the second stage of MACE significantly decreases the sensor's sensitivity from 2.3 to 1.3 mV/K, despite an increase in surface roughness and porosity. It is evident that the positive effect of an increased sensitive area (roughness increased from 101 to 355 nm) is counteracted by the reduction in carrier lifetime during treatment in a concentrated hydrogen peroxide solution. Surface texturing reduces heat-sensitive characteristics more than twice. This deterioration in thermal sensitivity can be attributed to a sharp decrease in porosity of the silicon nanowire array from 82.5 to 56%. The use of additional etching on textured samples, using an acid etchant, improved the thermal sensitivity characteristics of the diode sensors from 1.5 to 2.5 mV/A. This improvement is attributed to the isotropic etching that smoothens the surface irregularities (reducing surface roughness from 897 to 771 nm), while significantly increasing the porosity (from 56 to 92%). However, when an alkaline etchant was used, the thermal sensitivity coefficient deteriorated by 50% despite the increased porosity coefficient which needs further explanation.

4. CONCLUSIONS

In this research, thermistors and thermodiodes based on silicon nanowires were developed, and the influence of MACE synthesis parameters on their characteristics was investigated.

It was determined that the technological synthesis parameters of the silicon nanowire array have a significant impact on lateral roughness and bulk porosity, which determine the specific surface area of the thermosensitive sensor surface and, consequently, affect the temperature sensitivity of the sensors.

Specifically, it was shown that increasing the parameters of the first stage of MACE and using acid etchant leads to an improved thermal sensitivity of both diode and resistive sensors. On the other hand, increase of the parameters of the second stage of MACE and the presence of surface texturing result in a deterioration of thermal sensitivity of both types of sensors. The maximum thermal sensitivity coefficients are as follows: 2336 ppm/K for thermoresistors and 2.5 mV/K for thermodiodes.

These results indicate that use of a simple and cost-effective nanowire synthesis technology (MACE) is efficient for production of resistive and diode temperature sensors.

REFERENCES

1. B. Sadoulet, D. Akerib, P. D. Barnes, A. Cummings, A. Da Silva, R. Diaz, J. Emes, S. Golwala, E. E. Haller, K. Itoh, W. Knowlton, F. Queinnec, R. R. Ross, D. Seitz, T. Shutt, G. Smith, W. Stockwell, and S. White, *Physica B: Condensed Matter*, **219**: 741 (1996); [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00871-3](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00871-3)
2. Elder A de Vasconcelos, S. A Khan, W. Y Zhang, H. Uchida, and T. Katsube, *Sensors and Actuators A: Physical*, **83**: 167 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00351-4](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00351-4)
3. Young-Jin Kim, Truong-Son Dinh Le, Han Ku Nam, Dongwook Yang, and Byunggi Kim, *CIRP Annals*, **70**, No. 1: 443 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2021.04.031>
4. Zahid Mehmood, Mohtashim Mansoor, Ibraheem Haneef, and S. Zeeshan Ali, *Sensors and Actuators A: Physical*, **283**: 159 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.09.062>
5. Mohtashim Mansoor, Ibraheem Haneef, Suhail Akhtar, Andrea De Luca, and Florin Udrea, *Sensors and Actuators A: Physical*, **232**: 63 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.04.022>
6. V. F. Mitin, V. V. Kholevchuk, R. V. Konakova, and N. S. Boltovet, *CAS '99 Proceedings of 1999 International Semiconductor Conference* (Cat. No. 99TH8389) (Sinaia, Romania: 1999), vol. 2: pp. 495–498; [doi:10.1109/SMICND.1999.810593](https://doi.org/10.1109/SMICND.1999.810593)
7. Natarajan Pradeep, Gopal Tamil Selvi, Uma Venkatraman, Quyet Van Le, Soon Kwan Jeong, Saravanan Pandiaraj, Abdullah Alodhayb, Muthumareeswaran Muthuramamoorthy, and Andrews Nirmala Grace, *Materials Today Chemistry*, **22**: 100576 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100576>
8. V. Koval, M. Dusheyko, A. Ivashchuk, S. Mamykin, A. Ievtushenko, V. Barbash, M. Koliada, V. Lapshuda, and Roman Filov, *Proc. of Symp. '2020 IEEE 40st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)' (22–24 April, 2020)* (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute: 2020), p. 246; <https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088736>
9. Mrinmoy Kumar Chini, Vishal Kumar, Ariba Javed, and Soumitra Satapathi, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **19**: 100347 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100347>
10. V. Koval, Yu. Yakymenko, A. Ivashchuk, M. Dusheyko, M. Fadieiev, T. Borodinova, and D. Didichenko, *Proc. of Symp. '2018 IEEE 38st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)' (24–26 April, 2018)* (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute: 2018), p. 186–190; <https://doi.org/10.1109/ELNANO.2018.8477552>
11. 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)' (Oct. 10–14, 2022)* (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute: 2022), p. 208; <https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927092>
12. Yi Xin, Junye Tong, Tianyuan Hou, Hongyan Liu, Meng Cui, Xuefeng Song, Yuhang Wang, Tingting Lin, Lingling Wang, and Gang Wang, *Measurement.*, **212**: 112694 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2023.112694>
13. V. M. Koval, A. V. Ivashchuk, Yu. I. Yakymenko, M. G. Dusheyko,

- Yu. V. Yasievich, G. S. Khrypunov, and E. I. Sokol, *Radioelectronics and Communications System*, **59**, No. 2: 53 (2016);
<http://dx.doi.org/10.3103%2F50735272716020011>
14. V. Abhikha Sherlin, Megha Maria Stanley, Sea-Fue Wang, Balasubramanian Sriram, Jeena N. Baby, and Mary George, *Food Chemistry*, **423**: 136268 (2023).
 15. M. G. Dusheiko, V. M. Koval, and T. Yu. Obukhova, *Quantum Electronics & Optoelectronics*, **25**, No. 1: 058 (2022);
<https://doi.org/10.15407/spqeo25.01.058>
 16. Nagaraj P. Shetti, Amit Mishra, Soumen Basu, and Tejraj M. Aminabhavi, *Materials Today Chemistry*, **20**: 100454 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100454>
 17. A. Orlov, V. Ulianova, A. Zazerin, O. Bogdan, G. Pashkevich, and Y. Yakymenko, *Radioelectronics and Communications Systems*, **59**, No. 2: 60 (2016); <https://doi.org/10.3103/S0735272716020023>
 18. Nagy L. Torad, Islam M. Minisy, Hadir M. Sharaf, Jaroslav Stejskal, Yusuke Yamauchi, and Mohamad M. Ayad, *Synthetic Metals*, **282**: 116935 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116935>
 19. Gengfeng Zheng, *Semiconducting Silicon Nanowires for Biomedical Applications* (Ed. Jeffery Coffey). *Ch. 2. Growth and Characterization of Silicon Nanowires for Biomedical Applications* (Woodhead Publishing: 2022);
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821351-3.00002-1>
 20. Madhu Sudan Saha, Ruying Li, and Xueliang Sun, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **156**: 110146 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.036>
 21. V. Koval, Yu. Yakymenko, A. Ivashchuk, M. Dusheyko, O. Masalskyi, M. Koliada, and D. Kulish, *Proc. of Symp. '2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)' (16–18 April, 2019)* (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute: 2019), p. 282–287;
<https://doi.org/10.1109/ELNANO.2019.8783506>
 22. Amit Solanki and Handon Um, *Semiconductors and Semimetals*, **98**: 71 (2018);
<https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2018.04.001>
 23. Peng Yu, Jiang Wu, Shenting Liu, Jie Xiong, Chennupati Jagadish, and Zhiming M. Wang, *Nano Today*, **11**: 704 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.10.001>
 24. Nafis Ahmed, P. Balaji Bhargav, Arokiyadoss Rayerfrancis, Balaji Chandra, and P. Ramasamy, *Materials Letters*, **219**: 127 (2018);
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.086>
 25. Bagur R. Deepu, Seegehalli M. Anil, Purakkat Savitha, and Yeriyyur B. Basavaraju, *Vacuum*, **185**: 109991 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109991>
 26. A. Fasoli and W. I. Milne, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **15**: 601 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.05.010>
 27. Yaroslav Linevych, Viktoriia Koval, Mykhailo Dusheiko, Yuriy Yakymenko, Maryna Lakyda, and Valerii Barbash, *Proc. of Symp. '2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)' (Oct. 10–14, 2022)* (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute: 2022), pp. 190–195;
<https://doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927122>

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Ps, 72.40.+w, 78.30.Hv, 78.40.Ha, 78.67.Bf, 88.40.J-

Nanoparticles of Metal Oxide ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PSi}/n\text{-Si}$) for Photovoltaic Applications

Hameed H. Ahmed¹, Abdulllah M. Ali², and Ahmed N. Abd¹

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

²College of Sciences
Department of Physics,
Mustansiriya University,
Baghdad, Iraq

Bismuth oxide (Bi_2O_3) nanoparticles are synthesized and evaluated for their function as materials for solar cells. Bi_2O_3 solution is inexpensively produced from the *Nigella sativa* seeds using a green synthetic method. The synthesized Bi_2O_3 solution is deposited by droplet casting method, and the synthesized nanofilm is dried at 80°C . Subsequently, diagnostic tests such as UV–VIS, XRD, and FTIR are performed on the $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{glass}$ thin films. By means of the SEM, EDS, AFM, and I – V characteristics in dark and under illumination, the optical and structural characteristics of Bi_2O_3 -nanoparticle films are investigated to determine the optical energy gap and crystalline material. X-ray diffraction reveals the presence of a tetragonal crystal system in the phase. The estimated band-gap energy E_g is approximately $E_{g1} = 3.6$ eV, and FTIR analysis shows the degree of infrared absorption as a function of wavelength to demonstrate the presence of functional groups in bismuth-oxide molecules from Bi–O bonds. SEM–EDS morphology studies examine the occurrence of nanocrystals of various shapes and sizes. Finally, as a bulk heterojunction device, the I – V performance of the solar cell ($\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PSi}/\text{Si}/\text{Ag}$) deserves attention, and a fill factor $FF = 48$ is found for a solar-cell efficiency of 2.8%, ideality factor $\beta = 1.35$, characterization resistance $R_{CH} = 175 \Omega$, and the parallel resistance = $25.14 \Omega \cdot \text{s}$. This cheap nanoparticle material could be an ideal candidate for future energy applications.

Синтезовано й оцінено наночастинки оксиду Бісмуту Bi_2O_3 на предмет їхньої функції як матеріалів для сонячних елементів. Розчин Bi_2O_3 недорого виробляють з насіння чорнушки посівної зеленим синтетичним методом. Синтезований розчин Bi_2O_3 осаджують методом крапельного

лиття, а синтезовану наноплівку висушують за температури у 80°C. Згодом діагностичні тести, такі як спектрофотометрія в оптичному (видимому) діапазоні з прилеглим до нього ультрафіолетовим діапазоном, рентгенівська дифракція й інфрачервона спектроскопія на основі перетворення Фур'є проводяться на тонких плівках Bi_2O_3 /скло. За допомогою сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, атомно-силової мікроскопії та I - V -характеристик у темряві та за освітлення досліджено оптичні та структурні характеристики Bi_2O_3 -наночастинкових плівок для визначення оптичної енергетичної щільності та кристалічного матеріалу. Рентгенівська дифракція виявляє наявність тетрагональної кристалічної системи в фазі. Розрахункова енергія забороненої зони E_g становить приблизно $E_{g1} = 3,6$ еВ, а аналіза інфрачервоною спектроскопією на основі перетворення Фур'є показує ступінь поглинання інфрачервоного випромінювання як функцію довжини хвилі, щоб продемонструвати наявність функціональних груп у молекулах оксиду Бісмуту з хемічних зв'язків Bi-O . Дослідження морфології за допомогою сканувальної електронної мікроскопії й енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вивчають появу нанокристалів різних форм і розмірів. Нарешті, як пристрій з об'ємним гетеропереходом, експлуатаційні якості I - V сонячного елемента ($\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PSi}/\text{Si}/\text{Ag}$) заслуговують на увагу, а коефіцієнт заповнення $FF = 48$ знайдено для ефективності сонячної комірки у 2,8%, коефіцієнт ідеальності $\beta = 1,35$, характеристичний опір $R_{CH} = 175$ Ом і паралельний (шунтувальний) опір = 25,14 Ом·с. Цей дешевий наночастинковий матеріал може стати ідеальним кандидатом для майбутніх енергетичних застосувань.

Key words: biosynthesis, Bi_2O_3 nanoparticles, *Nigella sativa*, drop casting technique.

Ключові слова: біосинтеза, наночастинки Bi_2O_3 , чорнушка посівна, технологія краплинного лиття.

(Received 14 July, 2023; in revised form, 29 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanomaterials are particles with diameters ranging from 1 nm to 100 nm. Their utility in many practical applications is attributable to the fact that they have various uncommon properties as opposed to larger-size materials [1, 2]. Nano-metal oxides are often utilized in optics, electronics, and catalysts [3]. Many physical and chemical processes have been used to manufacture Nano-metal oxides, which generally include pollutants and poisonous compounds and are hazardous to humans and the environment, as well as taking a long time and consuming a lot of energy, in addition to being unstable and producing by-products. Therefore, it becomes important to shift

to simpler, more environmentally friendly, and ecosystem-friendly manufacturing methods, such as green synthesis techniques [4]. The technology is characterized by the ability to generate stable products with high oxygen content, while the phenolic plant extracts act to oxidize and reduce metal salts and nitrates to nanoscale oxides resulting in more efficient sites with high surface area [5]. The oxide Bi₂O₃ produced in this study can be obtained easily and inexpensively using rice seeds.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Bi₂O₃ is a substantial *p*-type semiconductor with direct optical band gaps of 2.6 eV [6]. Bi₂O₃ thin films are of importance because they have significant traits and properties such as optical energy gap, refractive index, optical conductivity, and mechanical strength [7]. Bismuth oxide, with the formula Bi₂O₃ and the appearance of a yellow crystallite, is a significant material in many technical applications. Powder is distinguished by its colourlessness and tremendous solidity. Bismuth oxide crystals have vital applications in electromagnetic applications and the investigation of optical conductivity of thin films [8]. Bismuth oxide crystals can be made in numerous ways, including thermal oxidation in the air by heating bismuth nitrate at a temperature of 80°C or through green synthesis, which was employed in our study.

3. PREPARATION OF THE PLANT EXTRACT

It also contains pentacyclic soluble in water plant extract of plant seeds (*Nigella sativa*) found in local markets, which contain their function in the phenols that comprise excess components and reductions of metal solutions from their salts and nitrates. 1 g of plant seeds (*N. sativa*) were crushed with an electric mixer, and the powder was put in a glass beaker with 100 ml of pure water free of mineral ions; it also contains pentacyclic soluble in water vegetable extract of plant seeds (*N. sativa*) found in local markets, which contain their function in the phenols that comprise excess components and reductions of metal solutions from their salts and nitrates. Plant seeds (*N. sativa*) of 1 gm were crushed using an electric mixer, and the powder was placed in a glass beaker (100 ml) of cleaned water devoid of mineral ions. Aqueous bismuth nitrate Bi(NO₃)₃ exists. It exists as colourless crystals (that as water).

Soluble and have a molecular weight of 395 g/mol and density of 2.8 gm/cm³. After weighing, 4.85 gm of bismuth nitrate using a delicate (4-digit) scale, it was dissolved in 100 mL of distilled wa-

ter, and the mixture was stirred by a magnetic stirrer at 80°C for 30 min with the addition of 3 mL acid HCl to complete the dissociation process.

We also obtained an aqueous solution of bismuth nitrate. Then, the plant extract of *Nigella sativa* was added gradually into the aqueous solution made of bismuth nitrate, and keep stirring with a magnetic stirrer to make it take on a new colour. The weight required for dissolution was calculated from nitrates of plant minerals to plant extracts using the following equation [9]:

$$M = (W_t/M_w) \cdot (1000/V). \quad (1)$$

Here, M is molar concentration, mol/L; W_t —solute weight, gm; M_w —molecular weight of, gm/mL; V —solvent volume, mL.

Figure 1 shows the mechanism of preparing bismuth oxide solution using green synthesis technology.

The Bi_2O_3 NPs solution was deposited using the drop casting method while heating the glass/PSi substrate to a temperature of (80°C). We drop three drops of the generated nano-bismuth-oxide solution on the glass slide of the electric heater connected to the digital thermocouple, and then place it on the heater for 30 minutes to allow the solution to precipitate fully. For example, with XRD, UV–Visible, FTIR, TEM, by comparing with the international atlas JCPDS, the material identification of the existence and appearance of nanoparticles was found. Figure 2 shows the deposition process using drop casting.

The process of synthesis of bismuth-oxide nanoparticles, important diagnostic tests, application as solar cells and measurement of their parameters can be elucidated.

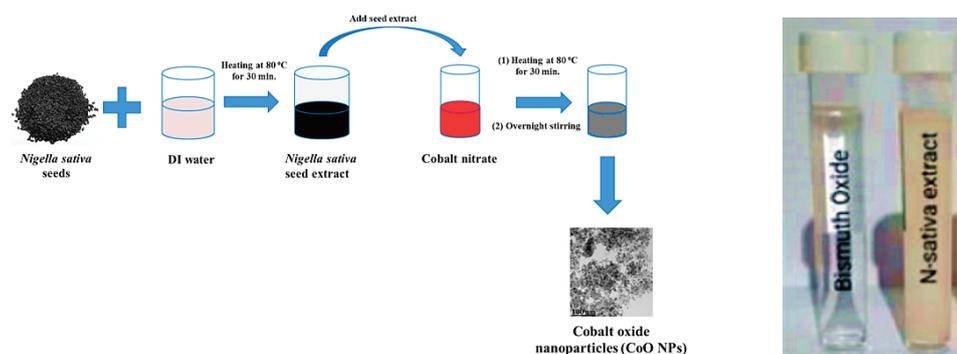


Fig. 1. Shows the mechanism of preparing bismuth oxide [19, 21].

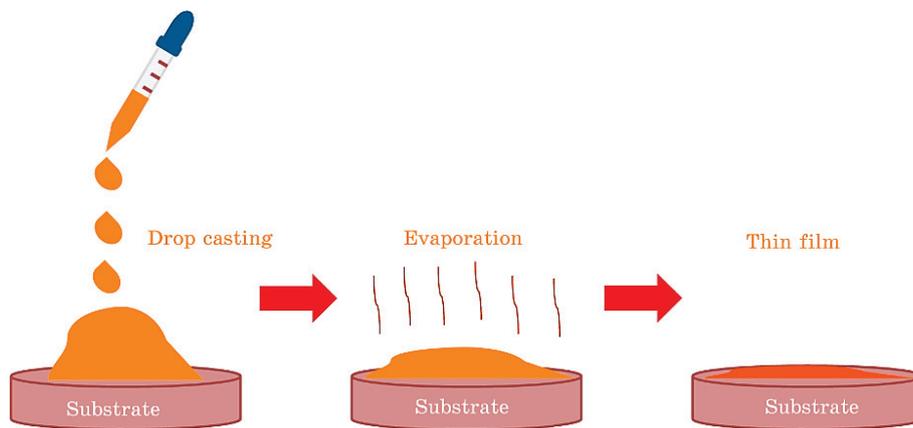


Fig. 2. The drop casting process [20, 21].

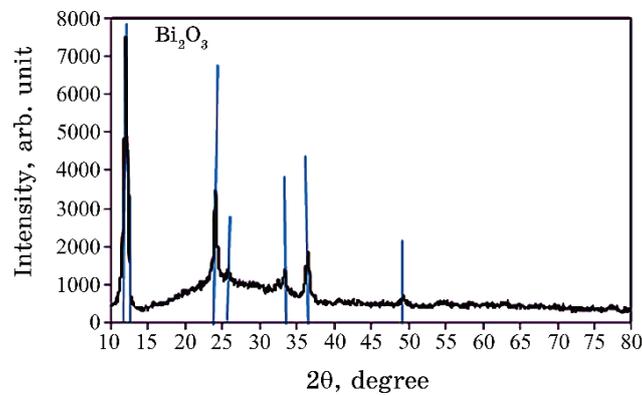


Fig. 3. XRD pattern of Bi_2O_3 thin film deposited by drop casting on glass [21].

4. RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1. XRD

To examine the crystal structure of Bi_2O_3 film growth and to determine the nature of the crystal planes and their principal directions, x-ray diffraction patterns were used (the x-ray spectrum is shown in Fig. 3).

There are six distinct peaks corresponding to angles 25, 31, 39, 47, 54, 58, as shown in Table 1. They correspond to crystal planes (100), (101), (102), and (132), respectively. The deposited thin films show a tetragonal phase according to the cards numbers 00-050-1088, 00-044-1246 and 00-041-1449. This study approximates the

TABLE 1. The properties of (bulk) bismuth oxide Bi_2O_3 [21].

Properties of materials	
Chemical symbol	Bi_2O_3
Energy gap	2.29–3.31 eV
Transmission	375–542 nm
Colour	Yellow
Density	8.9 g/cm ³
Molar mass	465.96 g/mol
Group	Bismuth 15/Oxygen 16
Electron configuration	Bismuth ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$)/Oxygen ($[\text{He}]2s^22p^4$)
Melting point	817°C
Boiling point	1890°C

TABLE 2. Result of inter planer for XRD pattern [21].

$2\theta_{\text{std}}$, degree	$2\theta_{\text{exp}}$, degree	<i>hkl</i> planes	<i>d</i> -spacing, Å	<i>D</i> , nm	Strain, 10 ⁻⁴	σ line/m ² , ×10 ¹⁴	Card No.
12.20	11.95	(1 0 0)	14.641	26.47	13.085	14.262	Bi_2O_3 (00-050-1088)
23.79	24.00	(1 0 1)	7.331	44.88	7.7204	4.9645	Bi (00-044-1246)
25.72	25.60	(0 2 0)	6.879	40.51	8.551	6.091	Bi_2O_3 (00-041-1449)
35.90	36.35	(1 0 2)	4.887	36.17	9.579	7.6428	Bi_2O_3 (00-041-1449)
49.43	49.10	(1 3 2)	3.669	41.40	8.369	5.834	Bi_2O_3 (00-041-1449)

findings by T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. B. Lokhande, R. S. Mane, and S. H. Han (2005) [11], as shown in Table 2.

4.2. UV–VIS

The existence of Bi_2O_3 NPs was identified by examining the ultraviolet spectrum (UV–VIS).

It was also revealed that absorption was at $35 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ while scanning at wavelengths spanning from 300 to 900 nm. In the photon energy range from 1 eV to 7 eV, the optical energy gap of Bi_2O_3

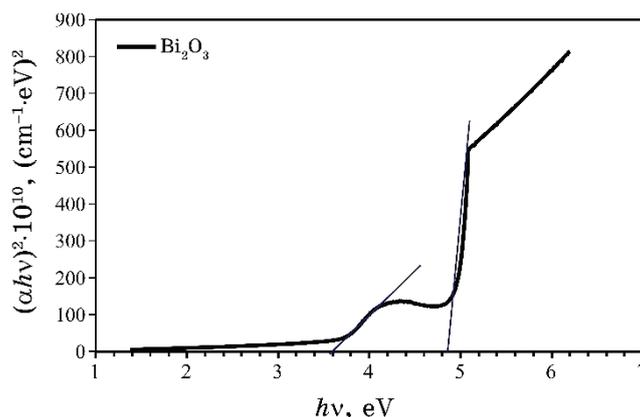


Fig. 4. Plot of $(\alpha hv)^2$ versus (hv) of Bi_2O_3 NPs film [21].

nanoparticles is $E_{g_1} = 3.6$ eV and $E_{g_2} = 4.9$ eV. This is accomplished by presenting magnitude $(\alpha hv)^2$ as a function of photon energy hv , as seen in Fig. 4.

The growing amount of the energy gap returns to the point when the matter transition into to a nanostate. The cause for the creation of two energy gaps for the same film is due to the fission of the Fermi level and the formation of new energy orders inside the previous energy gap. The absorption coefficient greater than $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ that mean the $r = 1/2$, and the electron transfers were of the direct type.

4.3. FTIR

Fourier spectroscopy was used as a diagnostic tool for the energy of effective bonds at the main absorption zones. FTIR spectrum of Bi_2O_3 solution, strong peak was centred at 3340.43 cm^{-1} , which is attributed to the presence of the hydroxyl radical adsorbed to the surface of the nanomaterial (O–H stretch), while the peak was at 1631.41 cm^{-1} , which represents the O–H scissors, while the bond was 738 cm^{-1} . The hydroxyl radical Bi–OH and the bond are 646.93 cm^{-1} , 604.69 cm^{-1} , and 604.69 cm^{-1} , respectively; so, it corresponds to the bonding of the produced metal oxide Bi–O.

Figure 5 displays the FTIR spectrum, peak locations, and active bonds of the prepared material, while Table 3 gives the results for the prepared material, namely, FTIR spectrum of Bi_2O_3 solution and bismuth oxide layers formed at a low reaction temperature.

These results are almost in agreement with the results obtained earlier by other researchers N. Motakef-Kazemi and M. Yaqoubi (2020) [12].

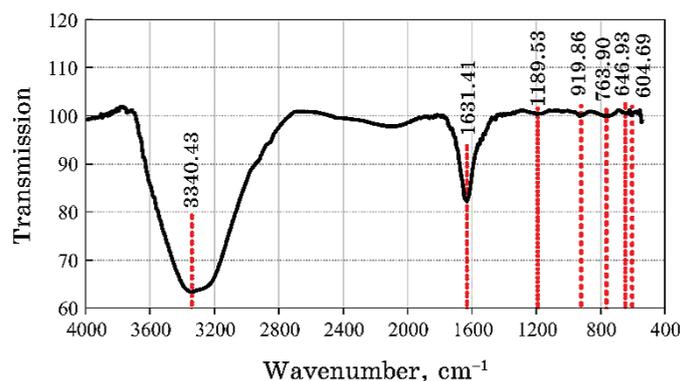


Fig. 5. FTIR measured for bismuth oxide thin film deposited on glass [21].

TABLE 3. FTIR assessment for Bi_2O_3 [21].

Band Type	FTIR Assessment for (Bi_2O_3)
3340.43	O-H Stretch
1631.41	O-H Scissor
1189.53	Bi-OH
919.86	C-O
763.90	
646.93	Bi-O
604.69	

4.4. SEM

Figure 6 displays pictures taken by a scanning electron microscope that are used to examine the surface topography of a thin film of Bi_2O_3 that has been applied to the surface of a glass slide. The images revealed a uniform distribution of small particles grouped into uniform groups covering the glass surface, along with nanocrystallite of various shapes and sizes, as well as acinus and nanoneedles with an average size of 70.1 nm.

These findings almost exactly match the researchers' findings (H. Shirkhanloo, M. Safari, S. M. Amini, and M. Rashidi (2017) [13]).

4.5. EDS

It was discovered that the elements are present in proper ratios by looking at their energy dispersion spectrometers. As illustrated in Fig. 7, the sample was coated with a small layer of gold to boost the reflectivity of the electronic beam falling vertically on the sample

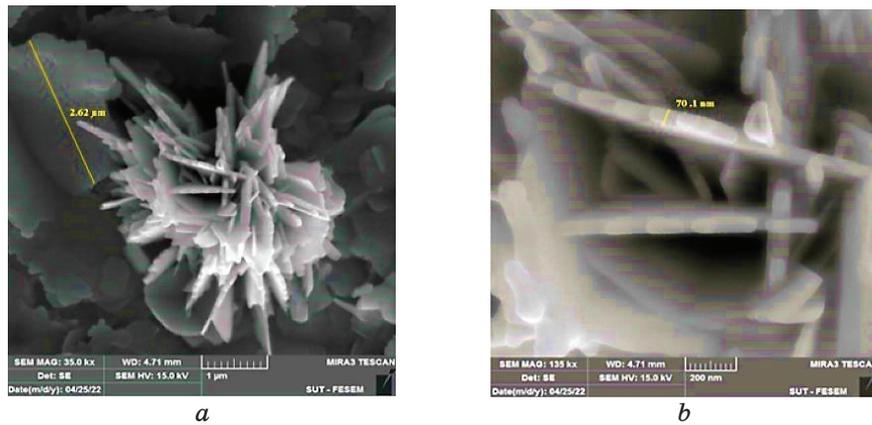


Fig. 6. SEM of Bi_2O_3 thin film preparing by drop casting method [21].

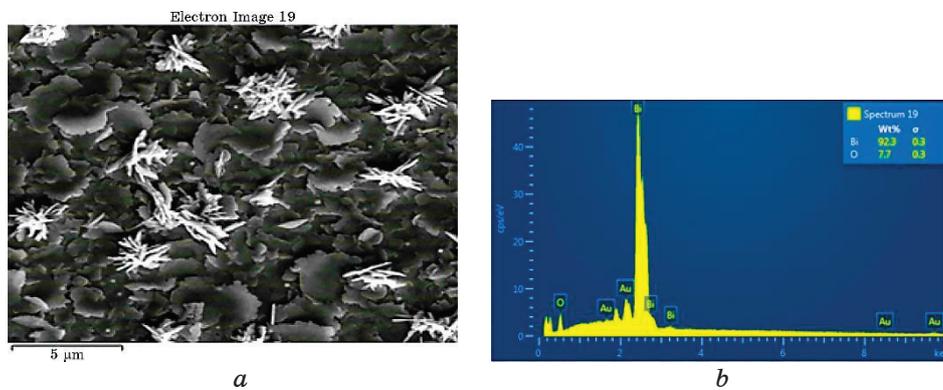


Fig. 7. EDS of Bi_2O_3 thin film preparing by drop casting method [21].

under examination. This caused the appearance of the gold element.

4.6. AFM

Since the atomic force microscope provides accurate information about the surface roughness and the nature of the particle distribution within the atomic grains as well as the root mean square of these grains by scanning the surface for films and at a temperature of 80°C, the surface topography of the deposited Bi_2O_3 films prepared by drop casting method was studied using the atomic force microscope (AFM).

The Bi_2O_3 NPs thin film is depicted in three dimensions in Fig. 8, as shown in Table 4.

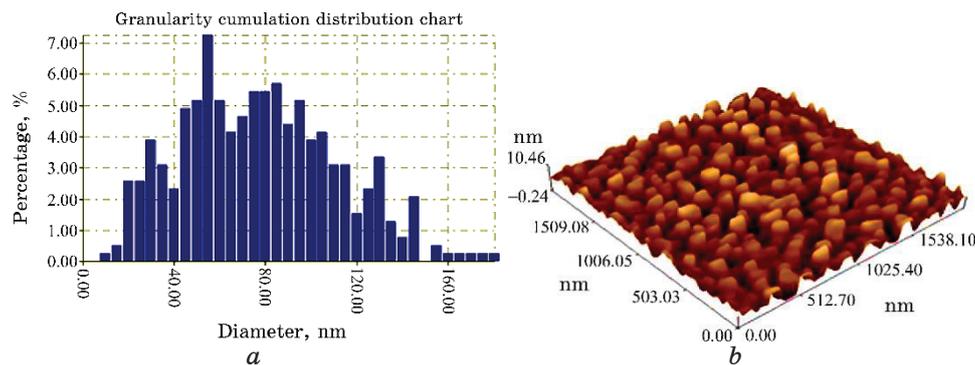


Fig. 8. AFM images of the topography of a pure Bi_2O_3 film deposited at 80°C [21].

TABLE 4. AFM data [21].

Item B_2O_3 thin film	Average diameter size, nm	Roughness average, nm	Root mean square, nm
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{glass}$	95.03	1.50	1.57

4.7. $I-V$

In order to create the porous silicon PSi, electrochemical etching (ECE) was used. In order to stimulate the corrosion process, American-made silicon wafers (n -type > 100) with ohmic resistance 1–10 were used. Current density of 25 mA/cm^2 and effect time of 20 min were used under the illumination of a halogen lamp with a capacity of 70 W and at a vertical distance of 20 cm from the sample to be prepared. The silicon Si wafer serves as the cathode and a gold ring serves as the anode. The drop casting process was used to create the thin film for the solar cell $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PSi}/\text{Si}/\text{Ag}$. The $I-V$ in dark and the $I-V$ lighted, filling factor (FF), and transformation efficiency are some of the most crucial electrical characteristics of a solar cell. A solar cell is a technology that efficiently converts light energy into electrical energy. One of the crucial electrical characteristics that illustrate how the current behaves with the voltage applied to the cell in the cases of forward and reverse bias is the $I-V$ property, which is used to describe the performance of heterojunction cells. Figure 9 illustrates the current–voltage characteristics (in dark) of the $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PSi}/\text{Si}/\text{Ag}$ heterojunction prepared by drop casting technique.

Figure 10 shows that the current increases with the increase in voltage when the bias is forward, but when the bias is reverse, the

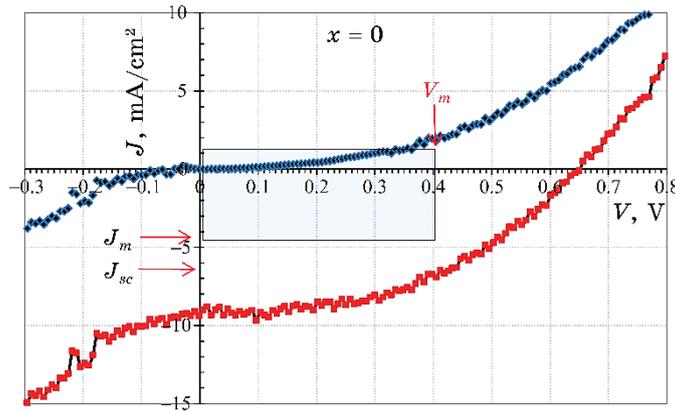


Fig. 9. I - V characteristics of $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PSi}/\text{Si}/\text{Ag}$ in illuminated and dark [21].

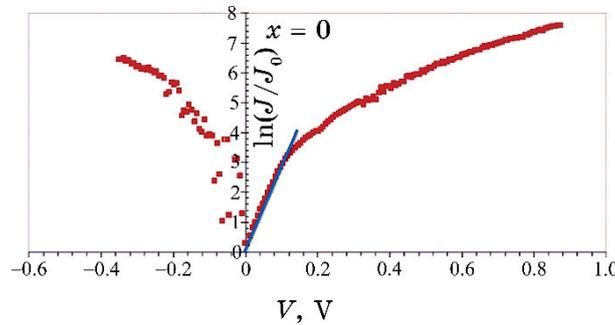


Fig. 10. Calculated ideality factor- V curve [21].

current increases gradually with the bias voltage and provides a gradual breakdown voltage. This behaviour is a general property of heterojunctions. When the bias is in the forward direction, the width of the depletion region narrows as the voltage rises. The majority of charge carriers are injected by the applied bias voltage in the forward bias state, which reduces the breadth of the depletion region and raises the concentration of the majority and minority carriers.

Due to the ability of establishing the parameters of the solar cell and measuring its conversion efficiency, the measurement of current-voltage characteristics in the condition of illumination is one of the most crucial measurements for solar cells. The solar cell was exposed to white light with intensity of $100 \text{ W}/\text{cm}^2$; and by using the I - V relationship in the case of illumination, we can draw it as in Fig. 10 to show the change in values of the illumination current

as a function of the reverse bias voltage. Two tangents are drawn to acquire the parameters of the solar cell, and from their convergence, the maximum value of P_{\max} (maximum power point) is calculated.

4.8. Solar Cell Parameters

While the value of the short-circuit current I_{SC} was found at $V = 0$, where we extract the value of the output power from the product of the voltage and current, the open circuit voltage V_{SC} was determined at $I = 0$ and equal to $V_{OC} = 94$ mV. The filling factor was computed using the relationship (2) and the open circuit voltage and short circuit current ($P_{\text{out}} = V_{OC}I_{SC}$), and its result was $FF = 17.11436$. By dividing the current I_{SC} by the effective junction area A_{eff} in units of cm^2 ($J_{SC} = I_{SC}/A_{\text{eff}}$), the short-circuit current density is calculated to be $J_{SC} = 4$ mA/cm². The efficiency of the solar cell was determined to be = 2.8 using the preceding measurements and the calculation made in accordance with relationship (3). Calculating solar cell characteristics using equations [14, 15] were as follow:

$$FF = \left(\frac{P_{\max}}{V_{OC}I_{SC}} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$\eta = \left(\frac{I_{SC}V_{OC}}{P_{in}} \right) \cdot FF. \quad (3)$$

Filling factor, maximum voltage for solar cells, maximum current density, maximum current in a short circuit, and maximum voltage in an open circuit are all represented by the letters FF , I_{SC} , and V_{OC} . The P_{in} represents the amount of energy dropping perpendicularly on a unit area over a unit time—radiation dose rate [16, 17].

4.9. Ideality Factor

The ideality factor β is calculated through the mathematical relationship (3) as the graphical relationship is drawn between the bias voltage on the x -axis and $\ln(J/J_0)$ on the y -axis. After finding the slope of the tangent to the curve, the reciprocal of the slope of the

TABLE 5. Solar cell parameter Ag/Bi₂O₃/PSi//Si/Ag in illuminated.

V_{OC} , V	I_{SC} , mA	V_m , V	J_m , mA	R_w , m ²	FF	Eff., %	β	$R_{CH}(\Omega)$	$R_S(\Omega)$
0.65	9.00	0.40	7.00	100	0.48	2.8	1.35	175	25.14

tangent is multiplied with the value $q/(k_B T)$.

The increase in the value of the ideality factor indicates that the re-joining current is dominant, and this is due to the presence of additional energy levels resulting from the deep defects in the polymorphic and shaped materials. Figure 10 illustrates the curve of the ideality factor [18]:

$$\beta = \frac{q}{k_B T} \frac{I_f}{\ln(I_f / I_S)}, \quad (3)$$

where k_B is Boltzmann constant, T —absolute temperature, I_f —forward bias current, I_S —saturation current.

5. CONCLUSIONS

Drop casting on glass substrates was used to describe the precipitated Bi₂O₃ films. Through optical investigations utilizing the visible and ultraviolet spectrum, two optical energy gaps, one in the visible spectrum and the other in the ultraviolet, were used with Tauc equation to determine the kind of transmission (direct transmission). Testing revealed that the green manufacturing of nanoparticles produced successful results.

REFERENCES

1. T. M. Joseph, D. Kar Mahapatra, A. Esmaeili, L. Piszczyk, M. S. Hasanin, M. Kattali, J. Haponiuk, and S. Thomas, *Nanomaterials*, **13**, No. 3: 574 (2023); <https://doi.org/10.3390/nano13030574>
2. C. L. Keat, A. Aziz, A. M. Eid, and N. A. Elmarzughi, *Bioresour. Bioprocess.*, **2**, No. 47: 1 (2015); [doi:10.1186/s40643-015-0076-2](https://doi.org/10.1186/s40643-015-0076-2)
3. Yejun Qiu, Jie Yu, Xiaosong Zhou, Cuili Tan, and Jing Yin, *Nanoscale Res. Lett.*, **4**: 173 (2009); <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9221-6>
4. Zahrah Alhalili, *Molecules*, **28**, No. 7: 3086 (2023); <https://doi.org/10.3390/molecules28073086>
5. P. C. Nagajyothi, P. Muthuraman, T. V. M. Sreekanth, D. H. Kim, and J. Shim, *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, No. 2: 215 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.01.011>
6. L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, and C. Harnagea, *Surface Science*, **507–510**: 485 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01289-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01289-X)
7. R. H. AL-Saqa and I. K. Jassim, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, **18**, No. 1: 165 (2023); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2023.181.165>
8. Simona Condurache-Bota, *Bismuth Oxide Thin Films for Optoelectronic, and Humidity Sensing Applications* (IntechOpen: 2018); [doi:10.5772/intechopen.75107](https://doi.org/10.5772/intechopen.75107)
9. X. Y. Chen, H. S. Huh, and S. W. Lee, *Journal of Solid State Chemistry*,

- 180, Iss. 9: 2510 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.06.030>
10. Z. Yang, S. Zhang, L. Li, and W. Chen, *Journal of Materiomics*, **3**, Iss. 4: 231 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.09.002>
 11. T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane, and S. H. Han, *Applied Surface Science*, **250**, Nos. 1–4: 161 (2005); <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.12.050>
 12. N. Motakef-Kazemi and M. Yaqoubi, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research (IJPR)*, **19**, No. 2: 70 (2020); <https://doi.org/10.22037/2Fijpr.2019.15578.13190>
 13. H. Shir Khanloo, M. Safari, S. M. Amini, and M. Rashidi, *Nanomedicine Research Journal*, **2**, No. 4: 230 (2017); <https://doi.org/10.22034/nmrj.2017.04.004>
 14. V. Badescu, *Comprehensive Renewable Energy* (Ed. M. Trevor Letcher) (Elsevier: 2022), p. 256–292; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819727-1.00099-6>
 15. R. H. Al-Saqa, I. K. Jassim, and M. M. Uonis, *Ochrona przed Korozją*, **66**, No. 8: 243 (2023); DOI: 10.15199/40.2023.8.3
 16. M. Rasheed, O. Y. Mohammed, S. Shihab, and Aqeel Al-Adili, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1795**: 012042 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1795/1/012042
 17. S. S. Mali, P. Shinde, C. A. Betty, P. N. Bhosale, Y. W. Oh, and P. Patil, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **73**, Iss. 6: 735 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2012.01.008>
 18. H. B. Hassan, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 289 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.289>
 19. Neha Sharma, Ankireddy Seshadri Reddy, and Kyusik Yun, *Chemosphere*, **32**: 131029 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131029>
 20. Edward Bormashenko, Yelena Bormashenko, and Mark Frenke, *Materials*, **12**, Iss. 18: 3051 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12183051>
 21. H. H. Ahmed, A. M. Ali, and A. N. Abd, *Journal of Biomechanical Science and Engineering*, **3**: 179 (2023); doi:10.17605/OSF.IO/TF5AP; https://www.researchgate.net/publication/370480788_Bi2O3_NPs_BIOSYNTHESIS_CHARACTERIZATION_AND_USING_FOR_SOLAR_CELL_APPLICATION

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.80.Ed, 68.37.Hk, 81.07.Pr, 82.35.Np, 83.60.Np, 87.64.M-

Effect of SiO₂–SnO₂ Nanofiller on the Characteristics of Biopolymer Blend and Its Application as Gamma-Ray Shielding

Rehab Shather Abdul Hamza and Majeed Ali Habeeb

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

In this paper, the synthesis of novel (polyvinyl alcohol (PVA) and carboxymethyl cellulose (CMC)/silicon dioxide (SiO₂) and tin oxide (SnO₂)) nanocomposites to apply for gamma-ray shielding with low unit cost, flexible, lightweight, and high corrosion resistance. Scanning electron microscopy analysis of the nanocomposites consisting of PVA–CMC–SiO₂–SnO₂ films reveals the presence of numerous aggregates or fragments, which exhibit the consistent and coherent distribution on the upper surface. The optical microscope analysis of the blend additive distribution of nanoparticles indicates the uniform and homogeneous pattern. The prepared nanocomposites underwent testing to evaluate their effectiveness in shielding against gamma-rays. The experimental findings indicate that the nanocomposite films of PVA–CMC–SiO₂–SnO₂ exhibit significant attenuation levels for gamma-rays.

У цій роботі розглянуто синтезу нових нанокompatитів (полівініловий спирт (ПВС) та карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)/діоксид Силіцію (SiO₂) та оксид Стануму (SnO₂)) задля застосування для екранування γ -променів з низькою вартістю одиниці, гнучкістю, легкістю та високою корозійною стійкістю. Сканувальна електронно-мікроскопічна аналіза нанокompatитів, що складаються з плівок ПВС–КМЦ–SiO₂–SnO₂, виявляє наявність численних агрегатів або фрагментів, які демонструють послідовний і когерентний розподіл на верхній поверхні. Аналіза за допомогою оптичного мікроскопа адитивного розподілу наночастинок у суміші вказує на рівномірну й однорідну структуру. Підготовлені нанокompatити пройшли випробування для оцінки їхньої ефективності в екрануванні від γ -променів. Експериментальні результати свідчать про те, що нанокompatитні плівки ПВС–КМЦ–SiO₂–SnO₂ демонструють значні рівні ослаблення γ -променів.

Key words: nanocomposites, SiO₂–SnO₂ nanoparticles, polyvinyl alcohol,

carboxymethyl cellulose, structural properties, gamma-rays.

Ключові слова: наноккомпозити, наночастинки $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, полівініловий спирт, карбоксиметилцелюлоза, структурні властивості, γ -промені.

(Received 11 July, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymeric materials are widely utilized in contemporary applications due to their affordability, ease of production, favourable properties, and frequently exceptional performance. It is widely acknowledged that most polymeric materials exhibit insulating properties, rendering them suitable for electrical and electronic use; a relationship has been established since antiquity. Polymeric materials have become a fundamental component in the electrical and electronic industries due to their advantageous characteristics, despite initially being utilized as auxiliary materials [1].

A polymer blend refers to the amalgamation of two or more polymers, creating a novel material exhibiting diverse physical characteristics. The utilization of heat in conjunction with thermoplastic materials and the combination of heat and plastic materials has been a subject of interest in various fields. The five primary classifications of polymer blends are polymer-filling blends, mixtures, and rubber-thermosetting blends. The practice of polymer blending has garnered significant interest due to its inherent advantages in terms of simplicity and cost-effectiveness, making it a viable approach for producing scalable polymeric materials with the potential for widespread commercial utilization. Simply put, mixtures' properties can be controlled based on their intended use through the appropriate selection of polymer materials [2, 3].

Polymer nanocomposites (PNCs) are determined as a type of material with unique properties. A polymer nanocomposite (PNC) is a polymer- or copolymer-containing nanoparticles or nanofillers distributed throughout the polymer matrix. Inorganic particles are disseminated in an organic polymer matrix in at least one dimension to improve the quality attributes of the material [4, 5]. PNCs are modern polymers, which can be used instead of traditional filled polymers. One of the notable enhancements observed in nanocomposites is the significant improvement in their properties compared to those of pure polymers. This improvement can be attributed to the enhanced dispersion of fillers within the nanocomposite structure. The enhancements include heightened tensile strength, enhanced electrical conductivity, decreased flammability, and improved thermal stability. Nanoparticles added to polymer composites also re-

sulted in a new line of composite materials with improved and unique properties. Platelets, fibres, and spheroids are examples of these ones [6, 7].

Polyvinyl alcohol (PVA) is a polymer with remarkable characteristics, including biodegradability, non-toxicity, biocompatibility, water solubility, and non-carcinogenicity. It can form hydrogels through either chemical or physical means [8, 9]. PVA exhibits a sufficiently high tensile strength and demonstrates sufficient flexibility. In order to enhance deformability, PVA is commonly subjected to plasticization through various low molecular weight compounds, predominantly characterized by polar groups [10, 11].

Carboxymethyl cellulose (CMC) is cellulose ether that gels at high temperatures and forms excellent films. Due to its polymeric composition and substantial molecular weight, it possesses the potential to serve as filler in biocomposite films. The incorporation of CMC can lead to improvements in both the mechanical and barrier characteristics of starch-based films. Cellulose is a linear, high molecular weight detergent and surfactant used as a polymer antidirt agent and a safe, reusable, and biodegradable fibre surface protection [12, 13].

Silicon oxide (SiO_2) or silica is most common in nature as quartz. It has many forms, but all forms of silica are identical in chemical composition, but with different atomic arrangements. Silica, in all its manifestations, exists as an odourless solid material consisting of silicon and oxygen atoms. Silica particles can become airborne and aggregate to form dust that lacks explosive properties [14, 15].

Tin oxide (SnO_2) is a transparent conducting oxide that increasingly attracts attention as a nanostructured material, primarily due to its remarkable electrical and optical characteristics. Tin dioxide (SnO_2) has emerged as a highly-promising material for various applications, future optoelectronic devices, photocatalysis, and solar cells. This phenomenon can be attributed to the significant transmittance exhibited by the material within the visible range of the electromagnetic spectrum, coupled with a conductivity range typically falling between 10^2 - 10^3 ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹ [16, 17]. Owing to its non-toxic nature, affordability, chemical reactivity, and thermal resilience, this material has been extensively utilised in biomedical applications and gas sensing [18, 19].

Gamma-radiation is of particular significance regarding external exposure due to its substantial penetrating capability and potential adverse effects on human health. The cumulative exposure to ionizing radiation, such as gamma-rays, is associated with various adverse health effects, including the development of cancer, DNA mutations, and infertility, among others. Nevertheless, the ramifications of these exposures are contingent upon several variables, encompassing the specific type of radiation and its corresponding en-

ergy, the quantity of administered dose (referred to as absorbed dose), and the duration of exposure. The prioritization of shielding has become imperative to safeguard individuals and equipment, owing to the escalating utilization of radioactive substances in medicine and industry [20, 21].

2. EXPERIMENTAL PART

Nanoparticles of silicon dioxide (SiO_2) and tin oxide (SnO_2) were incorporated into nanocomposite films at different weight percentages (0, 2, 4, 6, and 8 wt.%), using the casting method. The procedure entailed dissolving pure polyvinyl alcohol (PVA) and carboxymethyl cellulose (CMC) in a ratio of 68:32 in 40 ml of distilled water for 40 minutes under constant stirring, using a magnetic stirrer at a temperature of 70°C to attain a more uniform solution; this one led to the formation of nanocomposite films consisting of PVA, CMC, silicon dioxide (SiO_2), and tin dioxide (SnO_2). The liquid was contained within a Petri dish. After synthesising polymer mixture nanocomposites, the resulting solution underwent a four-day drying period at ambient temperature. The NCs were extracted from the Petri dish and utilized for measurement.

The surface characteristics of the PVA–CMC– SiO_2 – SnO_2 nanocomposites were examined through the utilization of a scanning electron microscope (Model/Mira-3 — Details/1.2 nm at 30 kV; 2.3 nm at 3 kV — Manufacturing and Country/Tescan, France) and an Olympus type Nikon-73346 optical microscope with a magnifying power of $\times 10$ and a camera for microscopic photography. This study examines the gamma-ray attenuation characteristics of SiO_2 – SnO_2 nanoparticles with different volume fractions, utilizing nanocomposites for gamma-ray shielding. Prior to exposure to a collimated beam emanating from gamma-ray sources (specifically Cs-137 with an activity of 5 mci), specimens were situated in a designated location. The distance between the gamma-ray source and the detector is of 2 cm. The current investigation entailed the determination of linear attenuation coefficients using Geiger counter measurements. The study assessed gamma-ray fluxes transmitted through nanocomposites of NCs composed of PVA–CMC– SiO_2 – SnO_2 .

The equation presented below can be used to derive the linear attenuation coefficient μ based on the material thicknesses [22, 23]:

$$N = N_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

The variable N_0 represents the number of radiation particles detected within a specific time interval without any absorber. Meanwhile, the variable μ denotes the attenuation coefficient of gamma-

radiation. Lastly, the variable N signifies the number of radiation particles detected within the same time interval but with a sample of thickness x .

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Scanning Electron Microscope Measurements of PVA–CMC– $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ NCs

To examine the spatial arrangement of micro-nanofillers in the nano-composite samples, scanning electron microscopy (SEM) images were acquired. Figure 1 displays the scanning electron microscopy (SEM) images of the pure and nanocomposite samples. The homogenous dispersion of $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanoparticles in the polymeric samples can be observed in Figs. 1, *b*, *c*. The scanning electron microscopy (SEM) images of the doped samples reveal the presence of white granules and the random distribution of granule clusters on the surfaces of the samples. Furthermore, upon examination of the images, it is evident that the distribution of SiO_2 and SnO_2 on the surfaces of the samples is uniform [24–28].

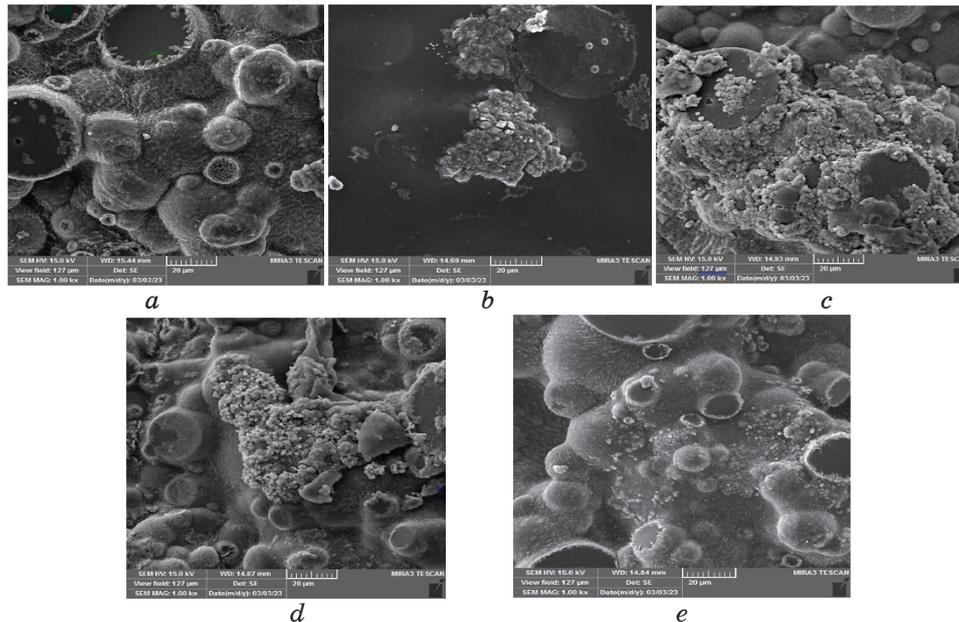


Fig. 1. SEM images of PVA–CMC– $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ NCs: (a) PVA–CMC; (b) 2 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$; (c) 4 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$; (d) 6 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$; (e) 8 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

Moreover, it has been demonstrated that the $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nano-fillers, after modification, exhibit exceptional adhesion properties and establish robust interfacial bonding with the polymeric matrix. The observation of granule aggragation on the surfaces of the sam-

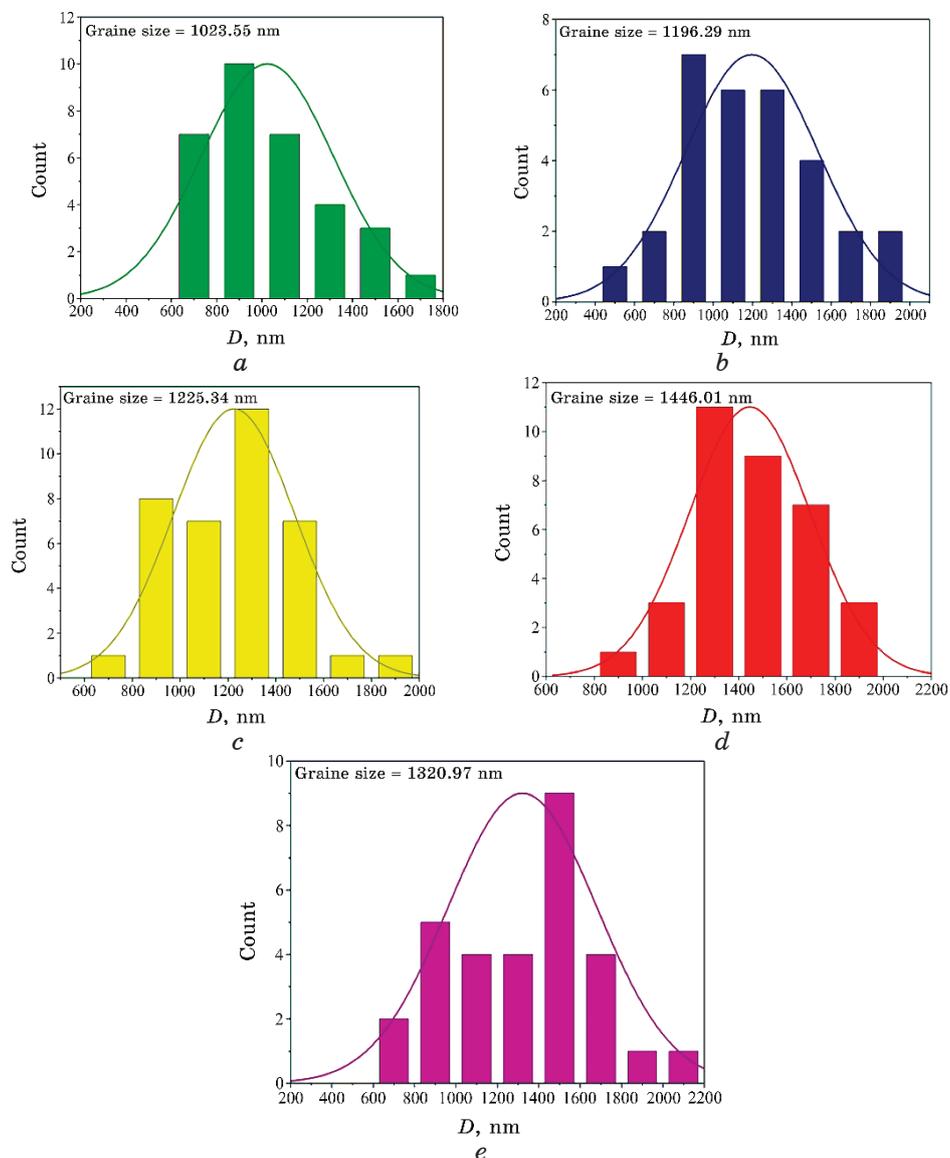


Fig. 2. Grain size for PVA-CMC-SiO₂-SnO₂ NCs: (a) PVA-CMC; (b) 2 wt.% SiO₂-SnO₂; (c) 4 wt.% SiO₂-SnO₂; (d) 6 wt.% SiO₂-SnO₂; (e) 8 wt.% SiO₂-SnO₂.

ples can be attributed to the complexation between the $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanoparticles and the polymer, particularly at higher concentrations, as depicted in Figs. 1, *d*, *e*. The observed morphological alterations in the PVA–CMC composite suggest interactions between the nanofiller and polymer; this indicates that the constituent elements of the polymeric samples in the nanocomposite exhibit compatibility [29–33]. Figure 2 shows the grain size for PVA–CMC– $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposites calculated from SEM images.

3.2. Optical Microscope for PVA–CMC– $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ NCs

Figure 3 shows the optical images of PVA–CMC– $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposites with different concentrations of $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanoparticles at magnification power $\times 10$. The present study involved a comparative analysis between pure polymer films and PVA–CMC– $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposite films. The microscopic images exhibit a discernible distinction among the samples as the proportions of $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanoparticles are progressively increased, as visually depicted in images *a*, *b*, *c*, *d*, and *e*. Homogenous distribution of $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanoparticles through PVA–CMC blend was observed. Upon reaching a concentration of 8 wt.% in polyvinyl alcohol films, $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-

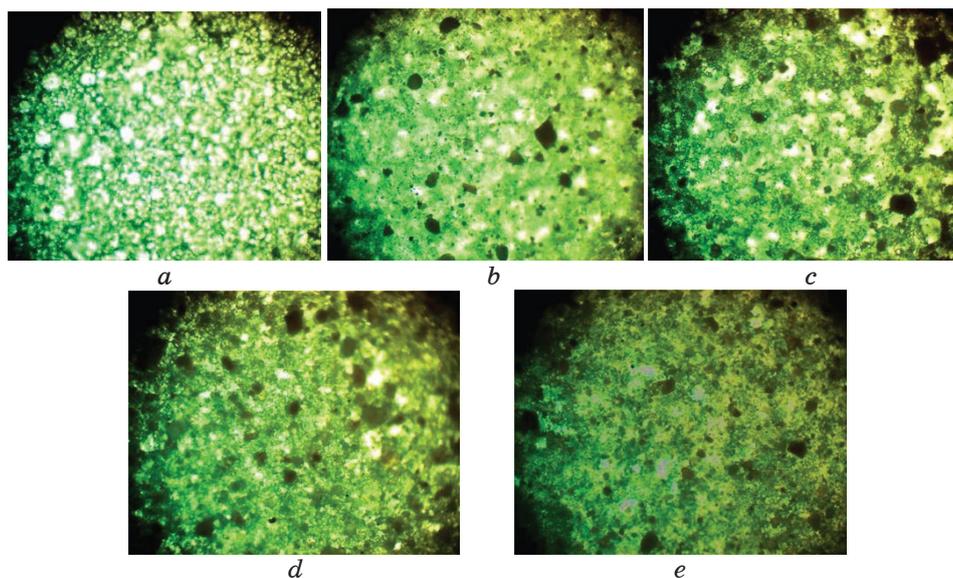


Fig. 3. Optical microscope images of PVA–CMC– $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ NCs at a magnification ($\times 10$): (*a*) PVA–CMC; (*b*) 2 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$; (*c*) 4 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$; (*d*) 6 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$; (*e*) 8 wt.% $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

particles transition to form a cohesive network within the polymer matrix [34–38].

3.3. Application of PVA–CMC–SiO₂–SnO₂ NCs for Gamma-Ray Shielding

Figure 4 illustrates the fluctuation of N/N_0 in the PVA–CMC blend, when exposed to varying concentrations of SiO₂–SnO₂ nanoparticles. The N/N_0 values exhibit a decrease as the ratio of SiO₂–SnO₂ nanoparticles increases. This observed behaviour could be attributed to the nanocomposite shielding materials' absorption or reflection of gamma-radiation [39–42]. Figure 5 shows increasing $\ln(N/N_0)$ of the PVA/CMC mixture with increases of SiO₂–Cr₂O₃ NPs concentrations [43].

Figure 6 illustrates the fluctuation in attenuation coefficients of gamma-radiation for the PVA–CMC blend about the concentrations of SiO₂–SnO₂ nanoparticles. The polymer blend demonstrated a favourable capacity for radiation absorption. The attenuation coefficients rise with increasing SiO₂–SnO₂ nanoparticles because shielding materials are made of nanocomposites, which either absorb or reflect gamma-rays [44, 45]. The attenuation coefficient of gamma-radiation for nanocomposites has reached a value of 0.026 cm⁻¹. Nevertheless, incorporating PVA–CMC–SiO₂–SnO₂ nanocomposites offer a distinct advantage due to their enhanced mobility and reduced electrical properties. The utilization of this technology does not result in any discernible impact on the magnetic or electrical

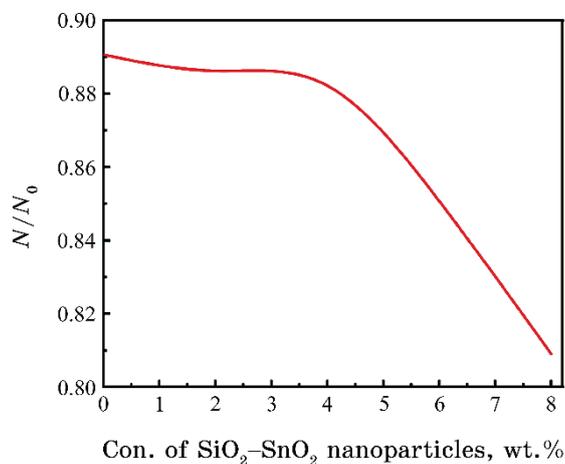


Fig. 4. Variance of N/N_0 for PVA/CMC mixture with different SiO₂/SnO₂ NPs concentrations.

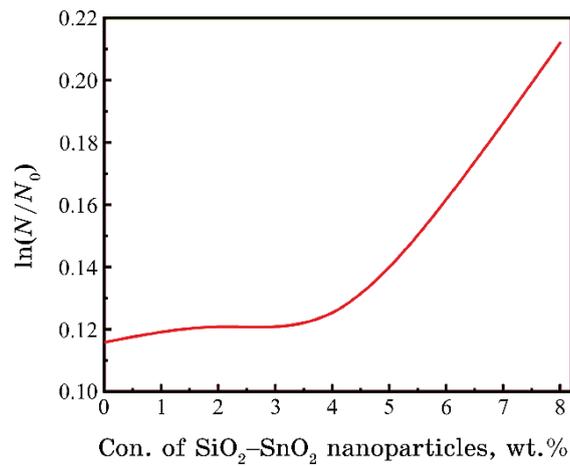


Fig. 5. Change of $\ln(N/N_0)$ for PVA/CMC blend with different concentrations of SiO₂/SnO₂ nanoparticles.

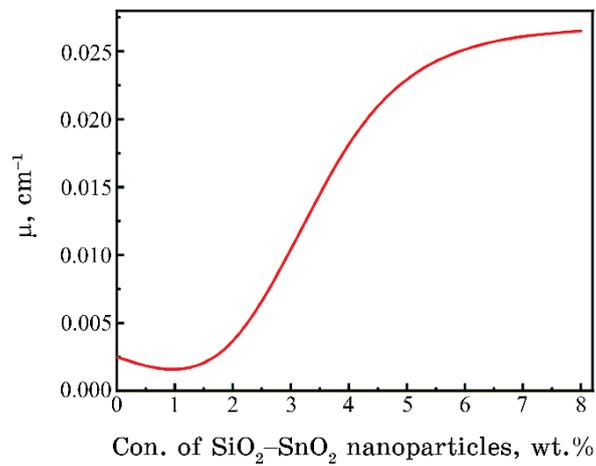


Fig. 6. Variance of attenuation coefficients of gamma-radiation for PVA/CMC blend with different concentrations of SiO₂/SnO₂ nanoparticles.

fields that may affect the health of individuals using or receiving treatment [46, 47].

4. CONCLUSIONS

The present study involved the production of plastic nanocomposite films utilizing the casting solution fabrication method. The films were fabricated using nanoparticles of silicon dioxide (SiO₂) and tin

oxide (SnO_2) in conjunction with polyvinyl alcohol (PVA) and carboxymethyl cellulose (CMC). The top surface of the PVA-CMC- SiO_2 - SnO_2 -NCs films was subjected to SEM analysis to investigate their surface morphology. The results suggest the presence of diverse fragments or conglomerates that were distributed stochastic across the surface. The optical microscope images reveal the emergence of a cohesive network after the creation of silicon dioxide (SiO_2) and tin oxide (SnO_2) nanoparticles in a polymer mixture, with a weight concentration of eight percent. The concentration of SiO_2 - SnO_2 nanoparticles directly correlates with the attenuation coefficient of gamma-radiation, as observed by the concentration of NPs.

REFERENCES

1. A. A. ElBellahi, W. A. Bayoumy, E. M. Masoud, and M. A. Mousa, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **33**, No. 9: 2949 (2012); <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.9.2949>
2. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
3. E. M. Masoud, *Ionics*, **25**: 2645 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2802-1>
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
5. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
6. 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>
7. O. B. L. López, G. L. Sierra, and G. A. I. Mejía, *Polymer Engineering & Science*, **39**, No. 8: 1346 (1999); <https://doi.org/10.1002/pen.11523>
8. 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>
9. 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)
10. M. Marikkannan, V. Vishnukanthan, A. Vijayshankar, J. Mayandi, and J. M. Pearce, *AIP Advances*, **5**, No. 2: 027122 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4909542>
11. 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>
12. 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>
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](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
14. N. H. El Fewaty, A. El Sayed, R. Hafez, *Polymer Science Series A*, **58**: 1004 (2016); <https://doi.org/10.1134/S0965545X16060055>
15. 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
16. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
 17. S. Nambiar and J. T. Yeow, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, No. 11: 5717 (2012); <https://doi.org/10.1021/am300783d>
 18. 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>
 19. 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
 20. M. Hdidar, S. Chouikhi, A. Fattoum, M. Arous, and A. Kallel, *Journal of Alloys and Compounds*, **750**: 375 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.272>
 21. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
 22. H. J. Park, A. Badakhsh, I. T. Im, M.-S. Kim, and C. W. Park, *Applied Thermal Engineering*, **107**: 907 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.053>
 23. 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>
 24. G. A. Eid, A. Kany, M. El-Toony, I. Bashter, and F. Gaber, *Arab. J. Nucl. Sci. Appl.*, **46**, No. 2: 226 (2013).
 25. 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
 26. 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>
 27. 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>
 28. M. A. Habeeb and A. H. Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 9: 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>
 29. 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>
 30. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
 31. 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>
 32. 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>
 33. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
 34. R. Dalven and R. Gill, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 2: 753 (1967); doi:10.1063/1.1709406
 35. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
 36. R. N. Bhagat and V. S. Sangawar, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **6**: 361 (2017); https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=en&user=z

- [FEcjgQAAAAJ&citation_for_view=zFEcjgQAAAAJ:eQOLeE2rZwMC](#)
37. R. S. Abdul Hamza and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
 38. 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>
 39. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); [doi:10.3934/matersci.2023015](https://doi.org/10.3934/matersci.2023015)
 40. 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>
 41. 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)
 42. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-40)
 43. A. R. Farhadizadeh and H. Ghomi, *Materials Research Express*, **7**, No. 3: 36502 (2020); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab79d2>
 44. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-15)
 45. 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](https://doi.org/10.1088/1757-899X/73/1/012015)
 46. Z. S. Jaber, M. A. Habeeb, and W. H. Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-25)
 47. L. M. Chaudhari and R. Nathuram, *Bulg. J. Phys.*, **37**: 232 (2010).

PACS numbers: 42.79.-e, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 83.85.Ei

Enhancement Structural Properties and Optical Energy Gap of PVA–ZrO₂–CuO Nanostructures for Optical Nanodevices

Rehab Shather Abdul Hamza¹, Idrees Oreibi², and Majeed Ali Habeeb¹

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

²Directorate of Education Babylon,
Ministry of Education,
Hillah, Iraq

As a promising nanostructure to use in various optoelectronic nanodevices, PVA–ZrO₂–CuO nanocomposites (NCs) are created in this study using the casting method with different ratios of ZrO₂/CuO. Compared to other nanosystems, the PVA–ZrO₂–CuO nanostructures stand out for their low cost, high corrosion resistance, good optical properties, and lightweight. The investigation is focused on examining the structural and optical characteristics of nanocomposites composed of PVA–ZrO₂–CuO. FTIR spectra indicate a physical interference between the pure polymer and nanoparticles. The optical microscope is used to describe the structural properties and the changes in the surface morphology of nanocomposite. The findings about the optical characteristics indicate an increase in absorption by approximately 283%. Additionally, the energy gap experiences a decrease by approximately 107% for allowed indirect transitions and 408% for forbidden indirect transitions. These changes are observed, when the PVA–ZrO₂–CuO content reaches a weight percentage of 6%. Consequently, these results suggest that the material may possess suitability for a range of optoelectronic devices.

Як перспективну наноструктуру для використання в різних оптоелектронних наопрістроях, у цьому дослідженні створено наокомполітн ПВС–ZrO₂–CuO з використанням методу лнття з різними співвідношеннями ZrO₂/CuO. У порівнянні з іншими наносистемами, наноструктури ПВС–ZrO₂–CuO вирізняються низькою вартістю, високою корозійною стійкістю, хорошими оптичними властивостями та легкістю. Дослідження зосереджено на вивченні структурно-оптичних характеристик наокомполітів у складі ПВС–ZrO₂–CuO. Спектри інфрачервоної спектроскопії на основі перетворення Фур'є вказують на фізичну інтерференцію між чистим полімером і наночастинками. Оптичний мікроскоп

використовується для опису структурних властивостей і змін морфології поверхні нанокompозиту. Висновки про оптичні характеристики свідчать про збільшення поглинання приблизно на 283%. Крім того, енергетична щільність зменшується приблизно на 107% для дозволених непрямих переходів і на 408% для заборонених непрямих переходів. Ці зміни спостерігаються, коли вміст ПВС–ZrO₂–CuO сягає вагового відсотка у 6%. Отже, ці результати свідчать про те, що матеріал може мати придатність для цілого ряду оптико-електронних пристроїв.

Key words: polyvinyl alcohol, ZrO₂–CuO nanoparticles, optical properties.

Ключові слова: полівініловий спирт, наночастинки ZrO₂–CuO, оптичні властивості.

(Received 2 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Authors and engineers have begun to take polymer nanocomposite more seriously as a high-performance matrix; this led to a drastic improvement in the polymer's properties and materials due to the nanoparticle's contribution to manipulating the structure and improving the materials' properties [1, 2]. Nanomaterials and nanocomposites, currently regarded as novel and captivating fields within materials science, have been observed in natural occurrences for centuries. Nevertheless, the techniques for characterizing and manipulating the structure at the nanoscale have only been developed much later. A nanocomposite is a conventional compound composed of two components: filler and matrix. In a traditional composite, a filler material such as glass fibre or carbon fibre is typically employed, whereas in a nanocomposite, the filler material consists of nanomaterials. Nanomaterials encompass a variety of substances, including carbon nanotubes, carbon fibre tubes, and nanoparticles composed of gold, diamond, silver, silicon, and copper [3, 4]. Polyvinyl alcohol (PVA) is considered one of the most important polymers. He is widely used in many important applications, such as electrochromic, fuel cells, biomedical fields, and sensors [5, 6]. Polyvinyl alcohol is a synthetic polymer that cherished widespread usage during the initial decades of the twentieth century. This substance has been utilized to produce diverse end products, including lacquers, resins, surgical threads, and food-processing materials that come into direct contact with food. These applications span diverse sectors, including manufacturing, commercial, medicinal, and food industries [7, 8]. PVA exhibits notable mechanical properties such as high tensile strength and flexibility.

Additionally, PVA demonstrates a remarkable ability to act as a bar-

rier against oxygen and aroma. Additionally, it possesses commendable characteristics in terms of film formation, blending, and adhesion. The transmission of visible light exhibits exceptional strength. The significance of PVA polymeric composites in scientific applications has been widely acknowledged [9, 10].

Due to their diverse potential applications, the metallic ZrO_2 nanoparticles have garnered considerable attention within the wide bandgap semiconductors. Additionally, they hold a prominent position in photocatalysis research owing to their notable surface-to-volume ratio [11, 12]. Zirconium dioxide (ZrO_2) is categorized as an n-type semiconductor based on electronic characteristics. The material has bandgap energy of approximately 5 electron volts (eV) and demonstrates significantly advantageous photocatalytic efficiency when exposed to ultraviolet (UV) light irradiation. Applying ZrO_2 nanoparticles is primarily influenced by their crystalline structure and phase transitions. Furthermore, it is worth noting that ZrO_2 nanoparticles demonstrate a significantly low thermal conductivity and a high thermal expansion coefficient. This substance has been employed in manufacturing various final products, such as lacquers, resins, surgical threads, and food processing materials that have direct contact with food. Furthermore, the substance exhibits nontoxic characteristics, thereby rendering it ecologically sustainable. It also demonstrates improved thermal and chemical stability while offering cost-effectiveness [13, 14].

Copper oxide is classified as a semiconductor metal due to its unique optical, electrical, and magnetic properties. This material has identified diverse applications, including the development of supercapacitors, near-infrared filters, catalytic systems, sensors, magnetic storage media, and semiconductors [15, 16]. The utilization of CuO nanoparticles (NPs) has been observed in improving polymer films, regardless of whether they are derived from petroleum-based or biobased polymers; this can be attributed to the remarkable characteristics exhibited by CuO NPs, such as their significant surface-to-volume ratio, thermal stability, relatively low toxicity, and capacity to enhance the mechanical properties of polymers [17, 18]. The potential applications of CuO nanoparticles span various fields, including electronic and optoelectronic devices. These applications encompass microelectromechanical systems, gas sensors, magnetic storage media, solar cells, field effect transistors, electrochemical cells, field emitters, and nanodevices for catalysis. Consequently, CuO nanoparticles have garnered significant interest in the academic community [19, 20].

This work used graphene oxide to improve the nanocomposites' structural, optical, and electrical properties PVA- ZrO_2 -CuO. This study showed a significant improvement in these characteristics mentioned above.

2. MATERIALS AND METHODS

The fabrication of nanocomposite films was carried out through the utilization of the casting technique, wherein polyvinyl alcohol (PVA), zirconium oxide (ZrO_2), and copper oxide (CuO) nanoparticles were incorporated. The procedure entailed dissolving pure polyvinyl alcohol in 45 ml of distilled water over 35 minutes; this was accomplished by employing a magnetic stirrer at a temperature of $60^\circ C$ to facilitate a more uniform solution.

The polymer underwent the incorporation of zirconium oxide (ZrO_2) and copper oxide (CuO) nanoparticles at different weight percentages: 0%, 2%, 4%, and 6%. Following three days of air-drying the solution at room temperature, the observed outcome entailed the development of polymer nanocomposites. The nanocomposites consisting of PVA, ZrO_2 , and CuO were obtained from the Petri dish and employed for measurement purposes. The nanocomposite samples consisting of PVA, ZrO_2 , and CuO were subjected to Fourier transform infrared spectroscopy analysis within the wave number range of 1000 to 4000 cm^{-1} . The specimens were subjected to analysis at different levels of concentration. A Nikon-73346 optical microscope, specifically of the Olympus type, was employed for this purpose. The microscope had a magnification capability of $\times 10$ and was equipped with a camera designed to capture microscopic images. The optical properties of nanocomposites comprising PVA- ZrO_2 -CuO were examined in the 200–800 nm wavelength range utilizing a U.V./1800/Shimadzu spectrophotometer.

Absorbance is calculated by using relation [21]:

$$A = I_A/I_0, \quad (1)$$

where I_A is the absorbed light intensity and I_0 is the incident intensity of light (A is the absorption of the material).

Transmittance is calculated by using relation [22]

$$T_r = I_{Tr} / I_0, \quad (2)$$

where I_{Tr} is the intensity of transmitted light and I_0 is the incident intensity of light.

The indirect transition is calculated by using relation [23, 24]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r, \quad (3)$$

where B is constant, $h\nu$ is the incident photon energy, E_g is the optical band gap, and the value of r is 2 for allowed indirect transitions and 3 for forbidden indirect transitions. (Let us d is the sample thickness.)

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fourier Transform Infrared Ray Analysis of PVA–ZrO₂–CuO NCs

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy has been employed to examine the interactions occurring between atoms or ions within nanocomposites consisting of polyvinyl alcohol (PVA), zirconium dioxide (ZrO₂), and copper oxide (CuO). The interactions above may encompass alterations in the vibrational modes exhibited by the nanocomposites. The transmittance spectra of nanocomposite films containing PVA–ZrO₂–CuO, as measured by FTIR, are presented in Fig. 1, *a*, *b*, *c*, and *d*). These spectra were obtained at room temperature and covered 600–4500 cm⁻¹. The figure illustrates the presence of broad bands at 3264 cm⁻¹, which can be attributed to the presence of hydroxyl (–OH) groups. The vibrational mode associated with the CH₂ asymmetric stretching is observed at approximately 2920 cm⁻¹ [25, 26]. The observed peaks at a wavenumber of 1600 cm⁻¹ have been ascribed to the stretching mode of the C=C bond. The peak observed at approximately 1416 cm⁻¹ is attributed to the symmetric bending motion of CH₂. The spectral peak at approximately 1085 cm⁻¹ indicates the C–O bond. When examining PVA–ZrO₂–CuO samples with varying ratios of ZrO₂/CuO, the FTIR spectra exhibit shifts in peak position and alterations in shape and intensity compared to pure PVA.

This observation suggests dissociation between the respective vibrational modes of two polymers and nanoparticles composed of ZrO₂ and CuO [27, 28].

3.2. The Optical Microscopy of PVA–ZrO₂–CuO Nanocomposites

Figure 2 depicts the optical microscope images of PVA–ZrO₂–CuO nanocomposites at various ratios, observed under a magnification power of ×10. The graphical illustration of the polymer blend film depicted in the image (*a*) demonstrates a uniform phase without any discernible phase separation. This observation suggests that the PVA exhibits exceptional miscibility at this blend ratio. When the concentrations of ZrO₂–CuO increase in pure polyvinyl alcohol (PVA), the nanoparticles aggregate and form clusters within the polymer blend [29, 30]. At a high concentration of 6 wt.% of ZrO₂–CuO nanoparticles, the ZrO₂–CuO nanoparticles exhibit the formation of concentration network paths. These paths facilitate the passage of charge carriers, resulting in a modification of the material properties, as depicted in Fig. 2, *b*, *c*, and *d* [31, 32].

This study introduced an effective preparation technique that establishes optimal conditions for fabricating nanocomposite films.

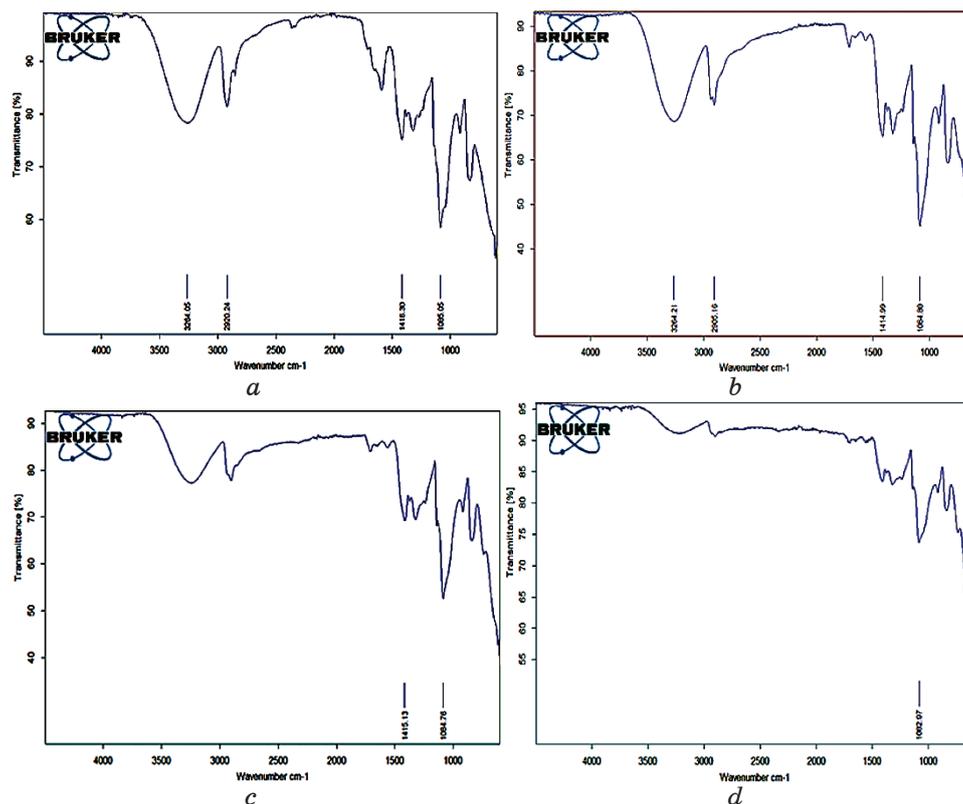


Fig. 1. FTIR spectra for PVA-ZrO₂-CuO nanocomposites: (a) for pure PVA; (b) for 2 wt.% ZrO₂-CuO; (c) for 4 wt.% ZrO₂-CuO; (d) for 6 wt.% ZrO₂-CuO.

3.3. The Optical Properties of PVA-ZrO₂-CuO Nanocomposites

Figure 3 illustrates the relationship between optical absorbance and wavelength for composites of polyvinyl alcohol-zirconium dioxide-copper oxide PVA-ZrO₂-CuO. Based on the data in Fig. 3, it can be observed that the spectra of all the films exhibit increased absorbance in the ultraviolet region. The phenomenon of composites displaying a diminished absorbance level within the visible spectrum can be attributed to their interaction with atoms, which subsequently leads to the transmission of photons [33, 34]. When the wavelength of incident photons decreases, particularly, in proximity to the fundamental absorption edge, there is a corresponding occurrence of interaction between the incident photon and the material. This interaction results in the absorption of the photon by the material [35, 36]. The intensity of the peak exhibits an increase while

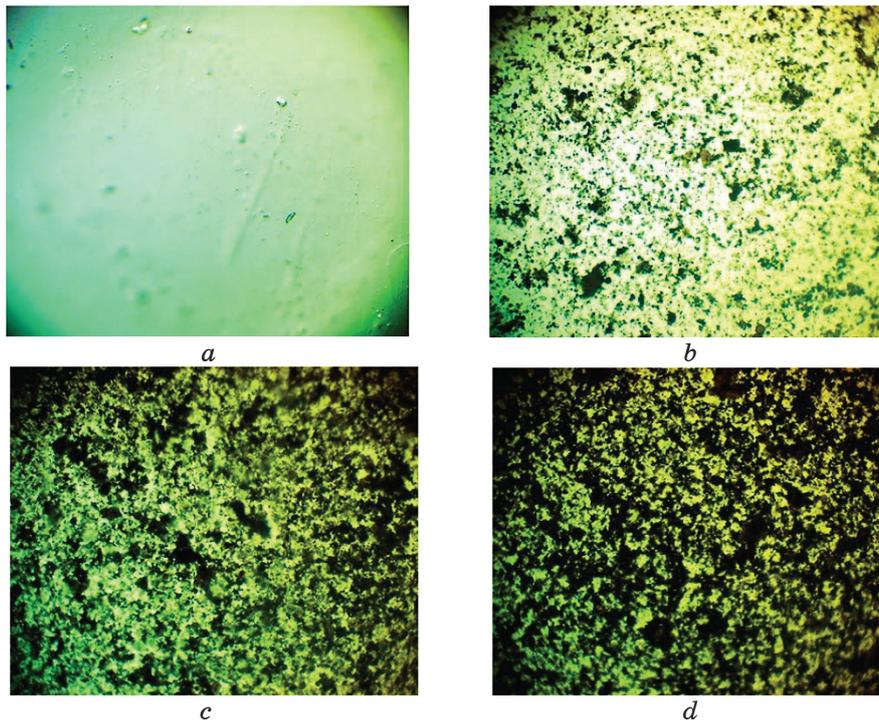


Fig. 2. Photomicrographs $\times 10$ for PVA-ZrO₂-CuO NCs: (a) for pure PVA; (b) for 2 wt.% ZrO₂-CuO; (c) for 4 wt.% ZrO₂-CuO; (d) for 6 wt.% ZrO₂-CuO).

the position of the peak remains unchanged. The observed absorbance demonstrates a positive correlation with the weight percentages of the materials. This phenomenon can be attributed to the absorption of incident light by free electrons [37, 38].

Figure 4 depicts the transmittance values of the nanocomposites PVA-ZrO₂-CuO and pure PVA. The provided figure demonstrates a notable enhancement in transmittance for the pure polymer and the nanocomposites within the visible spectrum, in contrast to the observed transmittance intensity in the ultraviolet (UV) region. Furthermore, the reduction in transmittance intensity becomes increasingly noticeable as the proportion of nanoparticles in the nanocomposites increases [39, 40]. This phenomenon can be ascribed to the nanoparticles' heightened absorption of incident light [41].

Figure 5 depicts the relationship between the square root of the absorption edge $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and the photon energy for nanocomposites comprising polyvinyl alcohol-zirconium dioxide-copper oxide (PVA-ZrO₂-CuO). By extrapolating a linear segment from the upper portion of the curve towards the x -axis, specifically at the point

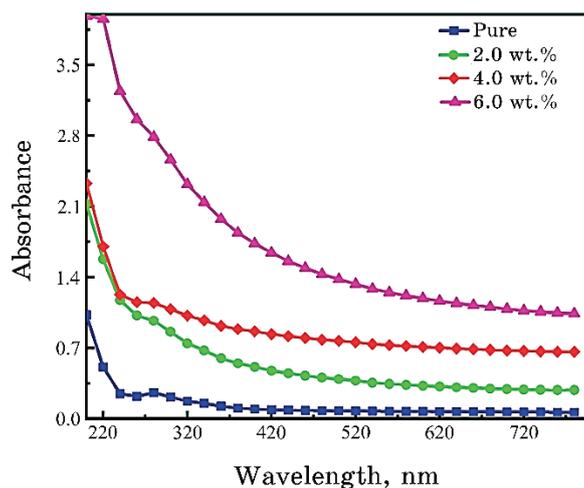


Fig. 3. Absorbance of PVA-ZrO₂-CuO NCs as a function of wavelength.

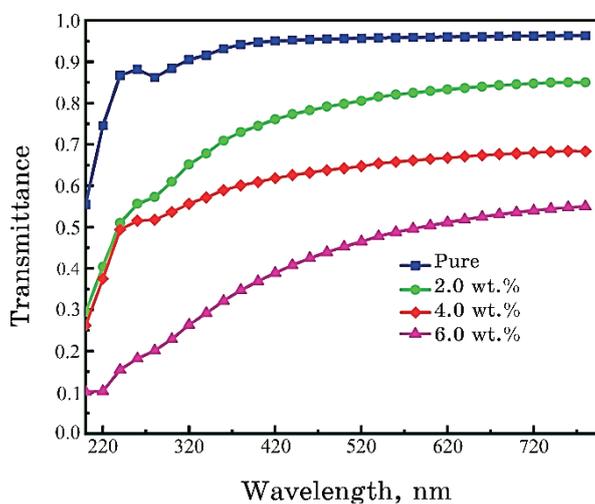


Fig. 4. The transmission spectra of PVA-ZrO₂-CuO NCs as a function of wavelength.

where the square root of $\alpha h\nu$ equals zero, we can ascertain the energy difference linked to the allowable indirect transition.

Table illustrates a decline in the energy gap values with increasing weight percentages of zirconium oxide (ZrO₂) and copper oxide (CuO) nanoparticles. This phenomenon is responsible for forming localized states within the energy gap prohibited for electronic transitions. The transfer process occurs biphasically, wherein elec-

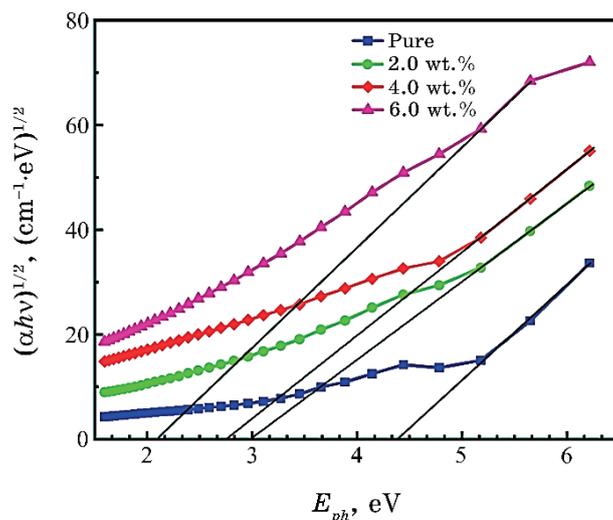


Fig. 5. Difference of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for PVA-ZrO₂-CuO NCs with photon energy.

TABLE. Values of energy gap for indirect transitions (forbidden and allowed) in the PVA-ZrO₂-CuO nanocomposites.

Content of PVA-ZrO ₂ -CuO nanoparticles wt. %	Indirect energy gap (allowed), eV	Indirect energy gap (forbidden), eV
0	4.37	3.76
2	2.98	1.85
4	2.76	1.64
6	2.11	0.74

tron transitions from the valence band to the localized energy levels and subsequently progresses to the conduction band. This phenomenon corresponds with a rise in the weight percentage of nanoparticles composed of zirconium oxide (ZrO₂) and copper oxide (CuO). The observed phenomenon can be explained by the diverse composition of nanocomposites, where the flow of electrons depends on the amount of additional components present. The study revealed a direct correlation between the concentration of ZrO₂-CuO nanoparticles and the density of localized states [42, 43].

Figure 6 illustrates the correlation between the quantity $(\alpha h\nu)^{1/3}$ [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}$]^{1/3} and the photon energy of nanocomposites. The presented figure illustrates a decreasing trend in the energy gap values for forbidden indirect transitions as the concentration of ZrO₂-CuO nanoparticles increases. Moreover, the magnitudes of forbidden indirect transitions are relatively lower when compared to those of al-

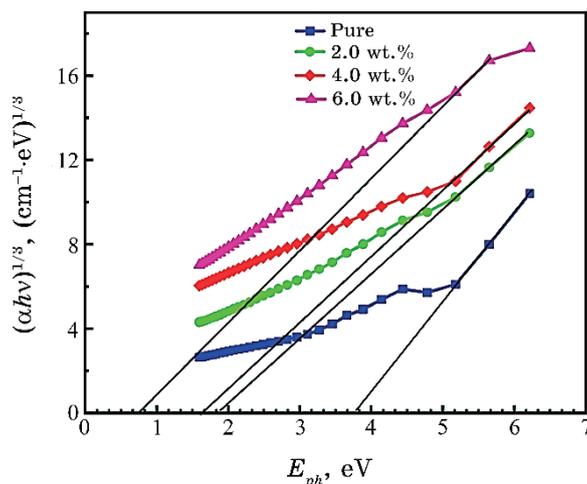


Fig. 6. Difference of $(\alpha h\nu)^{1/3}$ of PVA-ZrO₂-CuO NCs with photon energy.

lowed indirect transitions [44, 45].

4. CONCLUSION

The current study involves the production of nanostructured films composed of PVA-ZrO₂-CuO through the solution casting method. The investigation focused on analysing the structural and optical characteristics of nanostructures composed of PVA-ZrO₂-CuO. The Fourier transform infrared (FTIR) analysis revealed notable alterations in the infrared spectra' peak position, shape, and intensity when comparing the polymer blend with nanoparticles to pure polyvinyl alcohol (PVA). These changes indicate no chemical interaction between the polymer blend and the nanoparticles. The optical microscope images provide evidence of the uniform dispersion of ZrO₂-CuO additives, with the nanoparticles forming a cohesive network within the polymer blend. The augmentation in the concentration of nanoparticles comprising zirconium dioxide (ZrO₂) and copper oxide (CuO) results in an elevation in the absorbance of nanocomposites (NCs) composed of polyvinyl alcohol (PVA), zirconium dioxide (ZrO₂), and copper oxide (CuO). Incorporating nanofiller consisting of ZrO₂-CuO at a concentration of 6 wt.% results in a reduction in the energy gap associated with indirect transitions, including both permissible and impermissible transitions. The energy gap related to allowable transitions experienced a decrease from 4.37 eV to 2.11 eV. In contrast, the energy gap for non-permissible transitions reduced from 3.76 eV to 0.74 eV. Moreover, an augmentation in the ratios of ZrO₂/CuO leads to a reduction in the extent of transmit-

tance.

REFERENCES

1. E. Sharifzadeh, I. Ghasemi, M. Karrabi, and H. Azizi, *Iranian Polymer Journal*, **23**: 835 (2014).
2. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
3. C. Srikanth, B. C. Sridhar, M. Prasad, and R. Mathad, *Journal of Advanced Physics*, **5**, No. 2: 105 (2016).
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. 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>
7. N. Tran, A. Mir, D. Mallik, A. Sinha, S. Nayar, and T. J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010).
8. S. M. Mahdi, M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
9. 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)
10. A. B. Devi, D. S. Moirangthem, N. C. Talukdar, M. D. Devi, N. R. Singh, and M. N. Luwang, *Chinese Chemical Letters*, **25**, No. 12: 1615 (2014).
11. 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>
12. 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>
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](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
14. N. H. El Fewaty, A. El Sayed, and R. Hafez, *Polymer Science Series A*, **58**: 1004 (2016).
15. 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)
16. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No.3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
17. S. Nambiar and J. T. Yeow, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, No. 11: 5717 (2012).
18. 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>
19. 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)
20. M. Hdidar, S. Chouikhi, A. Fattoum, M. Arous, and A. Kallel, *Journal of Alloys and Compounds*, **750**: 375 (2018).
21. 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)
22. H. J. Park, A. Badakhsh, I. T. Im, M.-S. Kim, and C. W. Park, *Applied*

- Thermal Engineering*, **107**: 907 (2016).
23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Bio-structures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
 24. G. A. Eid, A. Kany, M. El-Toony, I. Bashter, and F. Gaber, *Arab. J. Nucl. Sci. Appl.*, **46**, No. 2: 226 (2013).
 25. 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)
 26. 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>
 27. G. Aras, E. L. Orhan, I. F. Selçuk, S. B. Ocağ and M. Ertuğrul, *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, **95**: 1740 (2015).
 28. M. A. Habeeb and A. H. Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 9: 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>
 29. 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>
 30. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**, No. 12: 1 (2023); [doi:10.1007/s00289-023-04676-x](https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x)
 31. M. Martin, N. Prasad, M. M. Sivalingam, D. Sastikumar, and B. Karthikeyan, *Journal of Material Science: Material in Electronics*, **29**: 365 (2018).
 32. 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>
 33. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
 34. 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)
 35. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
 36. R. N. Bhagat and V. S. Sangawar, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **6**: 361 (2017).
 37. R. S. Abdul Hamza and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
 38. A. Goswami, A. K. Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**, No. 2: 781 (2018).
 39. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); [doi:10.3934/mat.2023015](https://doi.org/10.3934/mat.2023015)
 40. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014).
 41. 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)
 42. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-40)
 43. C. V. Reddy, B. Babu, I. N. Reddy, and J. Shim, *Ceramics International*, **44**, No. 6: 6940 (2018).
 44. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-15)
 45. Z. S. Jaber, M. A. Habeeb, and W. H. Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-25)

PACS numbers: 61.72.Ff, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.-q

Structural and Dielectric Properties of PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ Nanostructures for Electronic Devices

Zanab Ibrahim Zike and Majeed Ali Habeeb

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

In this study, PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites are made using the solution casting method with different amounts 0%, 2%, 4%, and 6% of In₂O₃/Fe₂O₃ nanoparticles. Films' structures and insulating properties are investigated. The optical microscope shows that polymer is wrapped around nanoparticles in a continuous system. This network is comprised up of pathways, which lead into nanocomposites and provide access for carrier movement throughout those spaces. FTIR spectroscopy of PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites shows that small vibrational molecular movement is caused by the addition of In₂O₃/Fe₂O₃ nanoparticles. The addition of In₂O₃/Fe₂O₃ nanoparticles also breaks polymer chains. Instead, a number of other groups are set up. The dielectric characteristics of films show that the dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity of PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites growth with growing concentrations. As the frequency of the electric field goes up, both the dielectric constant and the dielectric loss decrease, while A.C. electrical conductivity increases.

У цьому дослідженні наноккомпозити ПВС/In₂O₃/Fe₂O₃ (ПВС — полівініловий спирт) було виготовлено методом лиття з розчину з різними кількостями у 0%, 2%, 4% і 6% наночастинок In₂O₃/Fe₂O₃. Досліджено структуру й ізоляційні властивості плівок. Оптичний мікроскоп показує, що полімер згорнутий навколо наночастинок у безперервній системі. Ця мережа складається з шляхів, які ведуть до наноккомпозитів і забезпечують доступ для руху носіїв у цих просторах. Інфрачервона спектроскопія (на основі перетворення Фур'є) наноккомпозитів ПВС/In₂O₃/Fe₂O₃ показує, що малий коливний молекулярний рух спричинено додаванням наночастинок In₂O₃/Fe₂O₃. Додавання наночастинок In₂O₃/Fe₂O₃ також розриває полімерні ланцюги. Замість цього створюється ряд інших груп. Діелектричні характеристики плівок показують, що діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність змінного струму наноккомпозитів ПВС/In₂O₃/Fe₂O₃ зростають із зростанням концентрації. З підвищенням

частоти електричного поля діелектрична проникність і діелектричні втрати зменшуються, а електропровідність змінного струму зростає.

Key words: PVA, dielectric properties, structural properties, nano-Fe₂O₃, nanocomposites.

Ключові слова: полівініловий спирт, діелектричні властивості, структурні властивості, наноксид Феруму, наноккомпозити.

(Received 19 July, 2023; in revised form, 20 July 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 [3, 4]. 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 created to improve deferral effective thermal conductivity [5, 6].

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) [7–9]. The polyvinyl alcohol is good host medium for extensive variety for nanoparticles. It is motivated by the view of producing ultra-transparent films with superior optical properties. They have received a lot of attention due to their excellent dielectric properties [10–12]. Their flexibility is exceptional, and their dielectric strength is quite robust.

Due to they are created through erosion, iron oxides is intriguing due to their catalytic, magnetic, and semiconducting material properties [13–15]. They can be used as high-density magnetic storage materials and as catalysts in the production of styrene [17, 18]. The typical stoichiometric form of iron oxide is Fe₂O₃ at room temperature.

For its structural, dielectric properties, the polymer nanocomposite of ferrous oxide with PVA is included in nanocomposites [19].

2. EXPERIMENTAL PART

Nanocomposite films were produced by employing the casting meth-

od. The process includes dissolving pure PVA in 40 ml of distilled water for 40 minutes while stirring with a magnetic stirrer at 65°C to achieve a more homogeneous solution. The polymer was subjected to the addition of nanoparticles of indium trioxide In₂O₃ and iron trioxide Fe₂O₃ at varying concentrations of 0%, 2%, 4%, and 6% wt.%. The structural characteristics of PVA/SnO₂/Cr₂O₃ nanocomposites are tested by the optical microscope (OM) provided by Olympus (Top View, type Nikon-73346) and Fourier transformation infrared (FTIR) spectroscope (Bruker company type vertex-70, German origin) with range wavenumber 500–4000 cm⁻¹. The dielectric characteristics were studied in the range from 100 Hz to 5·10⁶ Hz) by LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ϵ') of nanocomposites is given by the following equation [20]: $\epsilon' = C_p/C_0$, where C_p is the capacitance and C_0 is the vacuum capacitor.

The dielectric loss (ϵ'') is calculated by

$$\epsilon'' = \epsilon' D, \quad (1)$$

where D is the dispersion factor [34].

The A.C. conductivity is determined by

$$\sigma_{A.C.} = \omega \epsilon'' \epsilon_0, \quad (2)$$

where ω is angular frequency [35].

3. RESULTS AND DISCUSSION

At a magnification of $\times 10$, samples of different concentrations of PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites films in use are shown in Fig. 1. As the pictures show, it is clear that the images (*a*, *b*, *c*, and *d*) are different. Once the amount of In₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles in a films reaches 6 wt.% for PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites, the nanoparticles start to form a network around the polymer. This network has ways for nanocomposites to let charge carriers through [24, 25].

FTIR spectroscopy has been used to study how atoms or ions in PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites interact with each other (Fig. 2). These interactions can cause changes in the vibrational styles of the nanocomposites. The widening vibration of OH for PVA is assigned a broadband of about 3300 cm⁻¹ in the FTIR band of PVA films, which may be because of the polymer and nanoparticles' intermolecular or intermolecular type of hydrogen bonding. At approximately 2930 cm⁻¹, the band corresponding to CH₂ asymmetric stretching vibration occurs. The peaks at 1710 and 1652 cm⁻¹ are caused by the C=O, C=C stretching mode [26–29].

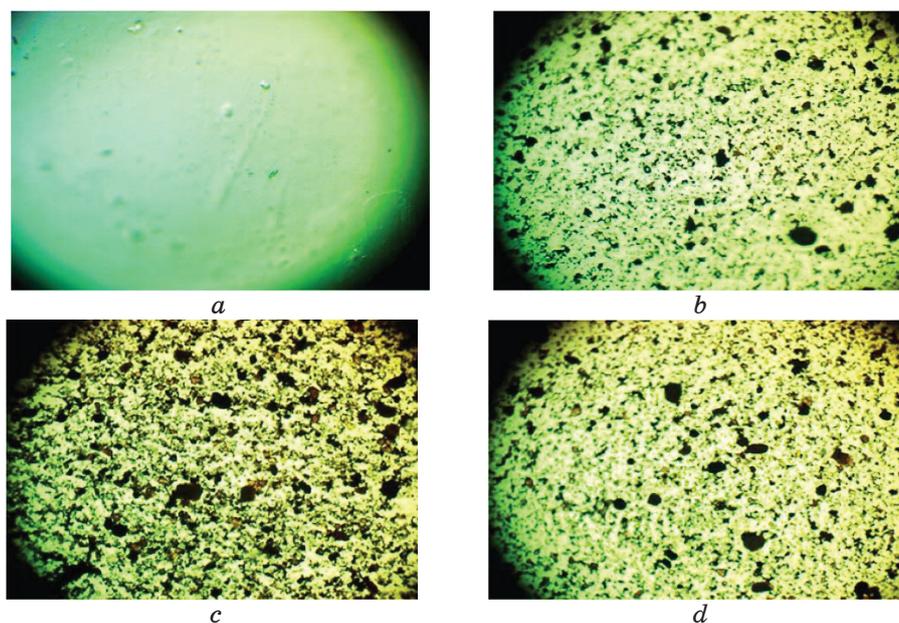


Fig. 1. The photomicrographs of PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites: (a) for PVA; (b) for 2 wt.% of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; (c) for 4 wt.% of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; (d) for 6 wt.% of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

The absorption peak at 1240 cm^{-1} has been given to the CH group. The C–O bending of carbonyl groups on the PVA backbone matches the 1105 cm^{-1} band. However, out of plane rings C–H bending has an absorption band of about 1963 cm^{-1} . The polymer– In_2O_3 – Fe_2O_3 relationship results in a transition in the PVA spectral range. This is because there are no interactions between the PVA and the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. According to FTIR readings, the transmittance is reduced owing to a slight growth in In_2O_3 and Fe_2O_3 concentrations, as displayed in Fig. 2 [30–34].

The relation between dielectric constant and frequency for PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites is displayed in Fig. 3. From this figure, we can see the dielectric constant of nanocomposites decreases with increases frequency. This could be because dipoles in nanoparticle models tend to align themselves in the directions of practical electrical fields, which makes space charge polarization drop to total polarization [35, 36].

Figure 4 shows the connection between dielectric constant and concentration of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites. We can see that as the number of In_2O_3 and Fe_2O_3 nanoparticles goes up, the dielectric constant goes up. This is because, in an alternating electric field, nanocomposites undergo interfacial polariza-

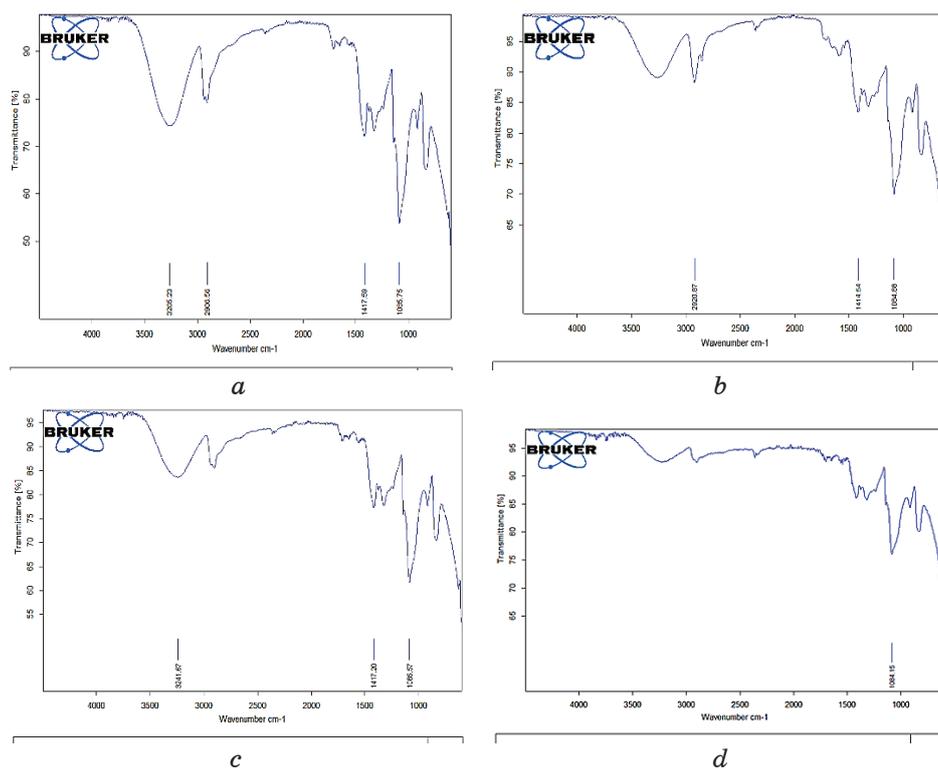


Fig. 2. FTIR spectra of PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites: (a) for PVA; (b) for 2 wt.% of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; (c) for 4 wt.% of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; (d) for 6 wt.% of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

tion, leading to an increase in charge carriers [37, 38].

The calculation of the dielectric loss ϵ'' of nanocomposites was performed using Eq. (1). The frequency-dependent dielectric loss of nanocomposites is illustrated in Fig. 5. The figure manifests that the dielectric loss gives a notable rises at lower applied frequencies, while it exhibits a drop as the applied frequencies rises. The mentioned phenomenon can be ascribed to the fact that with a rise in frequency, the extent of the space charge polarization component diminishes [39, 40].

Figure 6 illustrates the dielectric loss with concentration of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites. We can get that the dielectric loss goes up as the concentration of In_2O_3 and Fe_2O_3 nanoparticles goes up. This is because the number of charge carriers goes up. When the concentration of nanoparticles is low, it forms clusters, but when it goes up to 6%, it forms a continuous network in the nanocomposite [41, 42].

The A.C. electrical conductivity was computed by using Eq. (2). Fig-

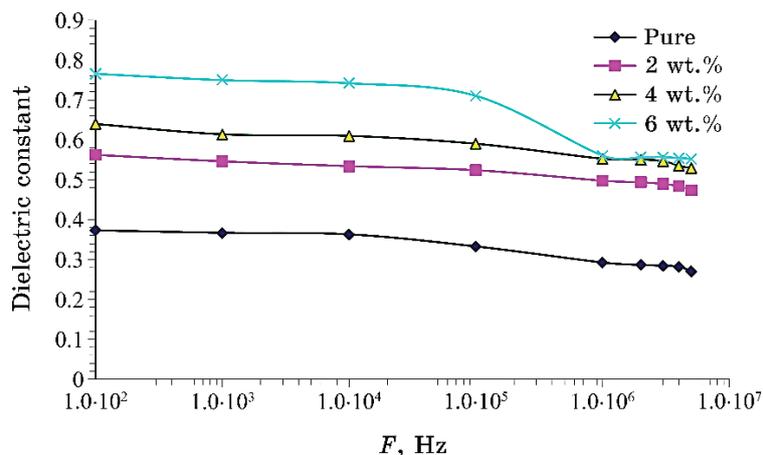


Fig. 3. Dielectric constant as a function of frequency for PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites.

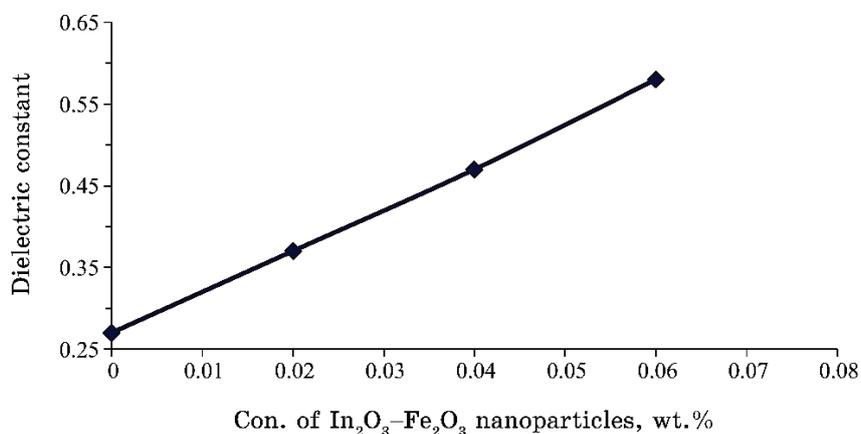


Fig. 4. Difference dielectric constant with concentration of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites.

ure 7 illustrates the frequency-dependent alteration of A.C. electrical conductivity in PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites. The A.C. electrical conductivity of nanocomposites increases with increasing of the frequency of the applied electric field. The observed phenomenon can be rationalized by the polarization effect and hopping mechanism. Consequently, there is a polarization effect between finite networks or clusters, and electron hopping happens between adjacent states that are randomly distributed within these finite networks [43, 44].

Figure 8 shows A.C. electrical conductivity and concentration for PVA/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites. From this figure, we can see the

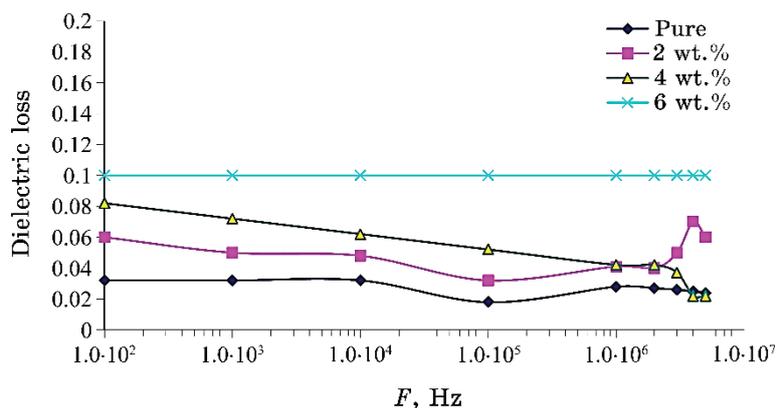


Fig. 5. Change of dielectric loss with frequency for PVA/ In_2O_3 / Fe_2O_3 nanocomposites.

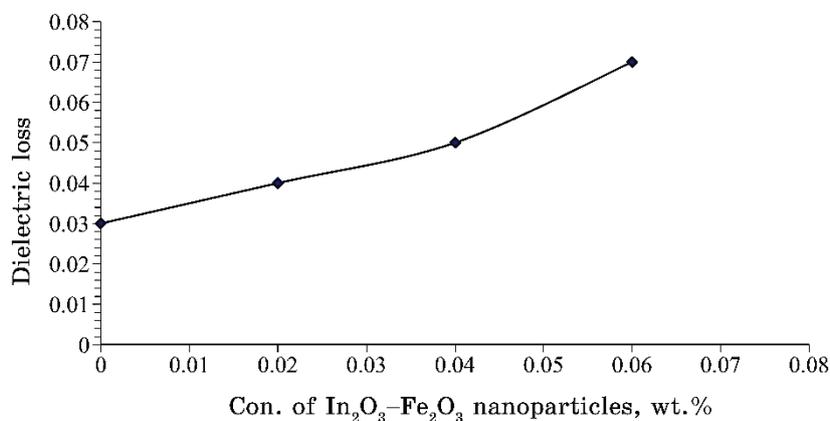


Fig. 6. Relation between dielectric loss and concentration of In_2O_3 / Fe_2O_3 nanoparticles for PVA/ In_2O_3 / Fe_2O_3 nanocomposites.

A.C. electrical conductivity grows as concentration for In_2O_3 and Fe_2O_3 nanoparticles grows, resulting from a growth in the total number of charge carriers present in the polymer medium [45].

4. CONCLUSION

The findings of the optical microscope revealed that nanoparticles form a continuous network in films (polyvinyl alcohol). The nanoparticles inside the polymer are related together in this network. This creates paths for charge carriers to move over, which changes the way the material works. The PVA/ In_2O_3 / Fe_2O_3 nanocomposites contributed to

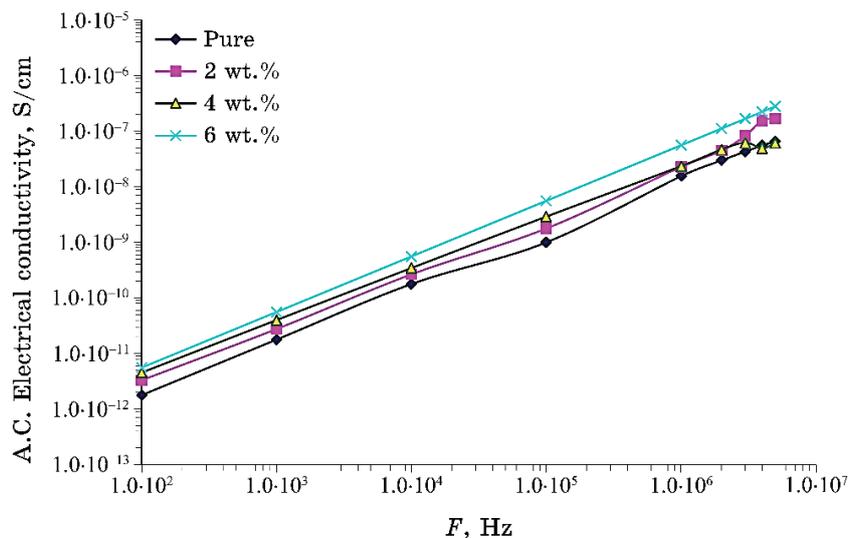


Fig. 7. A.C. electrical conductivity *vs.* frequency for PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites.

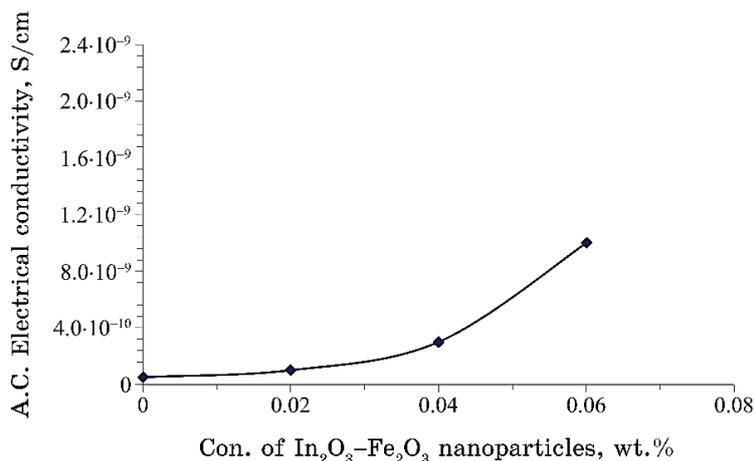


Fig. 8. A.C. electrical conductivity *vs.* concentration for PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites.

small vibrational molecular movement, according to the FTIR.

Next, the adding of In₂O₃/Fe₂O₃ nanoparticles, number of polymer chains has too been broken. Instead, a number of different chains were created. The dielectric properties of PVA/In₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposite films (dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity) go up as the concentration of In₂O₃/Fe₂O₃ nano-

particles goes up. The dielectric constant and the dielectric loss both drop as the frequency of the electric field that is being used goes up, while A.C. conductivity increases.

REFERENCES

1. B. S. Mudigoudra, S. P. Masti, and R. B. Chougale, *Research Journal of Recent Sciences*, **1**, No. 9: 83 (2012); https://www.researchgate.net/publication/284506738_Thermal_Behavior_of_Poly_vinyl_alcoholPoly_vinyl_pyrrolidone_Chitosan_Ternary_Polymer_Blend_Films
2. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
3. M. Ghanipour and D. Dorrani, *J. Nanomater.*, **2013**: 10 (2013); <https://doi.org/10.1155/2013/897043>
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. 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>
7. N. Tran, A. Mir, D. Mallik, A. Sinha, S. Nayar, and T. J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010).
8. 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>
9. 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)
10. M. Marikkannan, V. Vishnukanthan, A. Vijayshankar, J. Mayandi, and J. M. Pearce, *AIP Advances*, **5**, No. 2: 027122 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4909542>
11. 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>
12. 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>
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](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
14. N. H. El Fewaty, A. El Sayed, and R. Hafez, *Polymer Science Series A*, **58**: 1004 (2016).
15. 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)
16. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
17. S. Nambiar and J. T. Yeow, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, No. 11: 5717 (2012).
18. 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>
19. Majeed Ali Habeeb and Waleed Khalid 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)
20. M. Hdidar, S. Chouikhi, A. Fattoum, M. Arous, and A. Kallel, *Journal of Alloys and Compounds*, **750**: 375 (2018).
21. Majeed Ali 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)

22. H. J. Park, A. Badakhsh, I. T. Im, M.-S. Kim, and C. W. Park, *Applied Thermal Engineering*, **107**: 907 (2016).
23. 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>
24. G. A. Eid, A. Kany, M. El-Toony, I. Bashter, and F. Gaber, *Arab. J. Nucl. Sci. Appl.*, **46**, No. 2: 226 (2013).
25. 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)
26. 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>
27. G. Aras, E. L. Orhan, I. F. Selçuk, S. B. Ocağ, and M. Ertuğrul, *Procedia–Social and Behavioral Sciences*, **95**: 1740 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.295>
28. M. A. Habeeb and A. H. Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 9: 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>
29. 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>
30. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
31. M. Martin, N. Prasad, M. M. Sivalingam, D. Sastikumar, and B. Karthikeyan, *Journal of Material Science: Material in Electronics*, **29**: 365 (2018).
32. 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>
33. Alaa Abass Mohammed and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
34. 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)
35. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
36. Roshani N. Bhagat and Vijaya S. Sangawar, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **6**, Iss. 11: 361 (2017); https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=en&user=zFEcJgQAAAAJ&citation_for_view=zFEcJgQAAAAJ:eQOLeE2rZwMC
37. R. S. Abdul Hamza, and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
38. 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>
39. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); [doi:10.3934/mat.2023015](https://doi.org/10.3934/mat.2023015)
40. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014).
41. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); [doi:10.11591/ije.v6i1.511](https://doi.org/10.11591/ije.v6i1.511)
42. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-40)
43. A. R. Farhadizadeh and H. Ghomi, *Materials Research Express*, **7**, No. 3: 36502 (2020).
44. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-15)
45. Z. S. Jaber, M. A. Habeeb, and W. H. Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-25)

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.35.Ds

Fabrication and Dielectric Characteristics of PVA/SiO₂/BaTiO₃ Nanocomposites for Nanoelectronics Fields

Batool Mohammed and Ahmed Hashim

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

Nanocomposites' films of pure polyvinyl alcohol (PVA) and PVA doped with SiO₂/BaTiO₃ nanoparticles are fabricated using casting technique. The dielectric characteristics of PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites are examined. The results show to enhance in dielectric properties, which include dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA with an increase in the SiO₂/BaTiO₃-nanoparticles' content. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites are reduced, while the A.C. electrical conductivity is increased, with raising the frequency. Finally, the obtained results illustrate that PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites may be useful in various electrical fields.

Плівки нанокompозитів з чистого полівінілового спирту (ПВС) і ПВС, легованого наночастинками SiO₂/BaTiO₃, виготовляються за допомогою ливарної техніки. Досліджено діелектричні характеристики нанокompозитів ПВС/SiO₂/BaTiO₃. Одержані результати свідчать про підвищення діелектричних властивостей, які включають діелектричну проникність, діелектричні втрати та електропровідність змінного струму ПВС зі збільшенням вмісту наночастинок SiO₂/BaTiO₃. Діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокompозитів ПВС/SiO₂/BaTiO₃ зменшуються, а електропровідність змінного струму збільшується з підвищенням частоти. Нарешті, одержані результати ілюструють, що нанокompозити ПВС/SiO₂/BaTiO₃ можуть бути корисними в різних електричних галузях.

Key words: polyvinyl alcohol, BaTiO₃, SiO₂, nanocomposites, dielectric properties, conductivity.

Ключові слова: полівініловий спирт, BaTiO₃, SiO₂, нанокompозити, діелектричні властивості, електропровідність.

(Received 15 July, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanoparticles-reinforced polymer composites with preferred characteristics are gaining significant attention among researchers for their potential application in a wide range of industrial sectors such as packaging, artificial biomedical implants, electrical devices, electronics, *etc.* Among them, functional polymer materials with high dielectric constant, low dielectric loss and flexibility are highly desirable in producing next-generation smart devices, such as decoupling capacitors, electric vehicles, solar photovoltaic generation plants, sensors and actuators, electromagnetic interference (EMI) shielding, switched-mode power supplies, *etc.* [1].

Modern electronics heighten the demand for adaptable, multipurpose, eco-friendly dielectric materials with superior properties. Historically, ceramics were used as dielectric materials; however, it possessed undesirable properties such as brittleness, processing difficulties, and low stability. Polymers have superior flexibility, processability, and lightweight, when compared to ceramics. In addition, they gained significant interest in science and technology during the last decade as a dielectric or interfacial layer between metals and semiconductors. Among the polymers biodegradable, non-toxic, and hydrophilic ones have specific research interest, as they can be applicable in bioelectronics [2].

Polyvinyl alcohol (PVA) is semi-crystalline, with low electrical conductivity. PVA has certain physical characteristics resultant from crystal amorphous interfacial effects. Its electrical characteristics may be modified to an exact requirement by the suitable doping substance addition [3].

Barium titanate (BaTiO_3), due to its high dielectric permittivity, ferroelectric properties and non-toxicity, is used in electronic and microwave devices, as an interlayer in ceramic capacitive structures, as a sensor, in portable energy storage systems, in supercapacitors, *etc.* [4].

Silica is an inorganic substance, which can be functional in a wider variety of fields. Silica is a stable substance and extensively employed in quantum devices, optoelectronics, biomaterials, environmental science and sensors [5].

The nanocomposites of polymers doped with nanoparticles (NPs) included huge applications in the optical, electronics, optoelectronics and sensors [6–32]. The present study objects to prepare of PVA/ SiO_2 / BaTiO_3 nanocomposites and studying their dielectric properties to use in various electrical fields.

2. MATERIALS AND METHODS

Films of PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites were prepared using casting method. The pure PVA film was fabricated by dissolving of 1 gm in (30 ml) of distilled water. The SiO₂/BaTiO₃NPs were added to PVA solution with concentration 1:1 and various contents are 1.3, 2.6 and 3.9 wt.%. The dielectric properties measured in frequency ranged of 100 Hz–5 MHz by LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant, ϵ' , is given by [33] $\epsilon' = C_p/C_0$, where C_p is the capacitance and C_0 is the vacuum capacitor.

The dielectric loss, ϵ'' , is calculated by [34] $\epsilon'' = \epsilon'D$, where D is the dispersion factor.

The A.C. conductivity is determined by [35] $\sigma_{A.C.} = w\epsilon''\epsilon_0$, where w is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1–4 demonstrate the variations of dielectric constant and dielectric loss with frequency and SiO₂/BaTiO₃ NPs content, respectively.

The dielectric constant and dielectric loss are decreased with frequency, while it rises with SiO₂/BaTiO₃ NPs content. These performances of dielectric constant and dielectric loss related to the high contribution of charge accumulation in the nanocomposites assigned to the effect of polarization effect.

The dielectric constant and dielectric loss are rise with raising

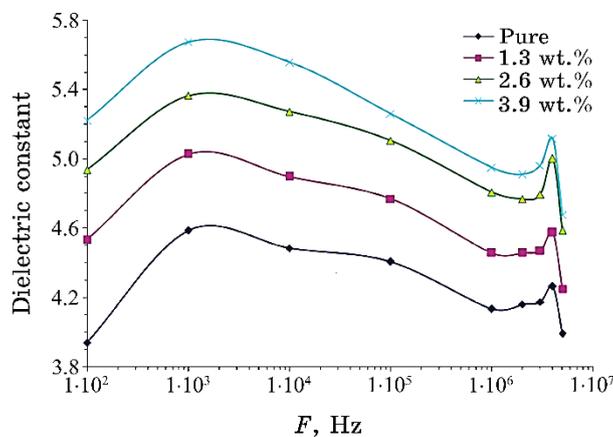


Fig. 1. Variation of dielectric constant for PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites with frequency.

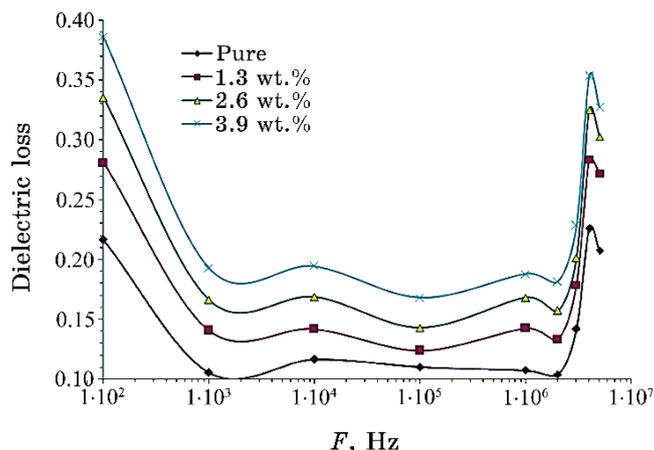


Fig. 2. Behaviour of dielectric loss for PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites with frequency.

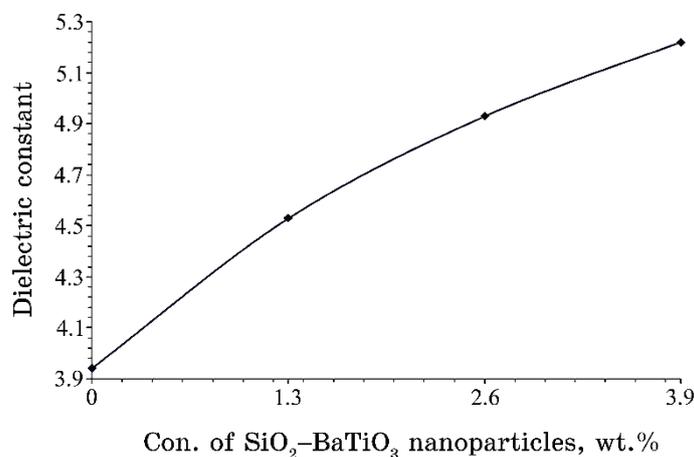


Fig. 3. Dielectric constant variation with SiO₂/BaTiO₃ NPs content.

the SiO₂/BaTiO₃ NPs content, which related to rise of charges carrier numbers [36–44].

Figures 5 and 6 illustrate the behaviour of A.C. conductivity for PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites with frequency for varied contents of SiO₂/BaTiO₃ NPs. From these figures, the electrical conductivity rises with increasing the SiO₂/BaTiO₃ NPs concentration, where the distributed SiO₂/BaTiO₃ NPs in the polymer medium has increased the number of conductive pathways and increase in the charge-carriers' number.

The conductivity of PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites increases

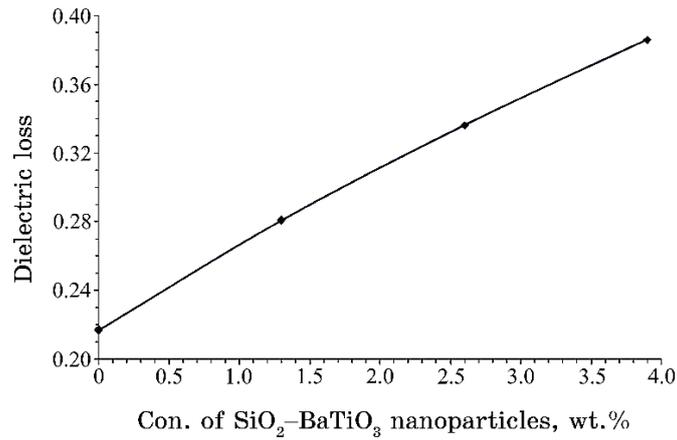


Fig. 4. Behaviour of dielectric loss with SiO₂-BaTiO₃ NPs content.

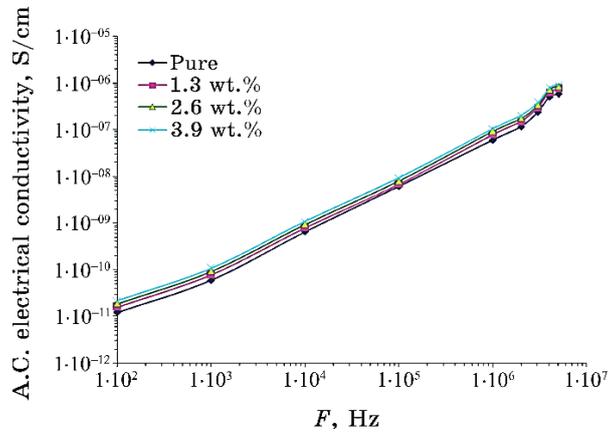


Fig. 5. Performance of A.C. conductivity for PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites with frequency.

with increasing the frequency. The dependence of conductivity on the frequency is caused by the charge carriers' hopping in the localized levels [45–57].

4. CONCLUSIONS

The current study included fabrication of PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites to use in different industrial applications. The results demonstrated that the dielectric properties, which include dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA, are enhances with increasing the SiO₂/BaTiO₃ NPs content. The die-

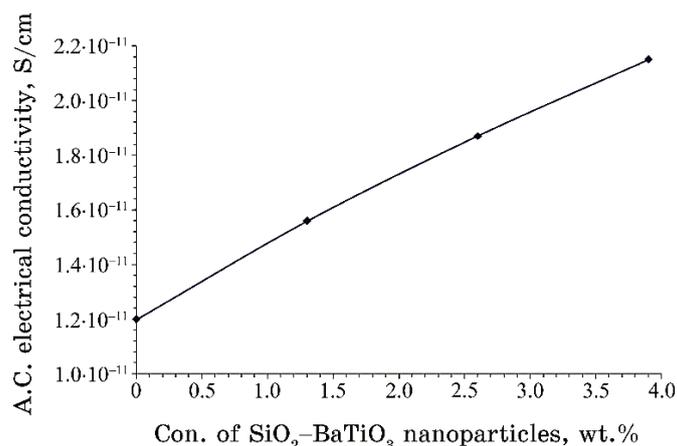


Fig. 6. Variation of A.C. conductivity with SiO₂/BaTiO₃ NPs content.

lectric constant and dielectric loss of PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites are reduced, while the A.C. electrical conductivity is increased, with raising frequency. The obtained results showed that the PVA/SiO₂/BaTiO₃ nanocomposites could be suitable in different electrical fields.

REFERENCES

1. R. B. Alam, M. H. Ahmad, and M. R. Islam, *RSC Adv.*, **12**: 14686 (2022); doi:10.1039/d2ra01508k
2. K. Parangusan, V. Subramaniam, A. B. Ganesan, P. S. Venkatesh, and D. Ponnamma, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**: 1110 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10478-8>
3. G. V. Kumar, *Int. J. of Res. — Granthaalayah*, **5**, No. 4: 87 (2017).
4. S. Gioti, A. Sanida, G. N. Mathioudakis, A. C. Patsidis, T. Speliotis, and G. C. Psarras, *Materials*, **15**: 1 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15051784>
5. C.-L. Huang, *Coatings*, **10**: 1 (2020); doi:10.3390/coatings10080781
6. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
7. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
8. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
9. N. AH. Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
10. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
11. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
12. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022);

- <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
13. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
 14. H. B. Hassan, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
 15. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
 16. 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>
 17. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 18. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 19. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
 20. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 21. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 22. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 23. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 24. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
 25. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
 26. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
 27. G. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
 28. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
 29. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
 30. A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
 31. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
 32. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
 33. Abdelghaffar Amoka Abdelmalik, Abdulrahman Sadiq, and Umar Sadiq, *Journal of Physical Science*, **31**, No. 1: 1 (2020); <https://doi.org/10.21315/jps2020.31.1.1>
 34. H. Shivashankar, K. A. Mathias, P. R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 28674 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1>
 35. A. Y. Yassin, A. Raouf Mohamed, A. M. Abdelghany, and E. M. Abdelrazek,

- Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 15931 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9679-7>
36. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
 37. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
 38. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
 39. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
 40. A. M. Ismail, Mohamed H. El-Newehy, Mehrez E. El-Naggar, A. Meera Moydeen, and A. A. Menazea, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, Iss. 5: 11178 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.013>
 41. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
 42. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
 43. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
 44. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 45. R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan, and C. M. Padma, *Journal of Engineering Research and Applications*, **4**, Iss. 5: 1 (2014).
 46. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>
 47. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
 48. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
 49. H. A. J. Hussien and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
 50. A. Hashim, A. Hadi, N. A. H. Al-Aaraji, and F. L. Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
 51. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
 52. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
 53. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
 54. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
 55. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
 56. 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>
 57. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>

PACS numbers: 75.75.Cd, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.-q

Optical Properties of PMMA/PS/CoFe₂O₄ Magnetic Nanostructures for Low-Cost Optoelectronics Applications

Qahtan Adnan Mohamed and Ahmed Hashim

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

This work aims to prepare the PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures to employ in low-cost magnetic, optic and electronic applications (PMMA—polymethyl methacrylate, PS—polystyrene). The optical properties of PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures are examined. The results show that the absorbance and absorption coefficient of PMMA/PS blend are increased with an increase in the CoFe₂O₄-nanoparticles' content, while the transmittance and energy band gap are decreased with increasing the CoFe₂O₄-nanoparticles' content. Finally, the results demonstrate that PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures may be suitable for various optoelectronics fields.

Цю роботу було спрямовано на підготовку магнетних наноструктур ПММА/ПС/CoFe₂O₄ (ПММА — поліметилметакрилат, ПС — полістирол) для використання в недорогих магнетних, оптичних та електронних застосуваннях. Досліджено оптичні властивості магнетних наноструктур ПММА/ПС/CoFe₂O₄. Результати показують, що абсорбція та коефіцієнт вбирання суміші ПММА/ПС збільшується зі збільшенням вмісту наночастинок CoFe₂O₄, тоді як пропускання та енергетична заборонена зона зменшуються зі збільшенням вмісту наночастинок CoFe₂O₄. Нарешті, результати демонструють, що магнетні наноструктури ПММА/ПС/CoFe₂O₄ можуть бути придатними для різних галузей оптоелектроніки.

Key words: PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites, absorbance, energy gap.

Ключові слова: нанокompозити поліметилметакрилат/полістирол/CoFe₂O₄, вбирання, енергетична щілина.

(Received 15 July, 2023; in revised form, 28 July, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymer matrix nanocomposites, which exhibit distinct physico-chemical characteristics by incorporating inorganic fillers into polymer networks, have received much attention due to their various industrial applications in drug delivery, water treatment, food industry, aeronautical and aerospace structures [1].

Combining two or more polymers has become an effective strategy to produce advanced polymeric materials with improved physical and chemical properties compared to the original polymers. The final product properties depend on factors such as the method of mixing, the mixed polymer proportions, the temperature, at which mixing is done, and the degree of mixing of individual polymeric components. The rheological as well as the mechanical properties of the material are strongly affected by the immiscible polymer phase because of its morphology and internal framework, which are controlled by the degree of dispersion of polymers. The interfacial interactions between polymer functional groups in the mixture govern the final physical and chemical properties of the material. In addition, the incorporation of nanoparticles (NPs) into the polymer mixture enhances their properties due to the interaction between them and the functional groups of the mixture [2, 3].

On account of polymeric materials, polymethyl methacrylate (PMMA) is one of the polymers that have garnered a lot of interest due to its transparent and colourless properties. It has a long life span, excellent mechanical and chemical stability, and high wettability. However, it has a few drawbacks, including low thermal stability, restricted electrochemical stability, and low cyclic rate efficiency. For that reason, there has been a lot of research over the past few decades showing that incorporating even trace amounts of nanofillers into polymers can improve their properties without negatively influencing their processability. Therefore, when the nanofiller is incorporated, embeds, or decorates itself across a polymer matrix, the structure of the resulting nanocomposite can produce promising properties [4].

Polystyrene (PS) is an inexpensive, environmentally friendly polymer it is among the most popular materials, which has many applications in industry, building and construction, domestic appliances and food packaging. In food packaging, polystyrene can be used in many shapes as monolayer plastic film, plastic sheet, or injection moulded and foamed [5].

Among various spinel ferrites, CoFe_2O_4 has received special attraction due to the unique physical properties such as high Curie temperature, large magnetocrystalline anisotropy, high coercivity, moderate saturation magnetization, large magnetostrictive coeffi-

cient, excellent chemical stability and mechanical hardness [6].

The nanocomposites of nanoparticles'-doped polymers have many applications for different electronics, optical and electronics fields [7–18]. The present work deals with preparation of PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures and studying the optical properties to use them in various optical devices.

2. MATERIALS AND METHODS

Films of magnetic nanostructures were prepared from PMMA/PS blend doped with CoFe₂O₄ nanoparticles by using casting technique. The PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures films were fabricated by dissolving of 1 gm of PMMA 50% and PS 50% in 30 ml of chloroform using magnetic stirrer to mix the polymers for 1 hour to obtain solution that is more homogeneous. Then, CoFe₂O₄ nanoparticles were added to PMMA/PS blend with contents of 2.1%, 4.2% and 6.3%. The optical properties of PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures films were tested by using the double beam spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800) in wavelength 240–840 nm.

Coefficient of absorption (α) is found by [19]:

$$\alpha = 2.303A/t, \quad (1)$$

where A is the absorbance and t is the sample thickness.

The energy gap is given by [20]:

$$ah\nu = B(h\nu - E_g)^r, \quad (2)$$

where B is the constant, $h\nu$ is the photon energy, E_g is the energy gap, and $r = 2$ and 3 for allowed and forbidden indirect transitions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The absorbance and transmittance behaviours of PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures with photon wavelength are shown in Figs. 1 and 2. As demonstrated in these figures, the PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures included high absorbance with low transmittance at UV spectrum because the high energies at UV spectra and have broad absorbance spectra in the UV and VIS areas, which makes the PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures can be useful in the optical applications. The absorption of PMMA/PS rises, while the transmission reduces with rising of the CoFe₂O₄ NPs content, which is, due to rise in the density of charge carriers, lead to

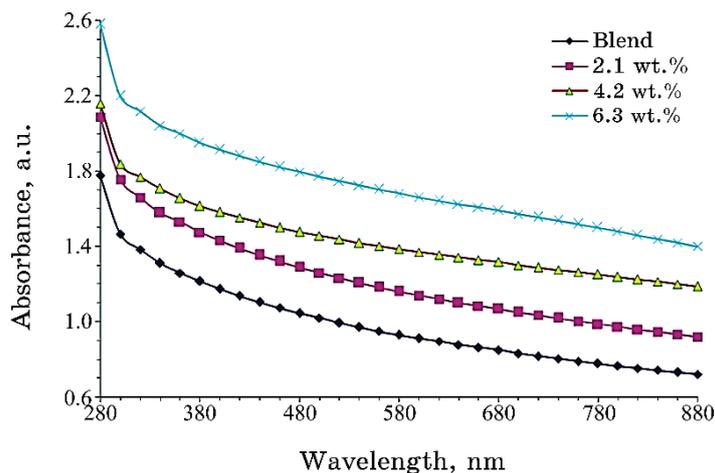


Fig. 1. Absorbance behaviour of PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures with photon wavelength.

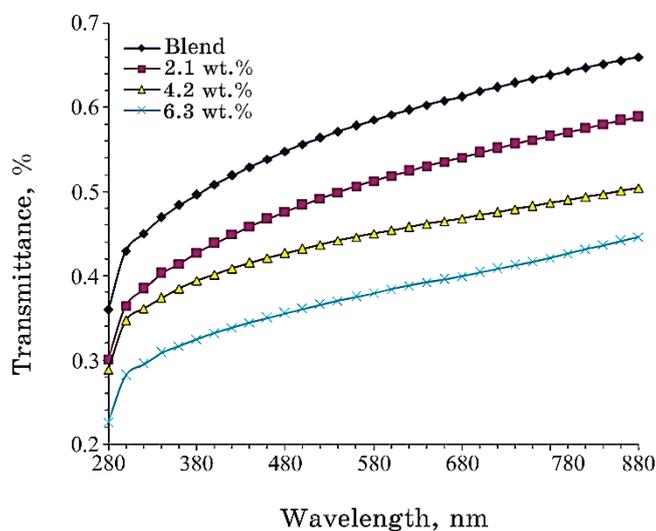


Fig. 2. Performance of transmittance for PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures with photon wavelength.

absorb or scat the photons [21–30].

The absorption coefficient performance for PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures with photon energy is represents in Fig. 3. The values of $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and indicate to indirect transition. The increase in the α values might be due to the significant decrease in the transitions of interband [31–34].

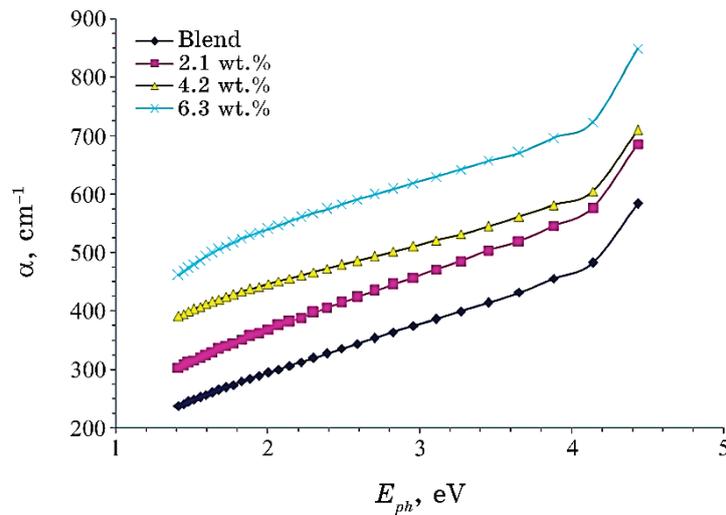


Fig. 3. Performance of absorption coefficient for PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures with photon energy.

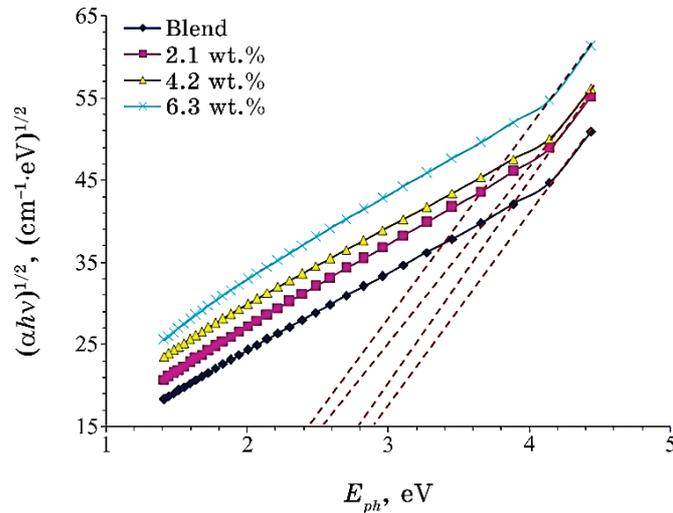


Fig. 4. Energy gaps of allowed indirect transition for PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures.

Figures 4 and 5 demonstrate the energies gaps for magnetic PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanostructures of allowed and forbidden indirect transitions respectively.

The energy gaps of PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures reduced with rise in the CoFe₂O₄ NPs content; this is related to the

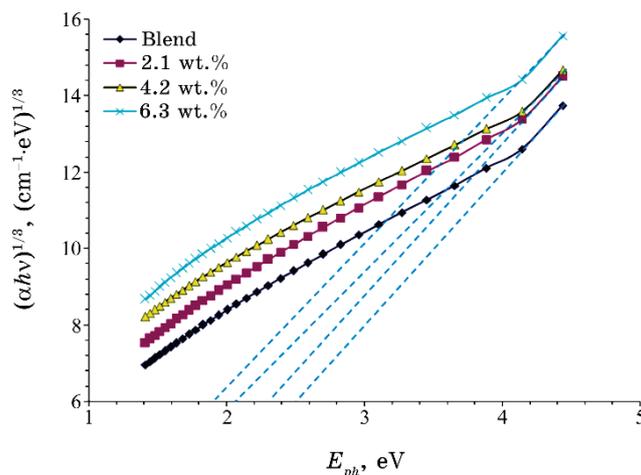


Fig. 5. Energy gaps of forbidden indirect transition for magnetic PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanostructures.

formation of charge-transfer complexes in the polymeric medium. These charge-transfer complexes increase the electric conduction by generating extra charges; this effect is in a decrease of the energy gap. As the CoFe₂O₄ NPs content increases, the dopant molecules begin bridging the gap separating the two localized states and reduce the potential barrier between them, thereby create easily the charge carrier transfer between localized levels [35–40].

4. CONCLUSIONS

The present work includes fabrication of PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures to employ in low cost magnetic, optic and electronic applications. The results show that the absorbance, absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constants and optical conductivity of PMMA/PS blend increased with an increase in the CoFe₂O₄ NPs content while the transmittance and energy band gap were decreased with increasing the CoFe₂O₄ NPs content. Finally, the results demonstrated that PMMA/PS/CoFe₂O₄ magnetic nanostructures might be appropriate for different optoelectronics fields.

REFERENCES

1. M. Du, X.-Z. Cao, R. Xia, Z.-Po Zhou, S.-X. Jin, and B.-Y. Wang, *Chin. Phys. B*, **27**, Iss. 2: 1 (2018); doi:10.1088/1674-1056/27/2/027805
2. K. Vyshakh, K. Arun, R. Sathian, A. R. Furhan, M. Verma, and

- M. T. Ramesan, *J. of Thermo. Compo. Mater.*, 1 (2023); <https://doi.org/10.1177/08927057231167418>
3. S. Suvarna, V. S. Niranjana, M. Subburaj, and M. T. Ramesan, *Bull. Mater. Sci.*, 45: 1 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12034-022-02829-8>
 4. A. B. G. Trabelsi, A. M. Mostafa, F. H. Alkallas, W. B. Elsharkawy, A. N. Al-Ahmadi, H. A. Ahmed, S. S. Nafee, R. A. Pashameah, and E. A. Mwafy, *Micromachines*, 14: 1 (2023); <https://doi.org/10.3390/mi14061195>
 5. N. A. Kamel, M. A. Saied, R. M. Ramadan, and S. L. Abd El-Messieh, *Egypt. J. Chem.*, 64, Iss. 6: 3111(2021); [doi:10.21608/EJCHEM.2021.61000.3309](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.61000.3309)
 6. K. S. Rao, G. Choudary, K. H. Rao, and C. Sujatha, *Procedia Materials Science*, 10: 19 (2015); [doi:10.1016/j.mspro.2015.06.019](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.019)
 7. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 23: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 8. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 14: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 9. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 21: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
 10. G. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 15: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
 11. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, 55: 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
 12. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 21, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
 13. A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 19, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
 14. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 14: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
 15. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 13: 4331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
 16. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 22: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
 17. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 15: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
 18. 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>
 19. A. A. Al-Muntaser, R. A. Pashameah, A. Saeed, R. Alwafi, E. Alzahrani, S. A. AlSubhi, and A. Y. Yassin, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 34: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10104-7>
 20. S. Alhassan, M. Alshammari, K. Alshammari, T. Alotaibi, A. H. Alshammari, Y. Fawaz, T. A. M. Taha, and M. Henini, *Polymers*, 15: 1 (2023); <https://doi.org/10.3390/polym15092232>
 21. N. AH. Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, 14: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
 22. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, 55: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
 23. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt Quant Electron.*, 55: 280 (2023);

- <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
24. 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>
 25. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
 26. A. Hazim, A. Hashim and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 27. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
 28. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 29. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 30. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
 31. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
 32. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
 33. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
 34. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
 35. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
 36. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
 37. H. A. J. Hussien and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
 38. A. Hashim, A. Hadi, N. A. H. Al-Aaraji, and F. L. Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
 39. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
 40. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.35.-p

Fabrication of PMMA/PS/CoFe₂O₄ Nanocomposites and Tailored Dielectric Properties for Electronics Applications

Qahtan Adnan Mohamed and Ahmed Hashim

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

Films of PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites are fabricated with little cost, lightweight and good physical properties to use in various electronics applications. The dielectric properties of PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites are studied in frequency range from 100 Hz to 5 MHz. Results show that both the dielectric constant and the dielectric loss of PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites are decreased, while the A.C. electrical conductivity is increased, with increasing the frequency. The dielectric parameters such as dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PMMA/PS blend are increased with increasing the CoFe₂O₄ nanoparticles' content. The final results show that the PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites may be useful for various electronics fields.

Плівки з нанокompозитів ПММА/ПС/CoFe₂O₄ (ПММА — поліметилметакрилат, ПС — полістирол) виготовляються за невеликою ціною, легкістю та хорошими фізичними властивостями для використання в різних електронних застосуваннях. Досліджено діелектричні властивості нанокompозитів ПММА/ПС/CoFe₂O₄ в діапазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати показують, що як діелектрична проникність, так і діелектричні втрати нанокompозитів ПММА/ПС/CoFe₂O₄ зменшуються, тоді як електрична провідність змінного струму збільшується зі збільшенням частоти. Діелектричні параметри, такі як діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність змінного струму суміші ПММА/ПС, збільшуються зі збільшенням вмісту наночастинок CoFe₂O₄. Остаточні результати показують, що нанокompозити ПММА/ПС/CoFe₂O₄ можуть бути корисними для різних галузей електроніки.

Key words: polymethyl methacrylate, polystyrene, CoFe₂O₄, nanocomposites, dielectric properties.

Ключові слова: поліметилметакрилат, полістирол, CoFe₂O₄, нанокompозити

зиту, діелектричні властивості.

(Received 15 July, 2023; in revised form, 26 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymeric nanocomposites are promising materials that can be used in industry and in research. They offer considerable property benefits at far lower loadings than the structure of polymer composites with typical micron-scale fillers, resulting in decreased component weight and the capacity to simplify processing. Furthermore, their versatile properties may open up new applications for polymers. They find widespread application in a variety of fields, including the information industry, packaging, safety, energy, transportation, electromagnetic shielding, defence systems, sensors, and catalysis [1].

Acrylic-based polymers are one of the major thermoplastic polymers due to their excellent thermal, mechanical and optical properties. Among acrylic polymers, polymethyl methacrylate (PMMA) and polybutyl methacrylate are extensively investigated due to their high surface clearance, good transparency and mechanical properties. PMMA, also known as acrylic glass, contains a methyl ester group, which makes it bond with other polar polymers or polar fillers. Because of its insulating and brittle nature, PMMA cannot be used in applications that need conductivity or ductility. Several experiments have been performed in order to improve the electrical and mechanical properties of PMMA. Several inorganic nanoparticles (NPs) have been widely studied to improve the properties of polymers [2].

Polystyrene (PS) is a commercial thermoplastic polymer. It is rather brittle, clear and has good mechanical properties and a low-cost price. Thus, PS has a wide range of applications as construction materials, packaging, disposable cups, consumer electronics, cassette boxes, compact disks and medical uses [3]. The addition of nanosize fillers to a polymer blend is an effective way to improve the desirable properties. Reinforcing polymeric blend materials using nanoparticles improves their mechanical, thermal and conductive characteristics. Individual nanoparticles are homogeneously dispersed in a blend matrix, which is the perfect nanocomposite design. Nanocomposites have attracted a lot of attention due to their wide range of applications in industry [4].

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) is a ferromagnetic oxide that has attracted considerable attention due to its excellent magnetic properties, such as high coercivity, modest saturation magnetization, high Curie temperature at 520°C , large magnet crystalline anisotropy,

high mechanical hardness and remarkable chemical stability. CoFe₂O₄ crystallizes into an inverse spinel structure, where one-half of the Fe³⁺ ions occupy the tetrahedral sites, while the other half are located in the octahedral sites together with Co²⁺ ions [5]. The polymers nanocomposites of inorganic materials doped polymers have many applications in various optical, electronics and optoelectronics fields [6–30].

This study aims to fabricate of PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites and investigating the dielectric properties to employ in different electronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites films were synthesized by dissolving of 1 gm PMMA and PS in 30 ml of chloroform with ratio of 50 wt.% PMMA and 50 wt.% PS by using magnetic stirrer to mix the polymers for 1 hour to obtain solution that is more homogeneous. The CoFe₂O₄ nanoparticles added to PMMA/PS blend with various concentrations of 2.1%, 4.2% and 6.3%. The casting method was used to fabricate the PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites films. The dielectric properties of PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites films were examined at frequency (F) range from 100 Hz to 5·10⁶ Hz by using LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ϵ') is determined by [31]:

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

wherever C_p is the matter capacitance and C_0 is the vacuum capacitance.

Dielectric loss (ϵ'') is given by [32]:

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

where D represents the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity is defined by [33]:

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1–4 show the dielectric constant and dielectric loss performances with frequency and CoFe₂O₄ NPs concentration respectively. With increasing frequency, the dielectric constant and di-

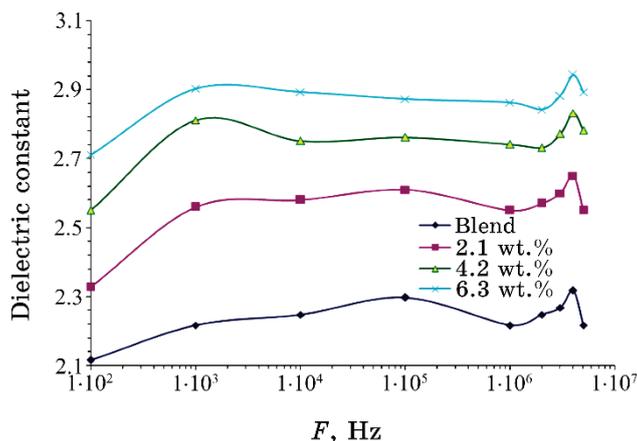


Fig. 1. Dielectric constant performance with frequency for PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites.

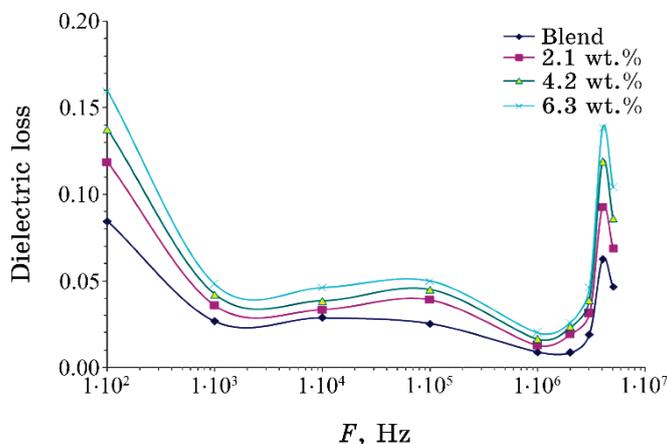


Fig. 2. Variation of dielectric loss with frequency for PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites.

electric loss are decreased. This is because of the available relaxation time of the polymer.

At low frequencies, polymer molecules get sufficient time to orient themselves according to the applied field. However, as the frequency increases, molecules are not getting sufficient time to orient themselves according to the direction of the electrical field. Therefore, the overall polarization effect decreases and, consequently, the value of dielectric constant decreases too as it is directly proportional to the amount of polarization. At high frequencies, as the polarization decreases, the dielectric loss and dissipation factor also

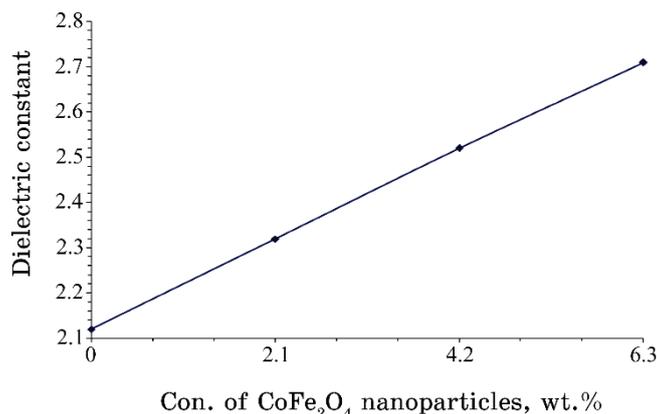


Fig. 3. Behaviour of dielectric constant with CoFe₂O₄ NPs concentration.

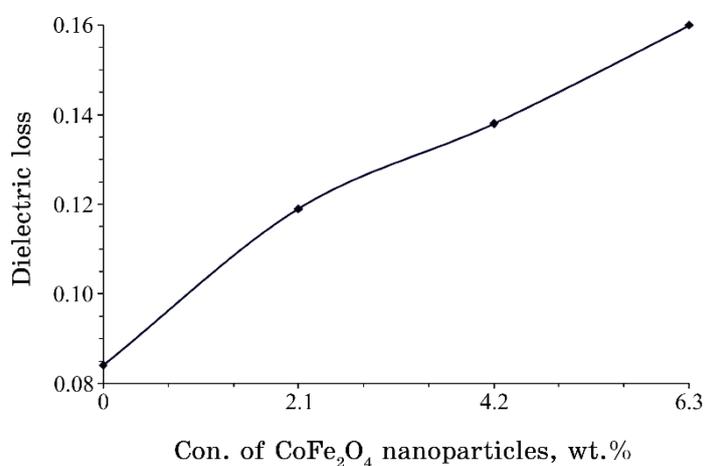


Fig. 4. Dielectric loss performance with CoFe₂O₄ NPs concentration.

decrease, as sufficient time is not provided to the polymer chain to generate phase angle.

Thus, at high frequencies, the contribution of orientation or dipole polarization vanishes and the effect is only for electronic polarization, which is instantaneous. The dielectric constant and dielectric loss rise with raising the CoFe₂O₄ NPs concentration due to the increase in charge carriers [34–46].

The A.C. electrical conductivity variation for PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites with frequency and CoFe₂O₄ NPs content are represented in Figs. 5 and 6, respectively.

As the CoFe₂O₄ NPs content is increased, the inorganic filler molecules start bridging the gap separating the two localized states

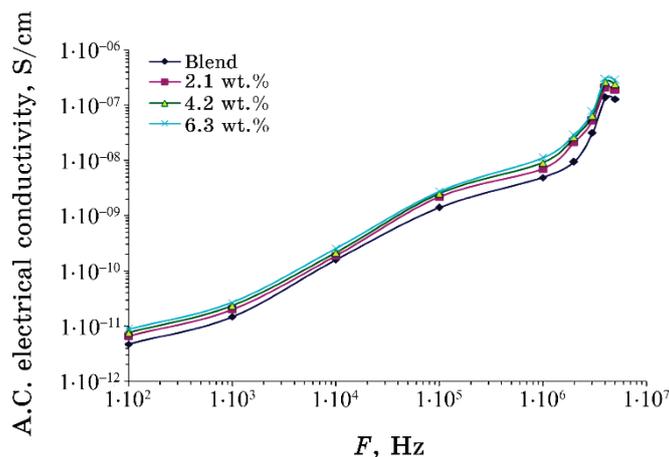


Fig. 5. Variation of A.C. electrical conductivity for PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites with frequency.

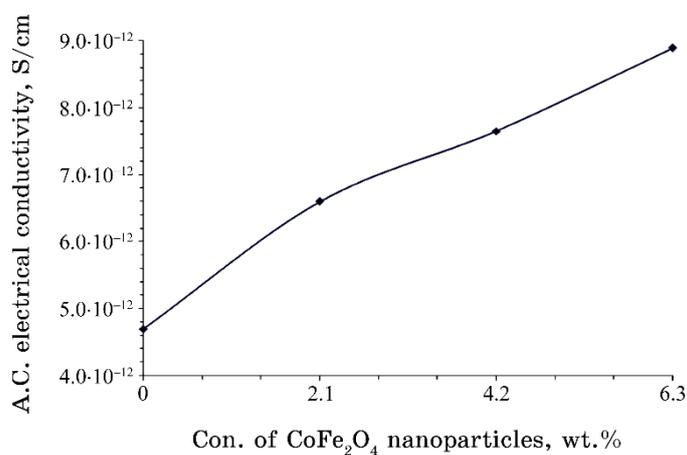


Fig. 6. Behaviour of A.C. electrical conductivity with CoFe₂O₄ NPs content.

and lowering the potential barrier between them, thereby, facilitating the transfer of charge carriers between two localized states; hence, the conductivity increases as a result of increase the charge carriers' numbers. The frequency-dependent conductivity is caused by the hopping of charge carriers in the localized state. The term hopping refers to the sudden displacement of charge carriers from one position to another neighbouring site and, in general, includes both jumps over a potential barrier and quantum-mechanical tunnelling [47–55].

4. CONCLUSIONS

This study includes preparation of PMMA/PS/CoFe₂O₄ to use in different electronics fields.

The dielectric properties of PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites were tested in frequency ranged from 100 Hz to 5 MHz. Results showed that the dielectric constant and dielectric loss of PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites are decreased, while the A.C. electrical conductivity increased, with increasing the frequency. The dielectric parameters such as dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PMMA/PS blend are increased with increasing the CoFe₂O₄ nanoparticles' content.

The final results demonstrate that the PMMA/PS/CoFe₂O₄ nanocomposites may be useful for various electronics fields.

REFERENCES

1. A. B. G. Trabelsi, A. M. Mostafa, F. H. Alkallas, W. B. Elsharkawy, A. N. Al-Ahmadi, H. A. Ahmed, S. S. Nafee, R. A. Pashameah, and E. A. Mwafy, *Micromachines*, **14**: 1 (2023); <https://doi.org/10.3390/mi14061195>
2. K. Vyshakh, K. Arun, R. Sathian, A.R. Furhan, M. Verma, and M. T. Ramesan, *J. of Thermo. Compo. Mater.*, **36**, Iss. 12: 1 (2023); <https://doi.org/10.1177/08927057231167418>
3. G. M. Nasr, T. A. Mohamed, and R. M. Ahmed, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **956**: 1 (2020); doi:10.1088/1757-899X/956/1/012002
4. S. Suvarna, V. S. Niranjana, M. Subburaj, and M. T. Ramesan, *Bull. Mater. Sci.*, **45**: 1 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12034-022-02829-8>
5. M. Yakob, H. Umar, P. Wahyuningsih, and R. A. Putra, *AIMS Materials Science*, **6**, Iss. 1: 45 (2019); doi:10.3934/matersci.2019.1.45
6. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
7. A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
8. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
9. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
10. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
11. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
12. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>

13. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
14. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
15. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
16. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
17. A.F. Kadhim and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
18. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
19. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
20. H. B. Hassan, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
21. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
22. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
23. G. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
24. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
25. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
26. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331(2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
27. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
28. N. AH. Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
29. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
30. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
31. A. H. Selçuk, E. Orhan, S. Bilge Ocak, A. B. Selçuk, and U. Gökmen, *Materials Science–Poland*, **35**, Iss. 4: 885 (2017); [doi:10.1515/msp-2017-0108](https://doi.org/10.1515/msp-2017-0108)
32. T. A. Abdel-Baset and A. Hassen, *Physica B*, **499**: 24 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.002>
33. C. S. Rani and N. J. John, *Int. J. of Innovative Techno. and Exploring Eng.*, **8**, Iss. 11: 1285 (2019).
34. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); [doi:10.11591/eei.v7i4.969](https://doi.org/10.11591/eei.v7i4.969)
35. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
36. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>

37. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
38. 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>
39. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
40. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
41. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
42. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
43. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
44. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032110)
45. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); [doi:10.11591/eei.v8i1.1019](https://doi.org/10.11591/eei.v8i1.1019)
46. M. Singhi and M. Fahim, *International Journal of Scientific Research*, **3**, Iss. 11: 45 (2014).
47. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
48. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
49. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
50. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
51. H. A. J. Hussien and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
52. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
53. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
54. R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan, and C. M. Padma, *Journal of Engineering Research and Applications*, **4**, Iss. 5: 1 (2014).
55. A. Hashim, A. Hadi, N. A. H. Al-Aaraji, and F. L. Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.35.Ds

Developing the Dielectric Properties of PVP/SiC/Ti Nanocomposites

Ahmed Hashim¹ and Aseel Hadi²

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

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

Films of PVP/SiC/Ti nanocomposites (PVP—polyvinyl pyrrolidone) are fabricated to employ in various electrical and electronics applications. The dielectric properties of PVP/SiC/Ti nanocomposites are tested in frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results confirm that the dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PVP/SiC/Ti nanocomposites are rising with rising concentration. The dielectric constant and dielectric loss of PVP/SiC/Ti nanocomposites decrease, but the conductivity is raised, with increasing of frequency. The final results show that PVP/SiC/Ti nanocomposites may be suitable in various electronics applications.

Плівки з нанокompозитів ПВП/SiC/Ti (ПВП — полівінілпіролідін) виготовляються для використання в різних електричних та електронних застосуваннях. Діелектричні властивості нанокompозитів ПВП/SiC/Ti перевіряються в діапазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати підтверджують, що діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність нанокompозитів ПВП/SiC/Ti зростають зі збільшенням концентрації. Діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокompозитів ПВП/SiC/Ti зменшуються, але провідність підвищується зі збільшенням частоти. Остаточні результати показують, що ПВП/SiC/Ti-нанокompозити можуть бути придатними для різних застосувань електроніки.

Key words: polyvinyl pyrrolidone, SiC/Ti, nanocomposites, dielectric properties, electronics applications.

Ключові слова: полівінілпіролідін, SiC/Ti, нанокompозити, діелектричні властивості, застосування в електроніці.

(Received 28 June, 2023; in revised form, 26 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanocomposite materials are increasingly used in different areas. Since the requirements for such materials are permanently increasing, there is a need to create new functional materials with superior properties. In particular, the development of flexible conductive materials for electronics, optics, and devices for energy conversion and storage, much attention is paid to the creation of electrically conductive polymer-based nanocomposites [1].

Recent years have seen a rise in the use of nanocomposite materials in scientific research, with the promotion of physical properties and changes in energy storage technologies as essential components for practical applications.

The current applications of nanocomposites include high-energy batteries, fuel cells, microwave absorbers, optoelectronics, gas sensors, and UV filters. Many microelectronic devices require flexible, lightweight, dielectric/conductive polymer materials. By adding a few nanofillers, electrical conduction networks can be successfully formed in insulating polymers, leading to better optical and thermal properties [2].

Silicon carbide (SiC) is used as inorganic materials due to its have a well thermal and chemical stability, high strength and hardness [3].

Titanium is a highly attractive material in the production of components for various applications ranging from biomedical implants to automotive fuel injectors due to its low density, high strength, good corrosion resistance, and biocompatibility. At the same time, the high strength to weight ratio and high resistance to corrosion make titanium and its alloys ideal materials for many applications [4].

Polyvinyl pyrrolidone (PVP) has a moderately conductive electrical conductivity and is suitable for a wide range of materials, since it has great stability. Polyvinyl pyrrolidone has rich charge transport and is considered as low-toxicity polymer [5].

There are many investigations on nanocomposites field to make use in different approaches such as optical fields [6–15], radiation shielding and bioenvironmental [16–21], energy storage [22–24], sensors [25, 26], antibacterial [27–32], electronics and optoelectronics [33–47].

This study aims to fabricate the PVP/SiC/Ti nanocomposites and to examine the dielectric properties to employ in various electrical and electronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposite films of PVP biopolymer doped with SiC/Ti nanoparticles (NPs) were synthesized by using casting technique. The PVP/SiC/Ti nanocomposite films were fabricated with various concentrations: $C_1 = 12.5$ gm/L, $C_2 = 25$ gm/L, $C_3 = 50$ gm/L, and constant weight percentage of SiC/Ti NPs (6%) with content of 50% SiC and 50% Ti. The dielectric properties of PVP/SiC/Ti nanocomposite films were tested at frequency (F) range from 100 Hz to 5 MHz by using LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ϵ') is calculated by [48]:

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

wherever C_p is the capacitance of matter and C_0 is the vacuum capacitance.

Dielectric loss (ϵ'') is determined by [49]:

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

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity is obtained by [50]:

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

The variation of dielectric constant and dielectric loss with frequency and concentration for PVP/SiC/Ti nanocomposites films are shown in Figs. 1–4, respectively. The dielectric constant rises at lower frequencies. This increased dielectric constant is due to Maxwell–Wagner polarization, which is primarily produced by conductor-insulator interactions. Furthermore, this interfacial polarization is caused by the accumulation of space charge polarization at the interfaces. Space charges acquire ample time to adapt to an applied electric field in the low-frequency region; however, in the higher frequency range, changes towards an electric field eventuate rapidly for space charges to adjust, and the polarization consequence could not exist.

The dielectric loss reduces as the frequency increases. Higher frequencies hinder the ability for space charges that respond towards the applied field, therefore charge accumulation due to polarization reduces, and hence dielectric loss decreases. The dielectric constant and dielectric loss are increased with an increase in the concentration; this is due to raise in the number of charges carriers

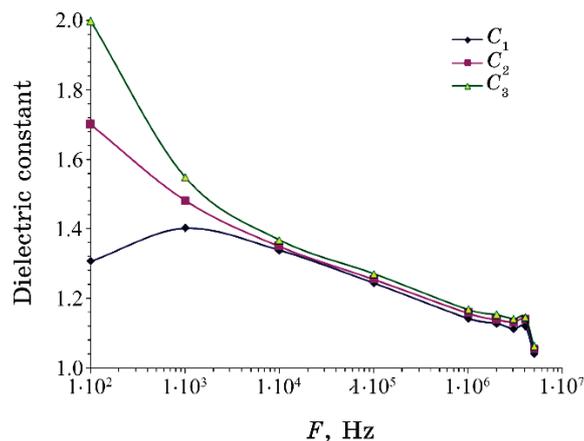


Fig. 1. Variation of dielectric constant with frequency for PVP/SiC/Ti nanocomposites.

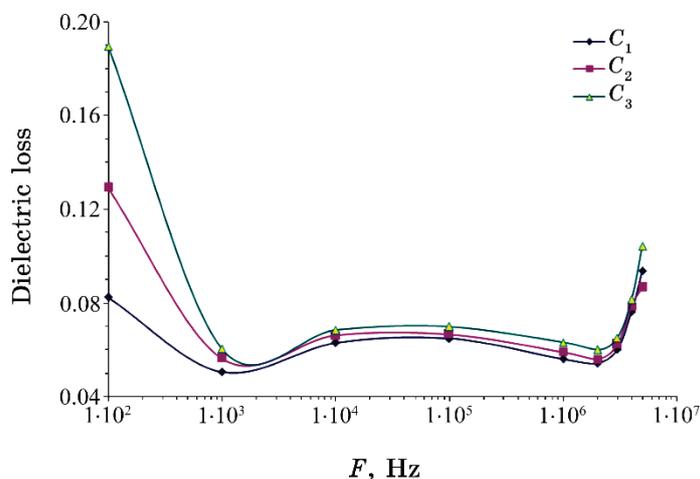


Fig. 2. Dielectric loss variation with frequency for PVP/SiC/Ti nanocomposites.

[51–64].

Figures 5 and 6 illustrate the behaviour of electrical conductivity for PVP/SiC/Ti nanocomposites with frequency and concentration, respectively. The electrical conductivity increases with an increase in the frequency and concentration.

At low-frequency levels, conductivity is poor due to interfacial impedance or space charge polarization. This one indicates that the thin films, which have been investigated, have non-Debye properties. Conductivity increases with a rise in frequency, when operat-

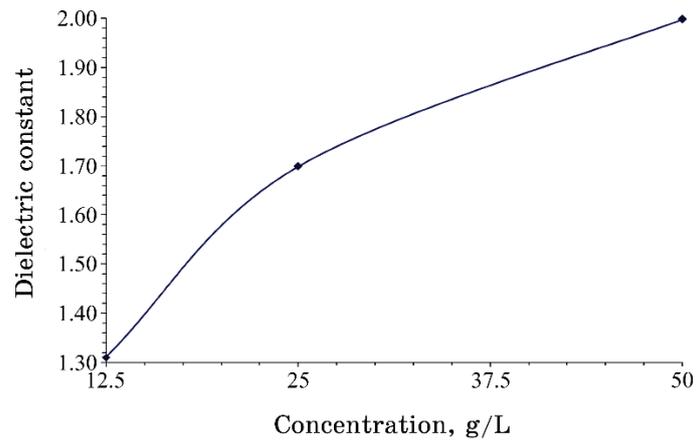


Fig. 3. Dielectric constant behaviour with concentration for PVP/SiC/Ti nanocomposites.

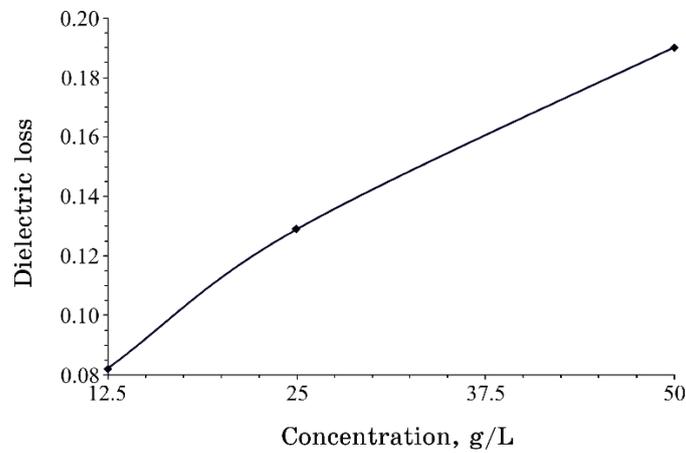


Fig. 4. Variation of dielectric loss for PVP/SiC/Ti L nanocomposites with concentration.

ing at higher frequencies.

The increase of conductivity with rising concentration can be related to increase in the charge carriers [65–70].

4. CONCLUSIONS

The current study involves fabrication of PVP/SiC/Ti nanocomposites films to utilize in many electrical and electronics fields. The dielectric properties of PVP/SiC/Ti nanocomposites were tested in

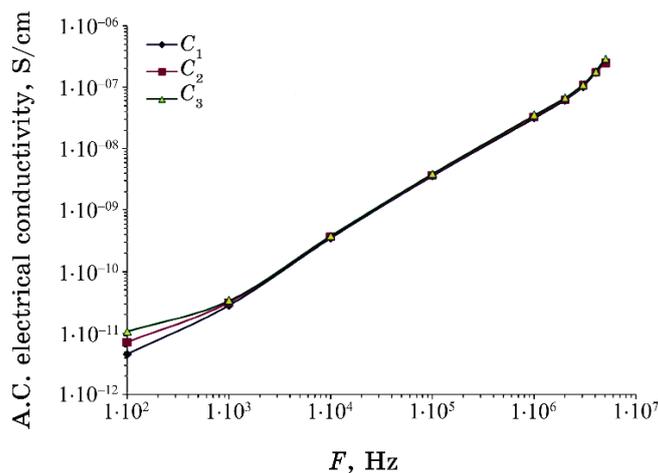


Fig. 5. Behaviour of electrical conductivity for PVP/SiC/Ti nanocomposites with frequency.

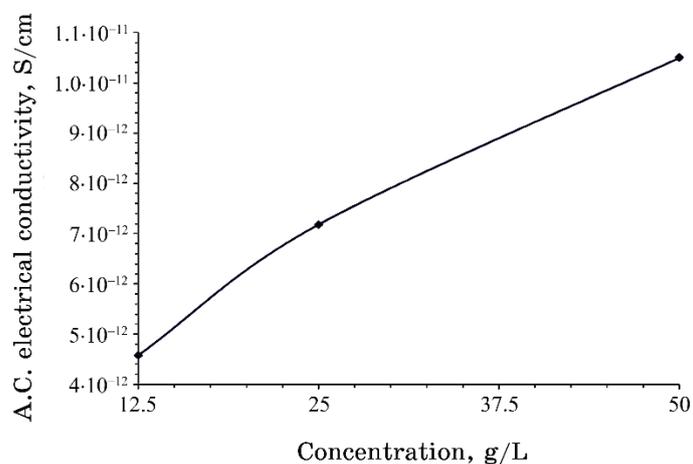


Fig. 6. Performance of electrical conductivity for PVP/SiC/Ti nanocomposites with concentration.

frequency ranged of 100 Hz–5 MHz. The results confirmed that the dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PVP/SiC/Ti nanocomposites are increased with rising concentration. The dielectric constant and dielectric loss of PVP/SiC/Ti nanocomposites are decreased, while the conductivity rises, with increasing frequency. Finally, the results show that the PVP/SiC/Ti nanocomposites may be appropriate in various electronics fields.

REFERENCES

1. S. Kostromin and S. Bronnikov, *Journal of Physics: Conference Series*, **2045**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/2045/1/012008
2. A. N. Al-Hakimi, G. M. Asnag, F. Alminderej, I. A. Alhagri, S. M. Al-Hazmy, and T. F. Qahtan, *Crystals*, **13**: 1 (2023);
<https://doi.org/10.3390/cryst13010135>
3. N. S. Alghunaim, *Results in Physics*, **9**: 1136 (2018);
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.023>
4. H. Ö. Gülsoy, S. Özbey, S. Pazarlioglu, M. Çiftci, and A. H. Akyurt, *Int. J. of Materials, Mechanics and Manufacturing*, **4**, Iss. 2: 111 (2016).
5. K. H. Alharbi, W. Alharbi, M. A. El-Morsy, M. O. Farea, and A. A. Menazea, *Polymers*, **15**: 1 (2023);
<https://doi.org/10.3390/polym15051223>
6. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023);
<https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
7. H. B. Hassan, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941 (2022);
<https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
8. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
9. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
10. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020);
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
11. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
12. N. AH. Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
13. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023);
<https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
14. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
15. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022);
<https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
16. K. H. H. Al-Attayah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
17. H. A. J. Hussien, A. Hadi, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1001 (2022);
<https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1001>
18. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018);
doi:10.1166/jbns.2018.1591
19. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
20. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No.4: 504(2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
21. 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>

22. H. Ahmed and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
23. A. S. Shareef, F. Lafta R., A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
24. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 8 3(2020); [doi:10.11591/eei.v9i1.1323](https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323)
25. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
26. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
27. O. B. Fadil and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
28. W. O. Obaid and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>
29. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 199 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.199>
30. 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)
31. 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>
32. 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>
33. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
34. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
35. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
36. G. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
37. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
38. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
39. A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
40. 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>
41. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
42. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144)
43. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020);

- doi:10.1007/s00894-020-04479-1
44. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 45. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 46. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 47. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 48. S. Uddin, N. Akhtar, S. Bibi, A. Zaman, A. Ali, K. Althubeiti, H. Alrobei, and M. Mushtaq, *Materials*, **14**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14185430>
 49. E. Elbayoumy, N. A. El-Ghamaz, F. Sh. Mohamed, M. A. Diab, and T. Nakano, *Polymers*, **13**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13173005>
 50. P. Beena and H. S. Jayanna, *Polymers and Polymer Composites*, **27**, No. 9: 619 (2019); doi:10.1177/0967391119856140
 51. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
 52. 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>
 53. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
 54. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
 55. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
 56. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
 57. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
 58. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
 59. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
 60. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 61. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
 62. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
 63. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>
 64. K. Parangusan, V. Subramaniam, A. B. Ganesan, P. S. Venkatesh, and D. Ponnamma, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10478-8>
 65. A. Hashim, A. Hadi, N. A. H. Al-Aaraji, and F. L. Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
 66. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>

67. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
68. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
69. H. A. J. Hussien and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
70. A. B. G. Trabelsi, A. M. Mostafa, F. H. Alkallas, W. B. Elsharkawy, A. N. Al-Ahmadi, H. A. Ahmed, S. S. Nafee, R. A. Pashameah, and E. A. Mwafy, *Micromachines*, **14**: 1 (2023); <https://doi.org/10.3390/mi14061195>

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.35.Ds

Tailoring the A.C. Electrical Properties of $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -NPs-Doped PVP to Use in Electrical and Electronics Applications

Ahmed Hashim and M. H. Abbas

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

This work aims to investigate the A.C. electrical properties of PVP/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ nanocomposites (PVP—polyvinyl pyrrolidone) to employ them in various electrical and electronic applications. The A.C. electrical properties of PVP/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ nanocomposites are measured in frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results show that the dielectric parameters such as dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity are increasing with an increase in $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ concentration. The dielectric constant and dielectric loss of PVP/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ nanocomposites are reduced, while the electrical conductivity is increased, with increasing of the frequency. The obtained results indicate that the PVP/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ nanocomposites can be useful in different electrical and electronics fields.

Цю роботу спрямовано на дослідження електричних властивостей нанокompозитів ПВП/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (ПВП — полівінілпіролідін) на змінному струмі для використання їх у різних електричних та електронних застосуваннях. Електричні властивості на змінному струмі у нанокompозитах ПВП/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ міряються в діапазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати показують, що діелектричні параметри, такі як діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність, зростають зі збільшенням концентрації $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. З підвищенням частоти діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокompозитів ПВП/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ зменшуються, а електропровідність збільшується. Одержані результати вказують на те, що нанокompозити ПВП/ $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ можуть бути корисними в різних сферах електрики й електроніки.

Key words: nanocomposite, $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, polymer, dielectric constant, conductivity.

Ключові слова: нанокompозит, $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, полімер, діелектрична проникність, електропровідність.

(Received 30 June, 2023; in revised form, 26 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Modern electronics heighten the demand for adaptable, multipurpose, eco-friendly dielectric materials with superior properties. Historically, ceramics were used as dielectric materials; however, it possessed undesirable properties such as brittleness, processing difficulties, and low stability. Polymers have superior flexibility, processability, and lightweight, when compared to ceramics. In addition, they gained significant interest in science and technology during the last decade as a dielectric or interfacial layer between metals and semiconductors. Among the polymers, biodegradable, non-toxic, and hydrophilic ones have specific research interest, as they can be applicable in bioelectronics [1].

Flexible electronics are attracting increased attention in the electronic industry day by day due to their compact nature and ease of handling. Along with other electronics, flexible dielectric materials are also getting popular for many applications like in field effect transistors (FET), gate dielectrics, pulse power systems, sensors and energy storage devices, *etc.* Polymers are attractive to synthesize flexible materials, but they have limitations of low capacitance and low dielectric constants. In last few years, efforts have been made to enhance dielectric constant of polymers using by either dielectric or conducting fillers [2].

Silicon nitride (Si_3N_4) is a non-oxide ceramic material with a density of 3.4 g/cc, with high thermal conductivity 30 W/(m·K), low thermal expansion, and high compressive strength 4500 MPa. In addition, it has high-temperature stability, high fracture toughness, and high thermal shock resistance [3].

Nanocrystalline TiO_2 is a humongous semiconductor with many useful features, such as excellent photocatalytic activity and chemical and thermal stability. It is a low-cost and non-toxic semiconductor with unique properties, which allow insertion of it as nanoparticles (NPs) into polymeric matrices, and this is potential strategy for developing new nanocomposites with improved properties [4].

PVP is an amorphous and water-soluble polar polymer due to the existence of double bond in pyrrolidine ring, and hydroxyl groups existing in the structure [5].

The nanocomposites have nanostructure doped with various materials and are included in many applications in various approaches like radiation shielding and bioenvironmental [6–11], energy storage [12–14], electronics and optoelectronics [15–29], optical fields [30–39], sensors [40, 41], antibacterial [42–47].

The present work objects to investigate the dielectric properties of PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites to employ in various electrical and electronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Films of PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites have been prepared from PVP as polymer matrix with TiO₂/Si₃N₄ NPs as filler. The nanocomposites films of PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanomaterials were fabricated using casting technique. The films prepared with different concentrations: $C_1 = 12.5$ gm/L, $C_2 = 25$ gm/L, and $C_3 = 50$ gm/L and ratio of TiO₂/Si₃N₄ NPs (6%) provided with concentration of 50% TiO₂ and 50% Si₃N₄.

The dielectric properties of PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites were examined at frequency (F) ranged from 100 Hz to 5 MHz using LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ϵ') is given by [48]:

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

wherever C_p is the capacitance of matter and C_0 is the vacuum capacitance.

Dielectric loss (ϵ'') is determined by [49]:

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

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity is obtained by [50]:

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the variation of dielectric constant with frequency and concentration for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites, respectively.

Because the values of dielectric constant drop with increasing frequency, for the dipole, it is difficult to spin accurately and easily, and its oscillation begins to occur after this field. This is because the dielectric-constant values decrease.

In addition, there was no evidence of relaxation peaks, which points to a non-Debye response.

Figures 3 and 4 demonstrates the dielectric loss behaviours with frequency and concentration, respectively, which show that the mo-

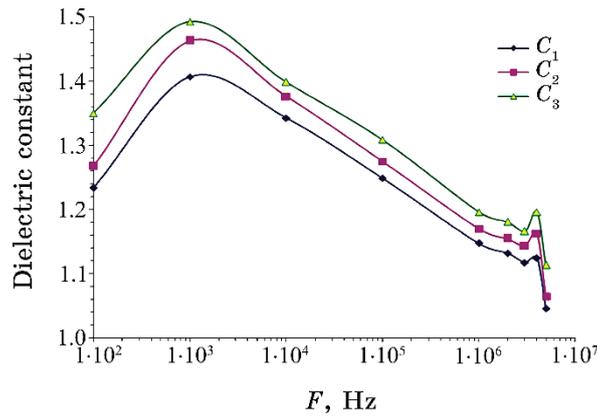


Fig. 1. Variation of dielectric constant for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites with frequency.

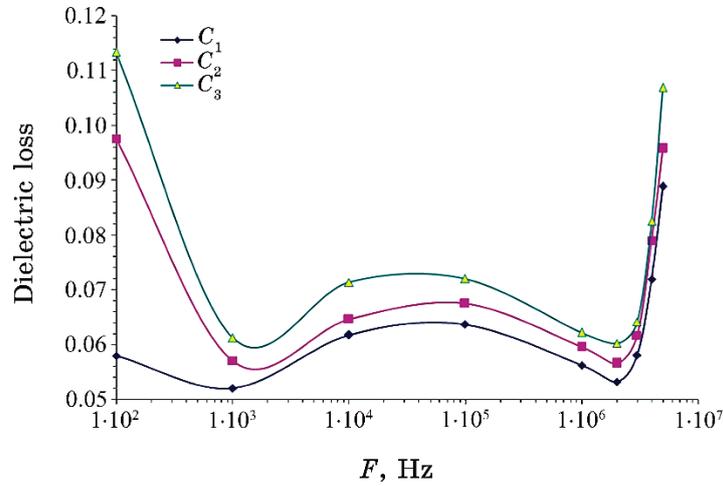


Fig. 2. Dielectric loss variation for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites with frequency.

tion of ions is recognized as the fundamental foundation of nanocomposite dielectric loss at lower frequencies, leading to a decrease in dielectric loss as a function of rising frequency.

Thus, the high value of the dielectric loss at low frequencies indicates the impact of ion jumping. The dielectric constant and dielectric loss are increased with increasing concentration that is attributed to rise in the number of charge carriers [51–63].

The performances of A.C. electrical conductivity of PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites with frequency and concentration are represented in

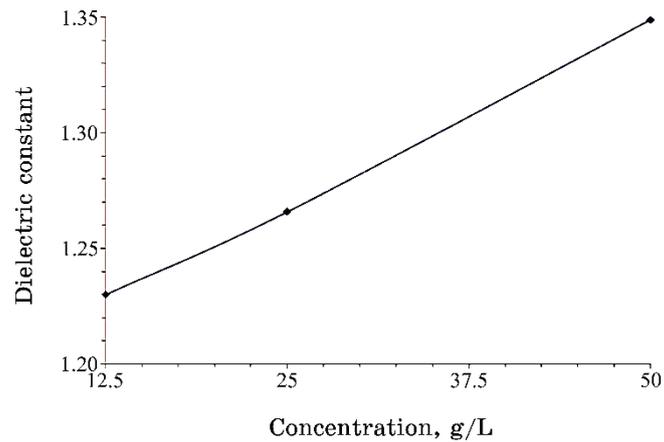


Fig. 3. Behaviour of dielectric constant for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites with concentration.

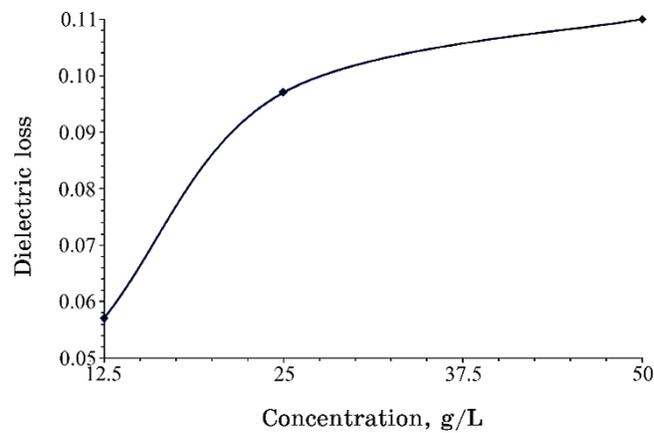


Fig. 4. Dielectric loss performance for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites with concentration.

Figs. 5 and 6, respectively.

The A.C. conductivity increases with the concentration.

In all films, conductivity increases with frequency. The bonds are designed to switch at higher frequencies, resulting in a dielectric transition with vulnerable trustworthy polar functional groups, which causes physiological adaptations within the polymer structure *via* the formation of charge transfer complexes, implying increased electrical conductivity of the films.

The rise of A.C. electrical conductivity with concentration can be due to increase of charge-carriers' number [64–70].

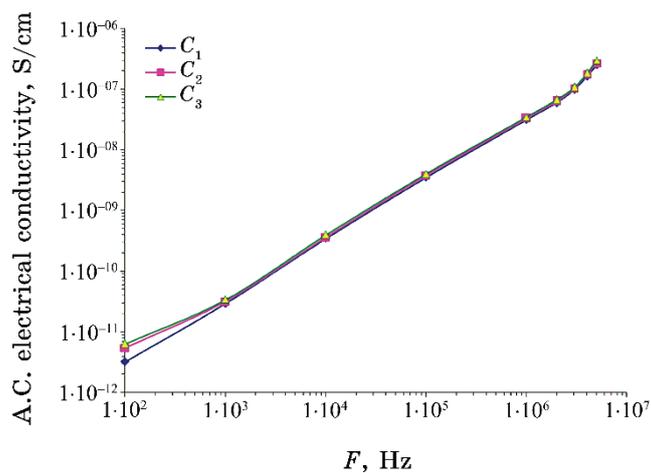


Fig. 5. Performance of A.C. electrical conductivity for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites with frequency.

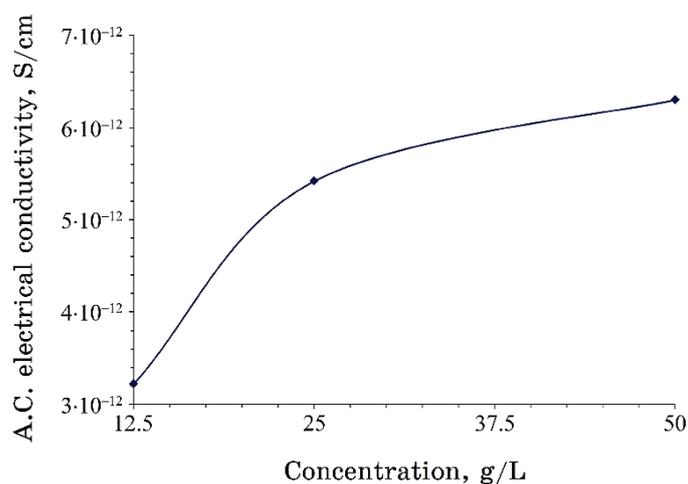


Fig. 6. Behaviour of A.C. electrical conductivity for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites with concentration.

4. CONCLUSIONS

The present study includes an investigation of A.C. electrical properties for PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites to utilize them in different electrical and electronics fields. The A.C. electrical properties of PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites were tested in frequency ranged of 100 Hz–5 MHz.

The results demonstrated that the dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity are increased with an increase in concentration. The dielectric constant and dielectric loss of PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites are reduced, while the electrical conductivity is increased, with increasing of the frequency. The final results designated that the PVP/TiO₂/Si₃N₄ nanocomposites can be functional in many electrical and electronics applications.

REFERENCES

1. K. Parangusan, V. Subramaniam, A. B. Ganesan, P. S. Venkatesh, and D. Ponnamma, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, **34**: 1110 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10478-8>
2. S. Ishaq, F. Kanwa, S. Atiq, M. Moussa, U. Azhar, and D. Losic, *Materials*, **13**: 1 (2020); doi:10.3390/ma13010205
3. M. B. Pasha, R. N. Rao, S. Ismail, and M. Gupta, *Appl. Sci.*, **12**: 1 (2022); <https://doi.org/10.3390/app12126138>
4. L. H. Gaabour, *AIP Advances*, **11**: 1 (2021); doi:10.1063/5.0062445
5. E. E. Herbei, M. Busila, P. Alexandru, S. Epure, and V. Musat, *Mater. Plast.*, **59**, No. 1: 1 (2022); <https://doi.org/10.37358/MP.22.1.5554>
6. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
7. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
8. 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>
9. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
10. H. A. J. Hussien, A. Hadi, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1001 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1001>
11. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
12. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323
13. H. Ahmed and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
14. A. S. Shareef, F. R. Lafta, A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
15. 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>
16. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
17. G. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
18. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 187

- (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
19. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
 20. A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
 21. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
 22. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
 23. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 24. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
 25. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 26. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 27. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
 28. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
 29. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
 30. N. A. H. Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
 31. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
 32. W.O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
 33. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
 34. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
 35. H. B. Hassan, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
 36. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
 37. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
 38. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
 39. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
 40. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
 41. B. Mohammed, H. Ahmed, A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>

42. O. B. Fadil and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
43. W. O. Obaid and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>
44. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 199 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.199>
45. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); doi: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. A. H. Selçuk, E. Orhan, S. Bilge Ocak, A. B. Selçuk, and U. Gökmen, *Materials Science–Poland*, **35**, Iss. 4: 885 (2017); doi:10.1515/msp-2017-0108
49. H. Shivashankar, K. A. Mathias, P. R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 28674 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1>
50. C. S. Rani and N. J. John, *Int. J. of Innovative Techno. and Exploring Eng.*, **8**, Iss. 11: 1285 (2019); <https://doi.org/10.35940/ijitee.J9502.0981119>
51. A. Hashim, A. Hadi, N. AH. Al-Aaraji, and F. L. Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
52. A.F. Kadhim and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
53. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
54. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
55. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
56. A. Hashim, M. H. Abbas, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>
57. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
58. 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>
59. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
60. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
61. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
62. H. A. J. Hussien and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
63. A. B. G. Trabelsi, A. M. Mostafa, F. H. Alkallas, W. B. Elsharkawy, A. N. Al-Ahmadi, H. A. Ahmed, S. S. Nafee, R. A. Pashameah, and E. A. Mwafy, *Micromachines*, **14**: 1 (2023);

- <https://doi.org/10.3390/mi14061195>
64. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
 65. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
 66. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032110)
 67. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); [doi:10.11591/eei.v8i1.1019](https://doi.org/10.11591/eei.v8i1.1019)
 68. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
 69. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
 70. K. Parangusan, V. Subramaniam, A. B. Ganesan, P. S. Venkatesh, and D. Ponnamma, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10478-8>

PACS numbers: 61.80.Ed, 68.37.Hk, 81.07.Pr, 82.35.Np, 83.60.Np, 87.19.xb, 87.64.M-

Synthesis of PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ Nanostructures for Antibacterial and Radiation-Shielding Applications

Hiba Kamil Jaafar, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee

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

The current research aims to fabricate the new PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures (PMMA—poly(methyl 2-methylpropenoate), PEO—polyethylene oxide) to use them in biomedical purposes as the radiation-shielding and in antibacterial applications due to their distinguished chemical and physical properties as well as a good gamma-ray attenuation coefficients and high antibacterial effectiveness. The PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures are prepared with different weight percentages of silicon carbide (SiC)/barium titanate (BaTiO₃) nanoparticles (NPs) and PMMA/PEO blend to obtain nanostructures with low-weight, good flexibility, and good processability. The morphology of films' surface for PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures is searched by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The SiC/BaTiO₃ NPs are highly homogenous within the PMMA/PEO medium, according to the OM and SEM investigations. The attenuation coefficients are tested using ¹³⁷Cs sources. The results demonstrate that the attenuation coefficient of PMMA/PEO is enhanced by rising of SiC/BaTiO₃ NPs. The antibacterial results show that the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures have antibacterial effectiveness for gram-positive and gram-negative organisms. Therefore, the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures can be employed as a radiation-shielding material as well as an antibacterial agent for use in the medical and environmental applications.

Поточне дослідження спрямоване на виготовлення нових наноструктур ПММП/ПЕО/SiC/BaTiO₃ (ПММА — полі(метил-2-метилпропеноат), ПЕО — поліетиленоксид) для використання їх у біомедичних цілях як захист від радіації та в антибактеріальних застосуваннях завдяки їхнім відмінним хемічним і фізичним властивостям, а також хорошим коефіцієнтам ослаблення γ-променів і високій антибактеріальній ефективності. Наноструктури ПММА/ПЕО/SiC/BaTiO₃ готуються з різними ваговими відсотками наночастинок (НЧ) карбиду Силіцію (SiC)/титанату

Барію (BaTiO_3) та суміші ПММА/ПЕО для одержання наноструктур з низькою вагою, хорошою гнучкістю та хорошою технологічністю. Морфологія поверхні плівок для наноструктур ПММА/ПЕО/SiC/ BaTiO_3 досліджується за допомогою оптичного мікроскопа (ОМ) та сканувального електронного мікроскопа (СЕМ). Згідно з дослідженнями ОМ і СЕМ, НЧ SiC/ BaTiO_3 є високоомогенними в середовищі ПММА/ПЕО. Коефіцієнти ослаблення перевіряються з використанням джерел ^{137}Cs . Результати демонструють, що коефіцієнт ослаблення ПММА/ПЕО підвищується за рахунок зростання кількості наночастинок SiC/ BaTiO_3 . Результати антибактеріальних досліджень показують, що наноструктури ПММА/ПЕО/SiC/ BaTiO_3 мають антибактеріальну ефективність для грам-позитивних і грам-негативних організмів. Таким чином, наноструктури ПММА/ПЕО/SiC/ BaTiO_3 можна використовувати як матеріал, що екранує випромінювання, а також як антибактеріальний засіб для використання в медицині та навколишньому середовищі.

Key words: PMMA/PEO, SiC, BaTiO_3 , antibacterial effectiveness, radiation shielding.

Ключові слова: ПММА/ПЕО, SiC, BaTiO_3 , антибактеріальна ефективність, захист від радіації.

(Received 15 July, 2023)

1. INTRODUCTION

Antibacterial substances are essential in many scientific fields, including medicine, manufacturing, food packaging, and water treatment [1]. Antimicrobial activity can be description as a collective term for all active principles (agents) that limit bacterial development, inhibit the generation of microbial colonies, and may even kill microorganisms [2, 3].

Traditional disinfectants made of organic substances are cytotoxic and unhealthy. Therefore, there has been a lot of emphasis paid to the development of inorganic disinfectants [1, 4]. For example, the nanoparticles (NPs) improve antimicrobial activity without creating toxicity to nearby tissues [4]. More importantly, unlike conventional antibiotics, these nanomaterials could have various effects on bacterial growth, making it harder for germs to develop resistance to them [1, 5]. Due to its excellent mechanical, electrical, and thermal properties, such as fracture strength, large elastic modulus, stiffness and toughness, chemical stability, relatively low density and perfect thermal conductivity, as well as low thermal-expansion co-efficient and high resistivity, silicon carbide (SiC) is one of the attractive filler ceramics for elevated temperature structural components [6].

Semi-crystalline-linear polyethylene oxide (PEO) has great heat

stability as well as low cost and is useful for enhancing mechanical characteristics. Therefore, PEO is taken in to account for utilisation in antibacterial coatings and the food-packaging field [7, 8]. The PEO polymer has been utilised to create antimicrobial coatings on the surfaces of biomedical systems as an efficient coating approach. Although PEO coating alone can increase a materials' antimicrobial activity, adding nanofiller with strong antibacterial activity to the PEO matrix can increase the antibacterial activity by twofold [9, 10]. Barium titanate BaTiO₃ NPs, a perovskite-type ceramic material, offers excellent properties like a high dielectric constant and good ferro-, piezo-, and pyroelectric properties. The production of multilayer ceramic capacitors, thermistors, transducers, infrared detectors, sensors, and electrooptical devices often uses BaTiO₃ NPs [11, 12] and may potentially be used in medicinal domains such as tissue engineering, medication delivery, and cancer therapy, according to studies [13–16].

Due to its reduced inflammatory properties, PMMA, one of the most widely used commercial polymeric materials, is nevertheless used for a variety of biomedical applications, including lenses [16]. Silicon and silicon compounds doped polymers were investigated by many studies to apply in optical, electronics and photonics fields [17–21].

The aim of this work is to synthesize the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures, which have excellent antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria, with low cost and high activity.

2. MATERIALS AND METHODS

The materials used in this work are PMMA/PEO blend as a matrix and SiC/BaTiO₃ NPs as fillers. In 40 ml of chloroform, PMMA (75%) and PEO (25%) were dissolved with a magnetic stirrer for 1 hour to get a more uniform solution. Various weight percentages of SiC/BaTiO₃ NPs 1.6, 3.2, 4.8, and 6.4 wt.% were added to the PMMA/PEO solution. Nanostructures were prepared by using casting method with thickness of 90 μm. The morphology of films surface for PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures was explored by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). Nanostructured PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ composites are tested as antibacterial for gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria by using a disc diffusion method. The gamma-ray attenuation properties for various percentages of SiC/BaTiO₃ NPs have been examined. The samples were putted in front of a collimated beam hail from gamma-ray sources (Cs-137). The space between the sample and the gamma-ray source was of 2

cm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the distribution of SiC/BaTiO₃ NPs in the PMMA/PEO matrix with different ratios of SiC/BaTiO₃ NPs. At low content, the SiC/BaTiO₃ NPs are agglomerated as clusters.

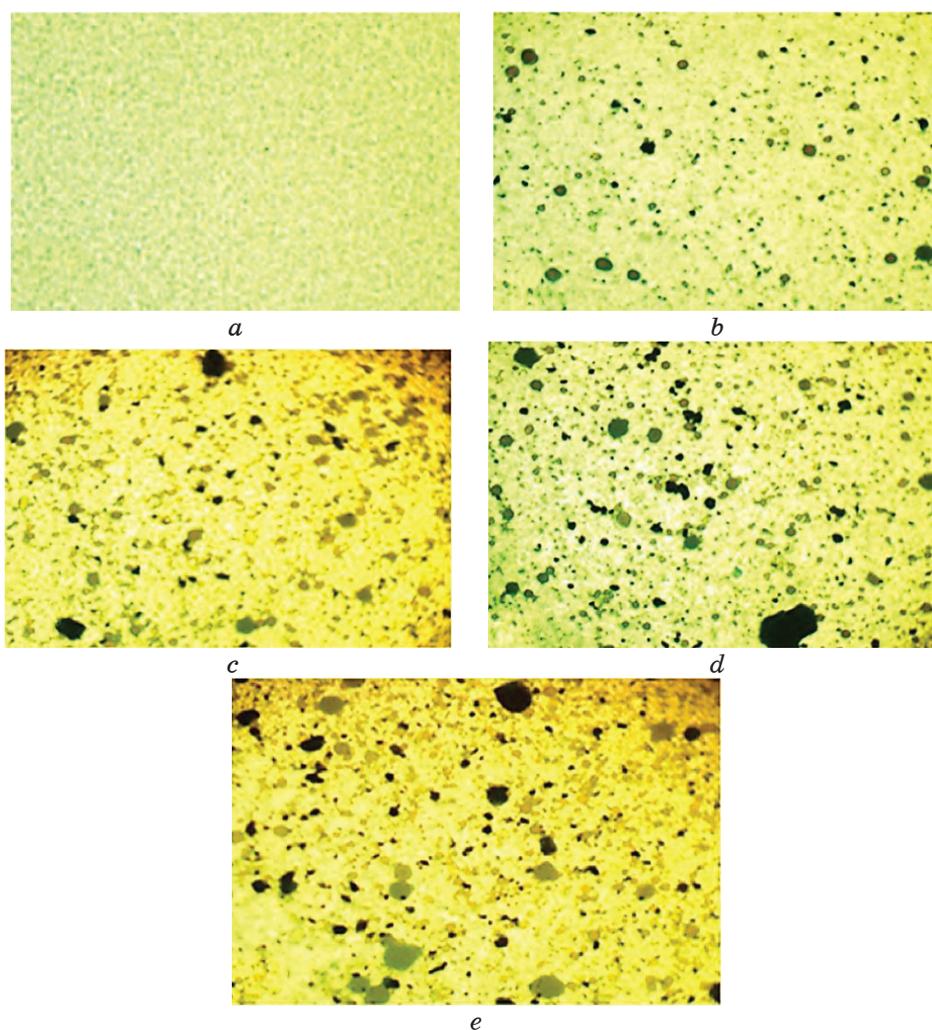


Fig. 1. Optical microscope images ($\times 10$) for PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures: (a) blend; (b) 1.6 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs; (c) 3.2 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs; (d) 4.8 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs; (e) 6.4 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs.

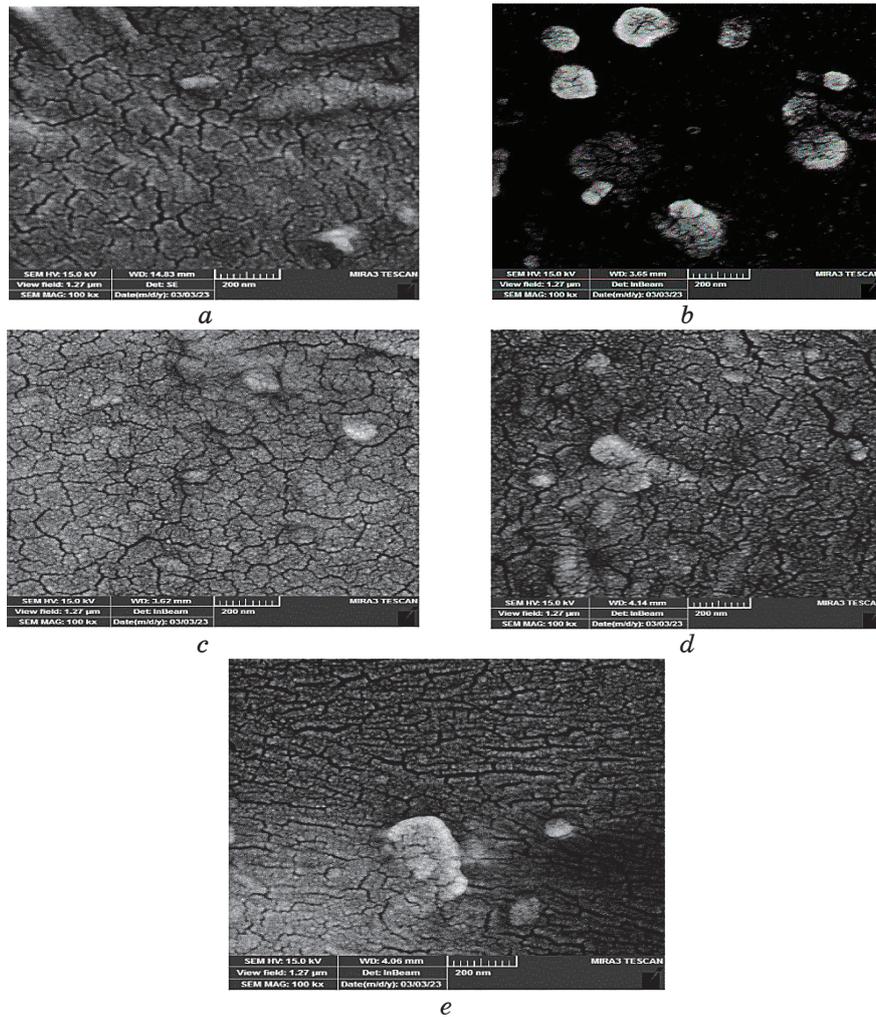


Fig. 2. SEM images for PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures: (a) blend; (b) 1.6 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs; (c) 3.2 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs; (d) 4.8 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs; (e) 6.4 wt.% SiC/BaTiO₃ NPs.

When the SiC/BaTiO₃ NPs ratio increases, the SiC/BaTiO₃ NPs form path connect inside the PMMA/PEO matrix.

The SEM images demonstrate that the surface of PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures' films becomes more softer with a rise of nanoparticles' ratio [22–28].

Figures 3 and 4 represent the antibacterial activity of the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures against gram-negative (*Escherichia coli*) and gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacte-

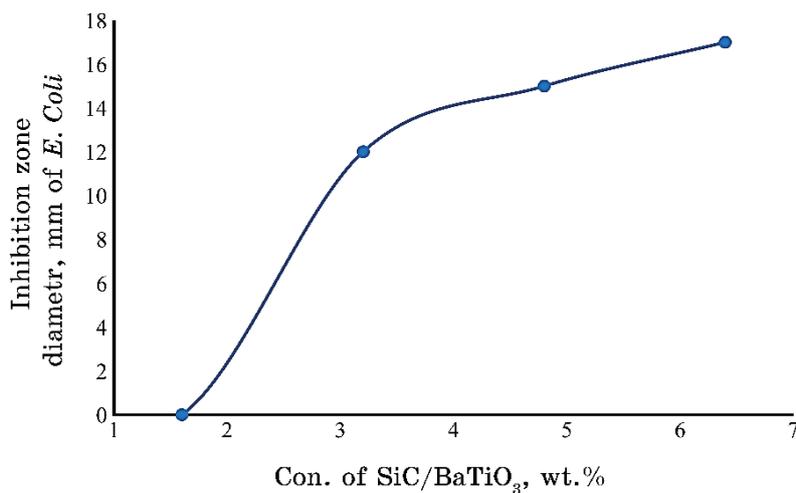


Fig. 3. Inhibition-zone diameter of PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures against *Escherichia coli*.

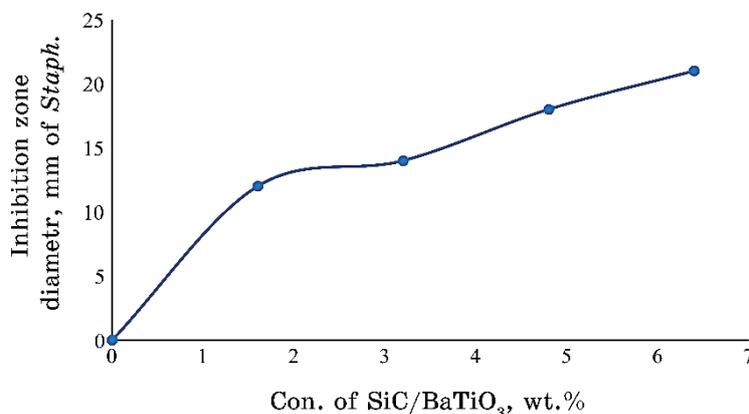


Fig. 4. Inhibition-zone diameter of PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures against *Staphylococcus aureus*.

ria. The inhibition area enhances with increasing ratio of SiC/BaTiO₃ NPs. Polymers can be rendered antimicrobial by various technologies, such as ionizing radiation; however, they can still become polluted by microbes, while being used, melt mixing of polymers with antibacterial chemicals is the favourer method to get antibacterial polymers.

The major method that caused the antibacterial activity of nanostructures by the SiC/BaTiO₃ NPs might be through oxidative stress reason by ROS. ROS include radicals like superoxide radicals

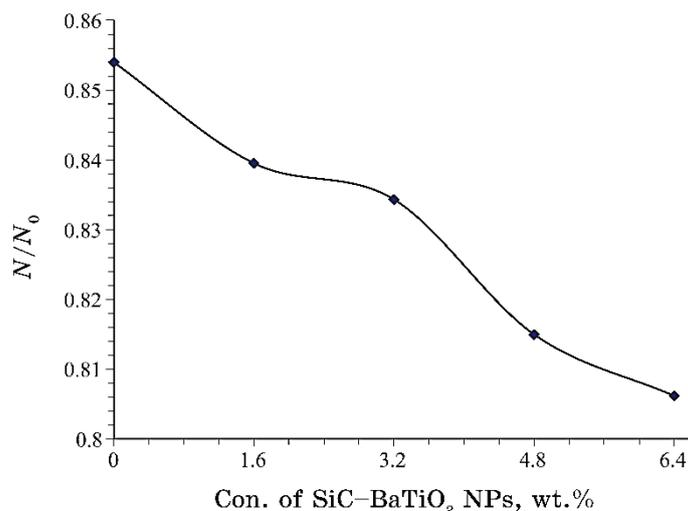


Fig. 5. Variance of N/N_0 for PMMA/PEO medium with different concentrations of SiC/BaTiO₃ NPs.

(O⁻²), hydroxyl radicals (-OH) and hydrogen peroxide (H₂O₂); singlet oxygen (¹O₂) could be the cause spoilage the proteins and DNA in the bacteria. ROS could have been generated from the existent the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ leading to the inhibition of most pathogenic bacteria like *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. It is found from the results that a high effectiveness of the samples was against gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) than gram-negative bacteria (*Escherichia coli*) on nanoparticles. This is because of a thick cell wall of the gram-positive bacteria consist of many layers of peptidoglycan than thin cell wall of gram-negative bacteria including little layers of peptidoglycan [29–39].

Figure 5 illustrates the change of N/N_0 for the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures with different amount of SiC/BaTiO₃ NPs. The transmission radiation is reduced with the rise of the content of SiC/BaTiO₃ NPs that is imputed to the raise of the attenuation radiation.

Figure 6 depicts the attenuation coefficient for the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures with various ratios of SiC/BaTiO₃ NPs. The attenuation coefficient rises with increasing SiC/BaTiO₃ NPs. This is because shielding materials are made of nanostructures, which either absorb or reflect gamma-rays [40–46].

4. CONCLUSIONS

This work includes fabrication of PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃

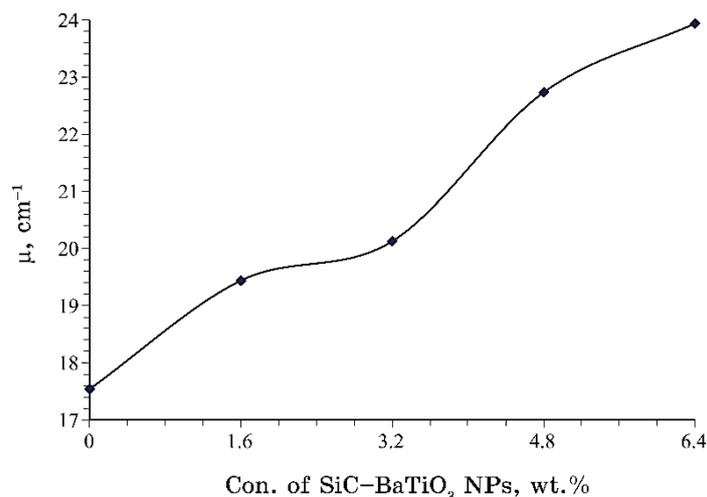


Fig. 6. Variance of attenuation coefficient for the gamma-radiation in PMMA/PEO medium with different concentrations of SiC/BaTiO₃ NPs.

nanostructures to use as a radiation shielding and in antibacterial applications with low-weight, good flexibility, good processability, having good gamma-ray attenuation coefficients as well as high effectiveness for antibacterial applications. The results demonstrated that the attenuation coefficient of PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures enhanced by rising of SiC/BaTiO₃ NPs. The antibacterial results show that the PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures have antibacterial effectiveness for gram-positive and gram-negative organisms. Therefore, the new PMMA/PEO/SiC/BaTiO₃ nanostructures can be employed as a radiation shielding material as well as an antibacterial agent for use in medical and environmental applications.

REFERENCES

1. M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I. R. d. Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W. J. Parak, and M. Mahmoudi, *Trends in Biotechnology*, **30**, No. 10: 499 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>
2. M. Yousefi, M. Dadashpour, M. Hejazi, M. Hasanzadeh, B. Behnam, M. de la Guardia, N. Shadjou, and A. Mokhtarzadeh, *Materials Science and Engineering: C*, **74**: 568 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.125>
3. U. Meyer-Hoffert, M. W. Hornef, B. Henriques-Normark, L. G. Axelsson, T. Midtvedt, K. Pütsep, and M. Andersson, *Gut.*, **57**, No. 6: 764 (2008); [doi:10.1136/gut.2007.141481](https://doi.org/10.1136/gut.2007.141481)
4. A. Mobed, M. Hasanzadeh, and F. Seidi, *RSC Advances*, **11**, No. 55: 34688

- (2021).
5. A. J. Huh and Y. J. Kwon, *Journal of Controlled Release*, **156**, No. 2: 128 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.07.002>
 6. Z. Li, W. Zhou, X. Su, F. Luo, D. Zhu, and P. Liu, *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, No. 8: 2607 (2008).
 7. A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, N. Attarzadeh, K. Babaei, and F. Attarzadeh, *Ceram. Int.*, **46**, No. 13: 20587 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.206>
 8. M. Farea, A. Abdelghany, and A. Oraby, *RSC Advances*, **10**, No. 62: 37621 (2020).
 9. A. E. Tarabiah, H. A. Alhadlaq, Z. M. Alaizeri, A. A. A. Ahmed, G. M. Asnag, and M. Ahamed, *J. of Polymer Research*, **29**, No. 5: 167 (2022); doi:10.1007/s10965-022-03011-8
 10. M. O. Farea, A. M. Abdelghany, M. S. Meikhail, and A. H. Oraby, *J. of Mater. Res. and Techno.*, **9**, No. 2: 1530 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.078>
 11. B. Jiang, J. Iocozzia, L. Zhao, H. Zhang, Y.-W. Harn, Y. Chen, and Z. Lin, *Chem. Society Reviews*, **48**, No. 4: 1194 (2019); doi:10.1039/C8CS00583D
 12. T. T. M. Phan, N. C. Chu, V. B. Luu, H. Nguyen Xuan, D. T. Pham, I. Martin, and P. Carrière, *J. of Sci.: Adv. Mater. and Dev.*, **1**, No. 1: 90 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.04.005>
 13. Y. N. Yoon, D.-S. Lee, H. J. Park, and J.-S. Kim, *Scientific Reports*, **10**, No. 1: 2560 (2020); doi:10.1038/s41598-020-59445-x
 14. A. Marino, E. Almici, S. Migliorin, C. Tapeinos, M. Battaglini, V. Cappello, M. Marchetti, G. de Vito, R. Cicchi, F. S. Pavone, and G. Ciofani, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **538**: 449 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.014>
 15. S. Wang, X. Zhao, J. Qian, and S. He, *RSC Advances*, **6**, No. 46: 40615 (2016).
 16. Y. Bai, X. Dai, Y. Yin, J. Wang, X. Sun, W. Liang, Y. Li, X. Deng, and X. Zhang, *Int. J. of Nanomedicine*, **14**: 3015 (2019); doi:10.2147/IJN.S197824
 17. 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>
 18. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
 19. N. AH. Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
 20. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
 21. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
 22. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
 23. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
 24. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
 25. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642

- (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
26. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
27. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
28. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
29. M. Venkatarayappa, S. Kilarkaje, A. Prasad, and D. Hundekal, *Journal of Materials Science and Engineering. A*, **1**, No. 7A: 964 (2011).
30. S. Sun, Y. Wang, L. Wang, Y. Bai, and L. Ding, *Polymer Science, Series B*, **59**, No. 5: 630 (2017); doi:10.1134/S156009041705013X
31. T. K. Mowade, S. P. Dange, M. B. Thakre, and V. D. Kamble, *J. Adv. Prosthodont.*, **4**, No. 1: 30 (2012); doi:10.4047/jap.2012.4.1.30
32. S. K. Modak, A. Mandal, and D. Chakrabarty, *Polymer Composites*, **34**, No. 1: 32 (2013); <https://doi.org/10.1002/pc.22374>
33. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580
34. 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>
35. 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>
36. O. B. Fadil and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
37. W. O. Obaid and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>
38. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 199 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.199>
39. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 451 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.451>
40. M. Roy, Bajpai, J. A. K. Bajpai, and R. G. Mahloniya, *Advanced Materials Letters*, **3**, No. 5: 426 (2012); doi:10.5185/amlett.2012.6373
41. G. A. Eid, A. Kany, M. El-Toony, I. Bashter, and F. Gaber, *Arab. J. Nucl. Sci. Appl.*, **46**, No. 2: 226 (2013).
42. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
43. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
44. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
45. 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>
46. K. H. H. Al-Attayah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526

PACS numbers: 61.05.Qr, 78.30.Jw, 81.07.Nb, 81.16.Be, 82.56.Ub

Synthesis and Spectroscopic Characterization Study of Some Schiff Bases 1,3[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-Thione)] Benzene and 1,4[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-Thione)] Benzene

Maryam Ashour, Farouk Kandil, and Abdulkader Alazrak

*Faculty of Science,
Department of Chemistry,
Damascus University,
Damascus, Syria*

Some of triazole derivatives are synthesized by cyclization reaction of thiocarbohydrazide synthesized by reaction of carbon disulphide and aqueous hydrazine; the basic nucleus 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione (L) is prepared by reaction of thiocarbohydrazide compound with glacial acetic acid under reflux condition. The compound (L) is subjected to addition reaction with different aldehydes to synthesize Schiff bases 1,3[N,N-Bis(5-methyl-1,3,4-triazole-2-thione)] benzene (L_1) and 1,4[N,N-Bis(5-methyl-1,3,4-triazole-2-thione)] benzene (L_2). The compounds (L_1) and (L_2) are confirmed by means of their melting point, FTIR, UV-visible, and $^1\text{H-NMR}$ spectra.

Деякі з похідних триазолу синтезуються реакцією циклізації тіокарбогідрозиду, синтезованого реакцією сірковуглецю та водного гідразину; основне ядро 3-метил-4-аміно-1,2,4-триазол-5-тіон (L) одержують реакцією тіокарбогідрозидної сполуки з крижаною (кристалічною) оцтовою кислотою у (флегмових) умовах рефлюксу. Сполука (L) піддається реакції приєднання з різними альдегідами для синтезу Шиффових основ 1,3[N,N-Біс(5-метил-1,3,4-триазол-2-тіон)] бензол (L_1) і 1,4[N,N-Біс(5-метил-1,3,4-триазол-2-тіон)] бензол (L_2). Сполуки (L_1) і (L_2) підтверджуються їхньою температурою топлення, інфрачервоною спектроскопією на основі Фур'є-перетвору, спектрофотометричною аналізою у видимій та ультрафіолетовій областях світла та спектрами ядрового магнетного резонансу на ядрах ^1H .

Key words: synthesis, Schiff bases, thiocarbohydrazide, triazole derivatives.

Ключові слова: синтеза, Шиффові основи, тіокарбогідрозид, похідні триазолу.

(Received 27 March, 2023)

1. INTRODUCTION

Schiff bases having the general structure $R-CH=N-Ar$ (R and Ar are aromatic and aliphatic groups, respectively) [1] are resulted from the condensation of primary amines with ketones or aldehydes [2]. They are characterized by $-N=CH-$ (imine) groups, which have biology performance such as antimicrobial, antitumor, antiinflammation, and anticancer [1] and are used in excellent antibacterial, antifungal, antidiabetic, and anti-inflammatory activities [3]. They have other applications in different other fields, co-ordination chemistry, analytical chemistry, pigments, and polymer industrial [4].

There is a considerable interest in the co-ordination chemistry of heterocyclic thione. The chemical interest in these thiones is due to the fact that they are multifunctional ligands with sulphur or nitrogen donor atoms [5] and their easy synthetic procedures and effective biological importance. The 1,2,4-triazole moiety contain $S=C-N-N=C-$ unit resembling thiosemicarbazones [6]. It is evident that the azomethine linkage ($C=N$) is an essential structural requirement for biological activity, which is served as skeletal backbone to a wide range of synthetic intermediates [6]. In addition, the triazole ring is highly reactive and emerges as an important synthon to generate new chemical entities. Diverse modifications of the triazole rings at various positions have led to a variety of novel compounds with wide spectrum of pharmacological activities and therapeutic drugs such as antifungal, antibacterial, anti-inflammatory, antiviral, antitumor [7], antimalarial, antioxidant, antileishmanial, antiviral and herbicide agents [8].

1,2,4-thiotriazines and 1,2,4-thiotriazoles are well-known heterocyclic thiones derived from thiocarbohydrazide. Some of their derivatives exhibit biological activity [5] and have been used for various purposes such as herbicides, neutral antibiotics, antibacterial agents. The heterocyclic thiones exist in thione and thiol tautomeric forms. Therefore, there has been considerable interest in studying the co-ordination properties of both the neutral thione and thiol ligands and various binding modes to the metal atom [5, 7]. Triazole derivatives comprise of amine and thione substitutes. The presence of exocyclic thione group on the heterocyclic moiety is of considerable importance because the combination of the two groups (amine and thione) generates species with effective and synergistic co-ordination potential [9]. 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione (MATT) is a representative of the heterocyclic thiones' family. Like the other members of this group, it shows the thione-thiol tautomerism (forms I and II) [7], as shown in Fig. 1.

The 1,2,4-triazol nucleus has been incorporated into a wide variety of therapeutically interesting drug candidates including h1/h2

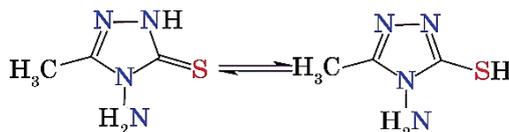


Fig. 1. Thionic (I) and thiolic (II) forms of 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione.

histamine receptor blockers, stimulants, antianxiety agents and sedative. A number of 1,3,4-thiadiazoline possess antibacterial properties comparable with sulphonamide drugs. Subsequently, thiadiazole derivatives have found applications as antitumour agents, pesticides, dyes, lubricants and analytical reagents [10].

In the present paper, 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione were converted into their respective Schiff bases by condensing them with isophthalaldehyde and terephthalaldehyde in the presence of few drops of concentrated sulphuric acid. The structures of compounds were confirmed on the basis of IR, ¹H-NMR and MS spectral data analysis.

2. MATERIALS AND METHODS

All chemicals were purchased from Sigma Aldrich Chemical Co. and Merck Chemical Co. (Germany). Melting points of the compounds were determined by using an electrothermal digital melting point apparatus. The infrared (IR) spectra of the compounds were recorded in the region of 4000–400 cm⁻¹ using KBr on a FTIR Perkin-Elmer spectrophotometer. Vibrational transition frequencies were reported in wave numbers (cm⁻¹). ¹H-NMR spectra were recorded with a model Bruker AMX400 MHz spectrometer operating at 400 MHz using DMSO as a solvent and TMS as an internal standard, Mass spectra were recorded on a Shimadzu Agilent Technologies 70 at 5975°C and MSD energy using a direct insertion probe (low-energy ACQ method) at temperatures of 90–110°C. Purity of the compounds was checked by thin-layer chromatography (TLC) on silica gel plates using a *n*-hexane/ethyl acetate (2:8) solvent.

3. SYNTHESIS

3.1. Preparation of Thiocarbonylhydrazide by Reaction of Carbon Disulphide and Aqueous Hydrazine

The investigation of the reaction of hydrazine with carbon disulphide was carried out by adding carbon disulphide to the specified

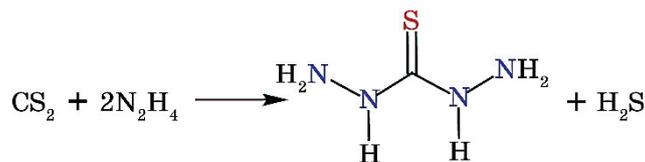


Fig. 2. Preparation of thiocarbohydrazide.

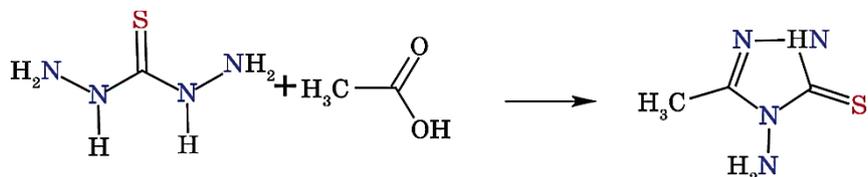


Fig. 3. Preparation of 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione (*L*).

quantity of hydrazine in aqueous solution and, then, refluxing the resulting solution for the desired time.

To a vigorously stirred solution of 85% hydrazine hydrate 15 ml (0.3 moles), 7.6 g (0.1 mole) of carbon disulphide was added dropwise for 1 hour, cooled in an ice-bath (10°C) for 30 min. The reaction mixture was then heated at reflux for 30 min. The temperature of the solution rose to 62°C, cooled in an ice-bath for 3 hour, and the precipitated thiocarbohydrazide was filtered off, washed with ethanol and ether, and air-dried. The sample was recrystallized from the minimum amount of water acidified with a few drops of concentration hydrochloric acid [11]; thiocarbohydrazide was obtained (m.p. = 171°C) with yields of 61%. The reaction equation of the synthesis of the ligand is shown in Fig. 2.

3.2. Preparation of 3-Methyl-4-Amino-1,2,4-Triazole-5-Thione (*L*)

A mixture of thiocarbohydrazide (5 g) and glacial acetic acid (25 ml) was heated under reflux for 4 hours at 140°C while stirring. At the end of the time, the reaction system was cooled to room temperature and washed with cold water and air-dried. The residue solid was recrystallized from methanol and dried to obtain colourless shining flakes (m.p. = 203–205°C) with yields of 72%. The scheme of the synthesis of the ligand is shown in Fig. 3.

3.3. Synthesis of 1,3[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-Thione)] Benzene (*L*₁)

Isophthalaldehyde (0.005 mol, 0.71 g) was dissolved in ethanol (10

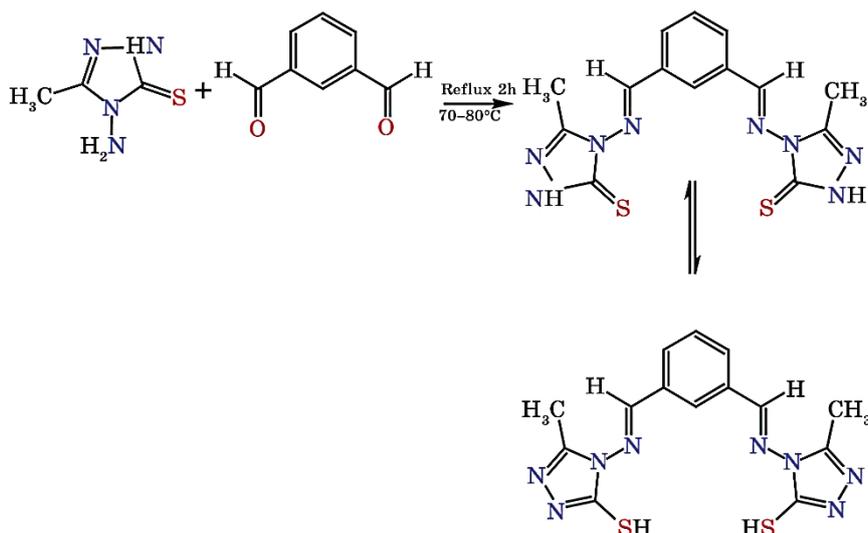


Fig. 4. Synthesis of 1,3[N,N-Bis(5-methyl-1,3,4-triazole-2-thione)] benzene (L_1).

ml), equimolar amount of 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione (L) (0.01 mol, 1.3 g) was added and refluxed for 2 hour at 78°C. The solid was formed, after that filtered through suction, washed with hot ethanol and dried to obtained white crystals (m.p. = 280°C) with yields of 86%. The scheme of the synthesis of the ligand (L_1) is shown in Fig. 4.

3.4. Synthesis of 1,4[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-Thione)] Benzene (L_2)

Terephthalaldehyde (0.005 mol, 0.71 g) was dissolved in ethanol (10 ml), equimolar amount of 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione (L) (0.01 mol, 1.3 g) was added and refluxed for 2 hour at 78°C. The solid was formed, after that filtered through suction, washed with hot methanol and dried to obtained yellow crystals. (m.p. = 285°C) with yields of 68%. The scheme of the synthesis of the ligand (L_2) is shown in Fig. 5.

4. RESULTS AND DISCUSSION

The synthesized compounds were variedly coloured solids (data in Table). They were generally insoluble in common organic solvents but soluble in co-ordinating solvents such as DMSO and DMF. They are stable in air and exist in crystalline form. They have high melt-

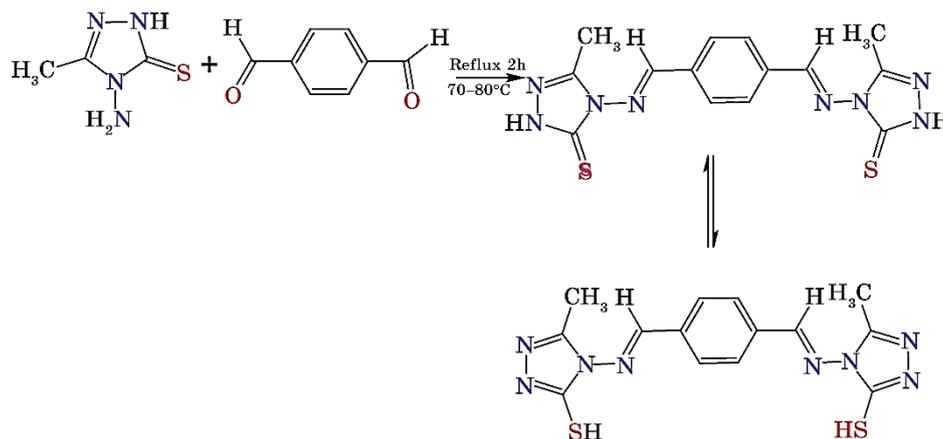


Fig. 5. Synthesis of 1,4[N,N-Bis(5-methyl-1,3,4-triazole-2-thione)]benzene (L_2).

TABLE. Physical data for the compounds.

Physical data for the compounds	Chemical formulae	M , wt.g/mole	Colour	Melting point (m.p.), °C	Yield, %	Solvent
L_1	$C_{14}H_{14}N_8S_2$	358.44	White	280	86%	DMSO·DMF
L_2	$C_{14}H_{14}N_8S_2$	358.44	Yellow	285	68%	DMSO·DMF

ing points indicating strong bonding network within the compound.

4.1. Chemistry

The compounds were identified by MS, FTIR spectrum, $^1\text{H-NMR}$ spectrum. The results were discussed using articles [12–16].

4.2. 3-Methyl-4-Amino-1,2,4-Triazole-5-Thione (L)

The FTIR spectrum of 3-methyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione shows characteristic absorption bands at 34, 77 cm^{-1} for N–H and 3352, 3224 cm^{-1} for NH_2 group and absorption band at 2927 cm^{-1} due to C–H aliphatic and absorption band at 1633 cm^{-1} due to amine group (Fig. 6).

The data of $^1\text{H NMR}$ show singlet at 5.52 ppm for NH_2 , singlet signal at 13.401 ppm due to S–H, and signals 2.24 for 3 H of methyl group, singlet signals at 2.50 ppm and 3.10–3.90 ppm due to the solvent DMSO-d6 and water dissolved in DMSO-d6, respectively, as shown in Fig. 7.

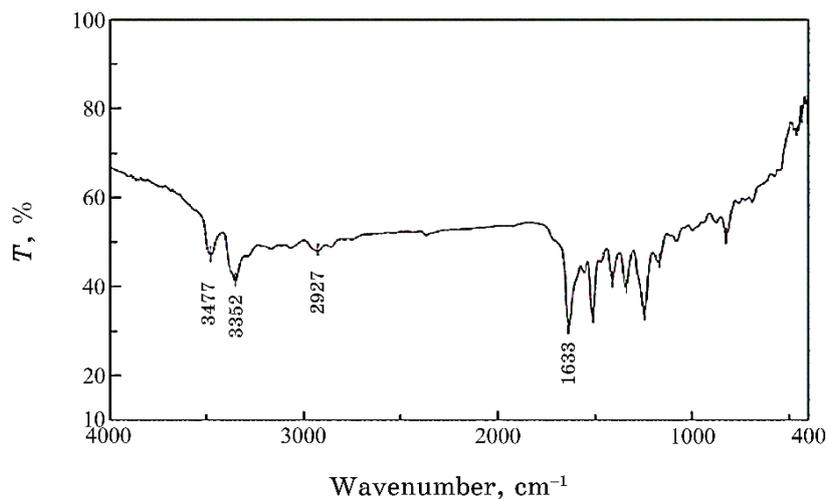


Fig. 6. FTIR spectrum for compound (L).

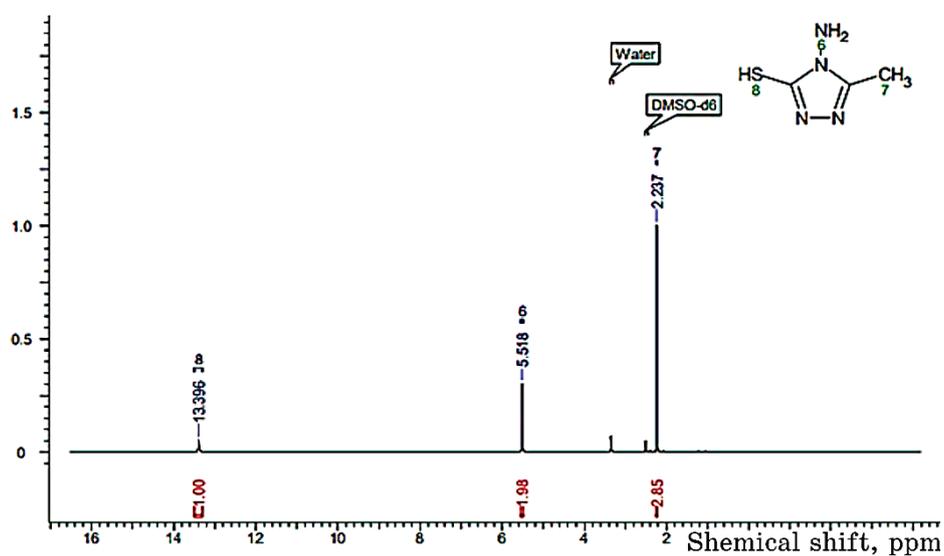


Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum for compound (L).

4.3. 1,3[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-Thione)] Benzene (L_1)

Schiff base of 1,3[N,N-Bis(5-methyl-1,3,4-triazole-2-thione)] benzene (L_1), IR showed disappearance of NH_2 absorption band and showed absorption bands at 3068 cm^{-1} due to C–H aromatic, 2938 cm^{-1} due to C–H aliphatic, 2742 cm^{-1} for S–H group and absorption band at

1593 cm^{-1} for C=N group Fig. 8.

$^1\text{H-NMR}$ spectrum shows disappearance of NH_2 and appearances of singlet signal at 13.97 ppm for 2 H of S-H, singlet signal at 10.13 ppm due to 2 H of azomethine group ($\text{CH}=\text{N}$), and signals (8.41–8.15–7.75) for (*s*, 1 H), (*d*, 2 H), (*t*, 1 H) of phenyl group respectively, and singlet signal at 2.38 ppm for 6 H of methyl group as shown in Fig. 9.

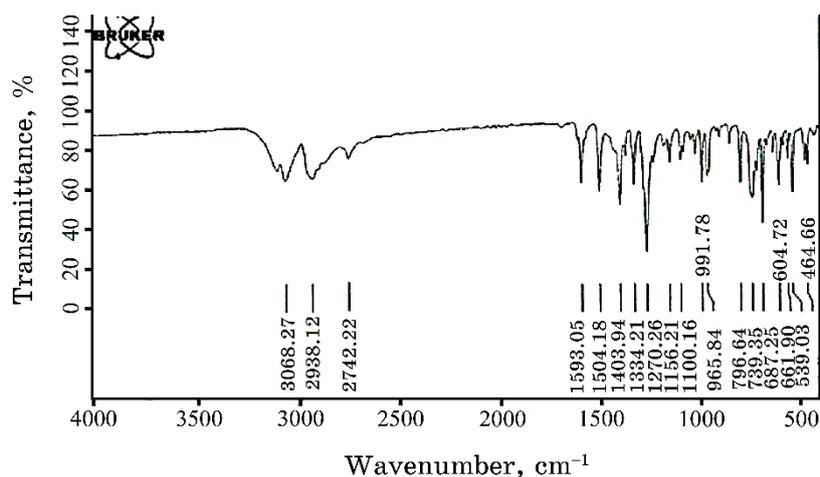


Fig. 8. FTIR spectrum for compound (L_1).

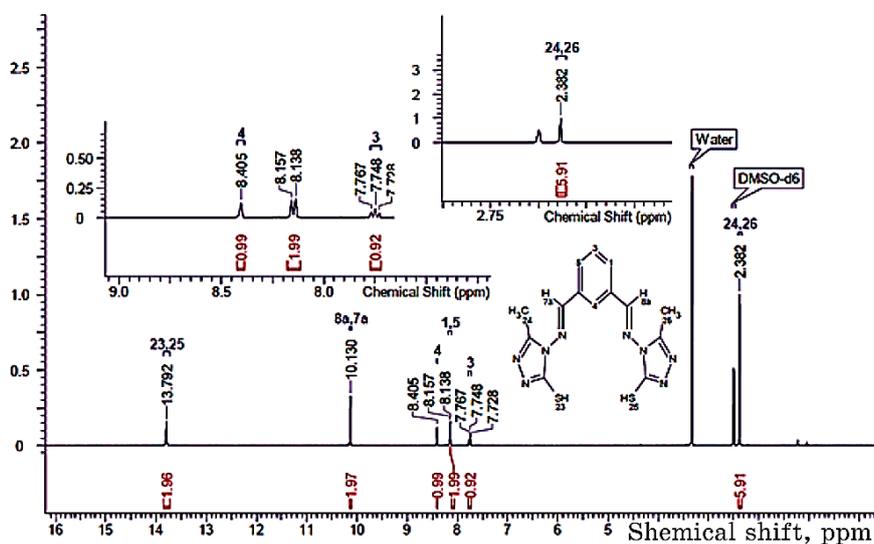


Fig. 9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum for compound (L_1).

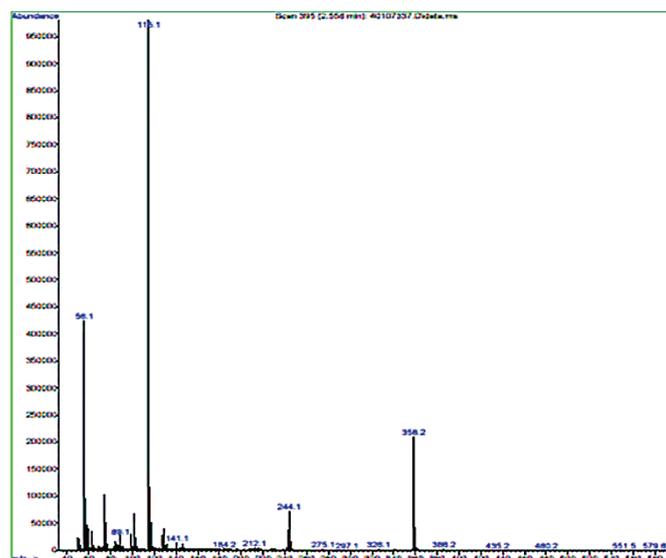


Fig. 10. Mass spectrum for compound (L_1).

MS (AEI) (M^+) (Fig. 10): the mass spectra show the base peak m^+ at $m/z^+ = 358.2$ corresponding to the original molecular weight of ligand molecular ion, where the mass spectrum was given to ligand a number of fragmentations. These fragmentations are represented in the mass spectra in term of relative abundance compared to m/z^+ , and the main peak shown *via* mass spectrum is relatively to molecular weight of ligand $[C_{14}H_{14}N_8S_2]^+$ (Fig. 11) and explains the proposed mass fragmentation products for ligand (L_1).

4.4. 1,4[N,N-Bis(5-Methyl-1,3,4-Triazole-2-Thione)] Benzene (L_2)

FTIR spectrum of compound (L_2) showed disappearance of NH_2 absorption band and showed absorption bands at 3102 cm^{-1} due to C–H aromatic and absorption bands at 2948 cm^{-1} for C–H aliphatic, 2776 cm^{-1} for S–H group, 1635 cm^{-1} due to C=N group (Fig. 12).

MS (AEI) (M^+): the mass spectra show the base peak m^+ at $m/z^+ = 358.2$.

5. CONCLUSION

In this study, some of triazole derivatives (1,3[N,N-Bis(5-methyl-1,3,4-triazole-2-thione)]benzene and 1,4[N,N-Bis(5-methyl-1,3,4-triazole-2-thione)]benzene) were successfully synthesized and char-

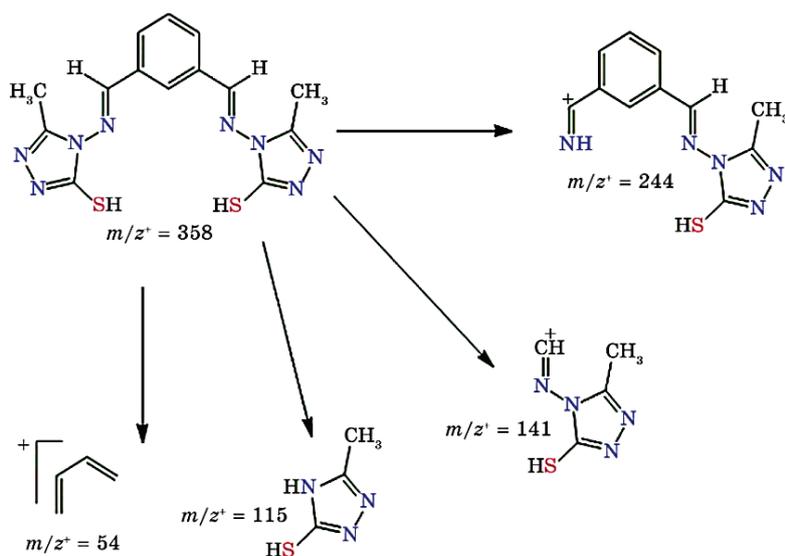


Fig. 11. Mass-fragmentation products for ligand (L_1).

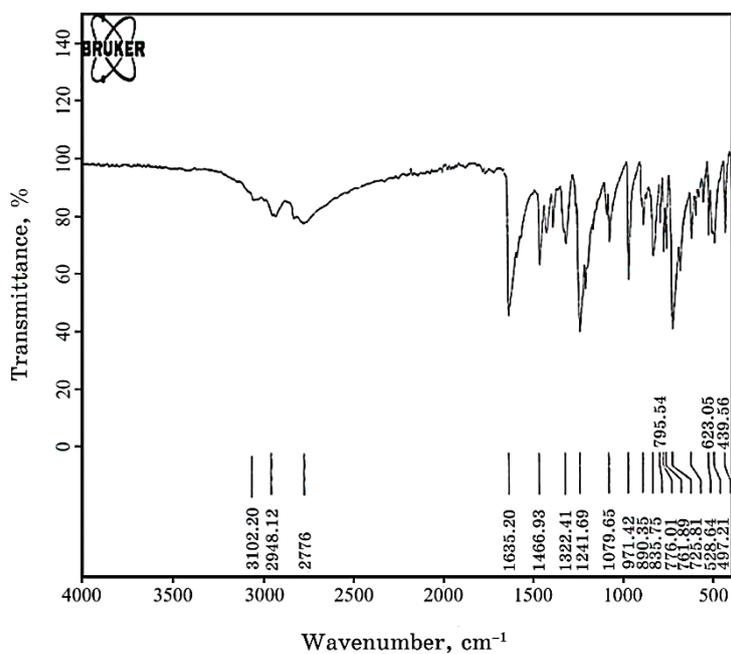


Fig. 12. FTIR spectrum for compound (L_2).

acterized quantitatively and qualitatively by using FTIR, ^1H NMR, UV-visible spectroscopy, mass spectrum.

ACKNOWLEDGMENT

The cooperation of the Department of Chemistry, Faculty of Science, Damascus University, Syria.

REFERENCES

1. N. Mohamed Wannas, A. A. S. Al-Hamdani, and W. Al Zoubi, *J. Phys. Org. Chem.*, **33**, No. 11: 1 (2020); doi:10.1002/poc.4099
2. M. S. Kasare, P. P. Dhavan, B. L. Jadhav, and S. D. Pawar, *Chemistry Select*, **4**, No. 36: 10792 (2019); doi:10.1002/slct.201901605
3. M. J. Kareem, A. A. S. Al-Hamdani, V. Y. Jirjees, M. E. Khan, A. W. Allaf, and W. Al Zoubi, *J. Phys. Org. Chem.*, **34**, No. 3: 1 (2021); doi:10.1002/poc.4156
4. M. J. Kareem, A. A. S. Al-Hamdani, Y. G. Ko, W. Al Zoubi, and S. G. Mohammed, *J. Mol. Struct.*, **1231**: (2021); doi:10.1016/j.molstruc.2020.129669
5. B. Shirinkam, M. Tabatabaee, B. M. Kukovec, C. L. Oliver, and M. Ghassemzadeh, *Monatshefte für Chemie*, **145**, No. 11: 1753 (2014); doi:10.1007/s00706-014-1256-z
6. Grace E. Iniama and Ededet A. Eno, *Int. J. Eng. Sci. Math.*, **7**, No. 9: 21 (2018); https://ijesm.co.in/uploads/68/5732_pdf.pdf
7. M. T. Ghaneian et al., *Pharm. Chem. J.*, **49**, No. 3: 210 (2015); doi:10.1007/s11094-015-1258-0
8. M. K. Bharty et al., *Polyhedron*, **173**: 114125 (2019); doi:10.1016/j.poly.2019.114125
9. J. W. Dhore, G. B. Pethe, S. P. Wagh, and G. D. Thorat, *Arch. Appl. Sci. Res.*, **3**, No. 1: 407 (2011); https://www.researchgate.net/publication/267996413_Synthesis_Characterization_and_Biological_Studies_of_Some_Triazolyl_Isonicotinamide
10. Mohammad Al-Amin and M. Rabiul Islam, *Journal of the Bangladesh Pharmacological Society (BDPS)*, **1**: 21 (2006); doi:10.3329/bjp.v1i1.483
11. L. F. Audrieth and P. G. Gordon, *J. Org. Chem.*, **20**, No. 2: 244 (1955); doi:10.1021/jo01120a015
12. E. A. E. El-helw, H. A. Sallam, and A. S. Elgubbi, *Synth. Commun.*, **49**, No. 20: 2651 (2019); doi:10.1080/00397911.2019.1638938
13. N. Naasani, J. Harbali, and F. Kandil, *J. Pharm. Tech.*, **13**, No. 10: 4565 (2020); doi:10.5958/0974-360X.2020.00804.5
14. T. Paul, F. Hossen, and M. Haque, *Asian J. Appl. Chem. Res.*, **5**, No. 3: 39 (2020); doi:10.9734/AJACR/2020/v5i330138
15. R. K. H. Al-daffay, *Baghdad Sci. J.*, **7**: 121 (2022); doi:10.21123/bsj.2022.6709
16. Shaima Mohammed Reda and Abbas Ali Salih Al-Hamdani, *Chemical Methodologies*, **6**: 475 (2022); doi:10.22034/CHEMM.2022.335815.1468

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.07.Pr, 82.80.Pv, 87.64.Ee, 87.85.jf, 87.85.Rs

Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Figs (*Ficus carica L.*) Leaves Extract Syrian

Mariam Abdul Razak Darakli and Manar Abdullah Abou Hassan

*Department of Chemistry,
Faculty of Medicine,
Syrian Private University,
Damascus, Syria*

The green nanoscale approach aims to advance development of clean technologies using nanotechnology, to minimize potential environmental and human health risks associated with the manufacture and use of nanotechnology products, and to encourage replacement of existing products with new nanoproducts, which are more environmentally friendly throughout their lifecycle. In addition, to being inexpensive, the easy implementation process and the advantages of synthesis without toxic chemicals are the main reasons of interest. Nanoparticles (NPs) are synthesized in many ways, including the biological method, which is an easy, fast, inexpensive and environmentally safe method and depends on using microorganisms or plant extracts. In this study, silver nanoparticles (Ag NPs) are successfully synthesized using figs (*Ficus carica*) leaf extract. The resulting nanoparticles are examined using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX). The spectrum (SEM–EDX) analysis shows that the Ag NPs are of cubical shapes and their elemental composition contains mostly silver. The size of the nanoparticles produced is approximately in the range of 16.9–39.5 nm.

Зелений наномасштабний підхід спрямований на просування розвитку чистих технологій з використанням нанотехнологій, мінімізацію потенційних ризиків для навколишнього середовища та здоров'я людини, пов'язаних з виробництвом і використанням нанотехнологічних продуктів, а також на заохочення заміни наявних продуктів новими нанопродуктами, які є більш екологічними протягом усього їхнього життєвого циклу. Крім того, що він недорогий, простий процес реалізації та переваги синтезу без токсичних хемікатів є основними причинами інтересу. Наночастинки (НЧ) синтезуються різними способами, включаючи біологічний метод, який є простим, швидким, недорогим і екологічно безпечним методом і залежить від використання мікроорганізмів або рослинних екстрактів. У цьому дослідженні наночастинки срібла

(Ag-НЧ) успішно синтезуються з використанням екстракту листя інжиру (*Ficus carica*). Одержані наночастинки досліджують за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). Спектральна аналіза (СЕМ-ЕДРС) показує, що Ag-НЧ мають кубічну форму, а їхній елементний склад містить переважно срібло. Розмір одержаних наночастинок приблизно знаходиться в діапазоні 16,9–39,5 нм.

Key words: *Ficus carica*, silver nanoparticles, biosynthesis, plant extracts, nanotechnology, SEM, EDX.

Ключові слова: *Ficus carica*, наночастинки срібла, біосинтеза, рослинні екстракти, нанотехнології, СЕМ, ЕДРС.

(Received 18 July, 2023; in revised form, 14 April, 2024)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology is one of the modern technologies used recently in many fields such as medical, electronic, food and cosmetic industries, textile industry, agricultural applications and many other areas [1]. The main aspect of current nanotechnology research is the development of a reliable green process for the synthesis of metal NPs.

Biosynthesis of NPs using bacteria, fungi, yeast, algae, and plant extracts has more advantages over chemical methods as it is an environmentally benign process, cost-effective, and has the ability of large-scale production over chemical methods [2]. The physical and chemical methods are being provided in synthesis by using high amounts of energy and toxic chemicals, while biological source synthesis methods are cheaper and the process is simpler and easier. It also makes these methods more advantageous, because they do not contain toxic chemicals during the synthesis phase [1, 3].

Extracts of different plant parts (roots, stems, leaves, fruits, fruit peels, and seeds) are used to produce nanoparticles for many minerals, the most important of which are silver, gold and oxides of some minerals such as zinc oxide (ZnO), copper oxide (CuO), and ferric oxide (Fe₃O₄), in addition to other metals oxides [4]. Among nanomaterials, Ag NPs are getting high attention. Plant-mediated silver nanoparticle synthesis has various benefits; it is of very low cost and can be achieved under ambient temperature; the process is comparatively fast in comparison with bacteria. Silver NPs have been extensively used in the packaging of food, preservation, cosmetics, and medicine [5]. Fig (*Ficus carica* L.) has a wide range of medicinal and nutritional values [6]. Its fruit, root and leaves are used in the native system of medicine in different disorders [7], and

the clinical studies have shown that fig-leaves' extract have anti-tumor, hypolipidemic, antioxidant, antibacterial, hypoglycaemic, and other functions. Because fig leaves contain a large number of flavonoids, they have a variety of pharmacological activities [6].

Thus, from the above perspective, the aim of this study is to synthesize Ag NPs with figs (*Ficus carica L.*) leaf extract in an inexpensive and simple way and to characterize this nanoparticle at different concentrations of Ag⁺ ion.

2. MATERIALS AND METHODS

The study was conducted in the laboratories of Syrian Private University and Atomic Energy Commission of Syria, Syria.

Figs (*Ficus carica L.*) leaves used in the study was obtained from Tishreen park, Damascus city, Syria in June 2022.

2.1. Preparation of Plant

Fresh leaves of figs plants were picked and cleared with tap water, then, rinsed with distilled water several times and dried with absorbent paper for 15 days in the shade. Finally, the dried leaves were grinded by electric grinder to a fine powder that was used for the extraction.

2.2. Preparation of Figs (*Ficus Carica L.*) Leaves Extract

Extraction was done using method described by Corciova *et al.* in 2022 with some modification. The dried and powder leaf (twenty grams) of figs were mixed with 400 mL of distilled water for one hour at 25°C, then, heated to 60°C for one hour with continuous stirring by a magnetic stirrer. The extract aqueous plant solution was left to stand for 24 h at 4°C, then, filtered by using Whatman No. 1 filter paper. The filtered was kept at 4°C for synthesis [8].

2.3. Preparation Silver Nitrate (AgNO₃) Solution

The mother solution was prepared from silver nitrate 1 M, by dissolving 33.974 g of it in 200 ml of deionized water. Then, several diluted solutions of it were prepared in 100 ml and different concentrations 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1 M by taking the following volumes of the main solution 5, 10, 15, 50, 100 ml and complete the volume with deionized water to 100 ml. The containers were kept away from light to prevent oxidation of the silver ions.

2.4. Synthesis and Characterization of Ag NPs

10 ml extract was mixed with 90 ml of each concentration from silver nitrate; the addition of extract to silver nitrate was conducted slowly at 25°C for 4 hours with continuous stirring by a magnetic stirrer. The colour change was monitored (colours to yellow brownish) that indicates the formation of Ag NPs depending on the time [9]. After that, the pH of solution adjusted to 7 [8]. The solutions were left for 24 h, then, filtered with Whattman No. 1 filter paper. The precipitates were transferred to the oven, where it was dried at 60°C for 8 h. The nanoparticles were removed, after, weighed and transferred to a closed container and kept for further analysis [10]. The characterization of silver nanoparticles was carried out as follows according to the methods described by Baran *et al.* earlier in 2018 [11]. The surface structure was visualized by SEM (TESCAN, Czech Republic) at an accelerating voltage of 30 kV, and elemental analysis measurement was done using EDX (EDAX, USA) at an accelerating voltage of 20 kV [11].

3. STATISTICAL ANALYSIS

The data was subjected to one way-ANOVA IBM SPSS software package for Windows (Version 20, SPSS Inc., Chicago, IL); the statistical significance was evaluated at $P \leq 0.05$. The results were presented as mean \pm standard deviation based on three replications.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Metals like Ag have a very strong surface plasmon resonance, which is vital in the synthesis of nanoparticles [5]. Plants (fig leaves) containing specific bioactive compounds are able to reduce the metallic salt used as precursor in silver nanoparticles synthesis. Some molecules found in the chemical structure of plants, flavones, ketones, aminoacids, phenolics, aldehydes or vitamins have the role of reducing the silver ions. The silver source is chosen as silver nitrate (AgNO_3), since it is the most suitable precursor for Ag NPs. Using a reducing agent, the silver ions become free, while they are reduced to atoms. The atoms will be transformed further into clusters by a nucleation reaction. The stabilizing agent is present from the nucleation step until the end of the process. It assures that colloidal silver particles synthesized will not agglomerate, and a nanosize will be maintained [12].

Phytochemicals are reducing agents, which act in the reduction of Ag ions during the process of green synthesis. These reagents

involve the transformation of precursors in metallic silver (Ag^0), which will induce the formation of clusters by glomeration. The clusters are further grouped to form colloidal silver nanoparticles [13]. To be maintained and performed the reaction in the best conditions, stabilizing agents must also be present. They have the role of stabilizing the nanoparticles' suspension, while nanoparticles are formed and avoiding a possible agglomeration of particles. The mechanism of such reactions is depicted in Fig. 1 [12].

The formation of the Ag NPs was marked by an onset of colour changes upon mixing the reactants. The colour changed from a bright green to brown after 5 min and, then, to dark brown after 30 min with varying degrees of colour depending on the concentration of silver nitrate used. The change in the colour of the Ag NPs solution can be linked with the excitation process of the surface plasmon vibration within the biologically synthesized Ag NPs as evident from the previously published literature. This optical property of the synthesized Ag NPs is usually sensitive to concentration, shape, size, and the agglomeration state of the synthesized nanoparticles [5]. The result showed that the masses of the product nanoparticles were increased with increase in concentration of silver nitrate as shown Table.

The first step of characterization study after the synthesis of NPs is the crystal structure and its chemical composition. The analytical tools of scanning electron microscopy (SEM) were used to analyse the size and morphology of the Ag NPs, while energy dispersive x-ray diffractometer (EDX) was used to determine the elemental composition.

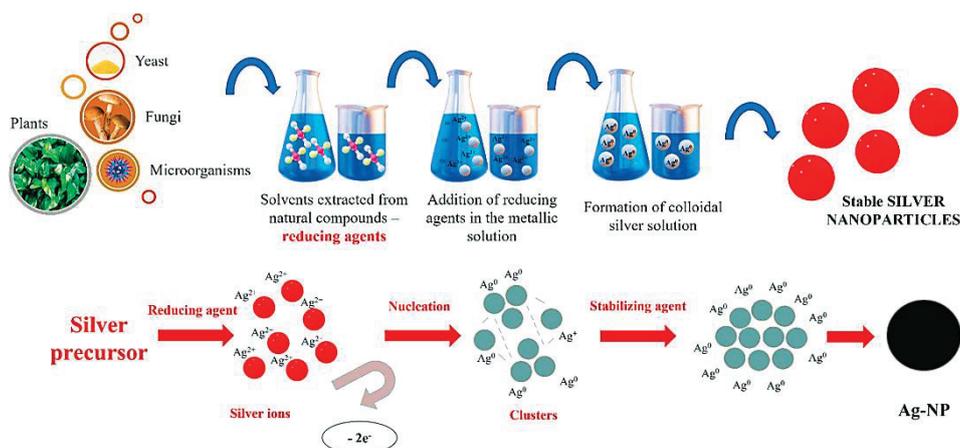
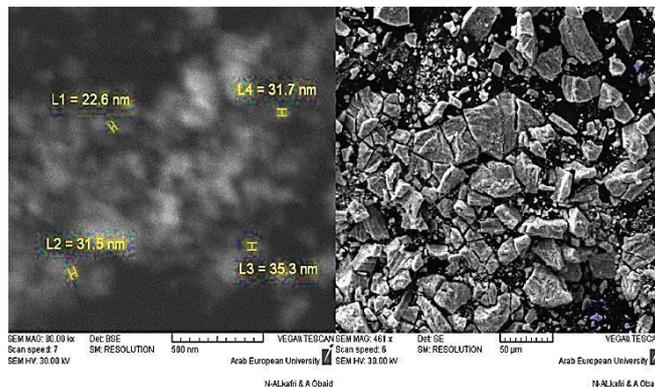
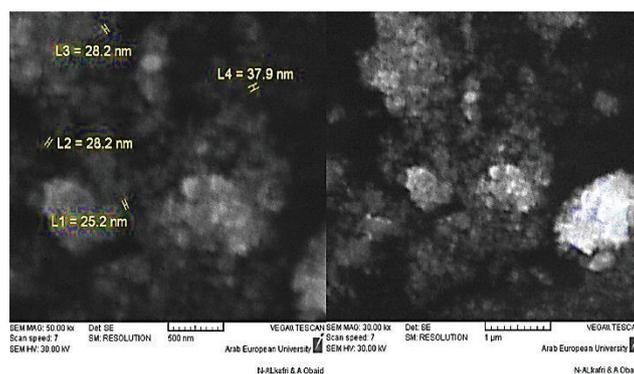


Fig. 1. Mechanism of chemical reduction of a silver precursor in Ag NPs formation [12].

TABLE. The change of the mass of the Ag NPs with the change of the used silver nitrate concentration.

Con. AgNO ₃ , M	0.05	0.1	0.3	0.5	1
Mass of Ag NPs, g	0.034±0.065	0.07±0.124	0.597±0.091	1.11±0.137	2.649±0.122

Note: *—values are mean ± standard deviation; **—different letters within the column indicate significant differences between the concentrations at every plant ($P \leq 0.05$).

**Fig. 2.** SEM micrograph of the Ag NPs at 0.05 M AgNO₃.**Fig. 3.** SEM micrograph of the Ag NPs at 0.1 M AgNO₃.

When the SEM analysis data were examined, it was found that Ag NPs were crystalline in nature (of cubical shapes) at all concentration of silver nitrate. SEM analysis result was based on nanometre-scale imaging (Figs. 2–6). In other studies, it has been reported that Ag NPs have a spherical appearance [1, 9, 10], rod-like in shape [14]. The conditions of chemical reactions can influence on their shape and size as well [12]. Besides, the average particle size

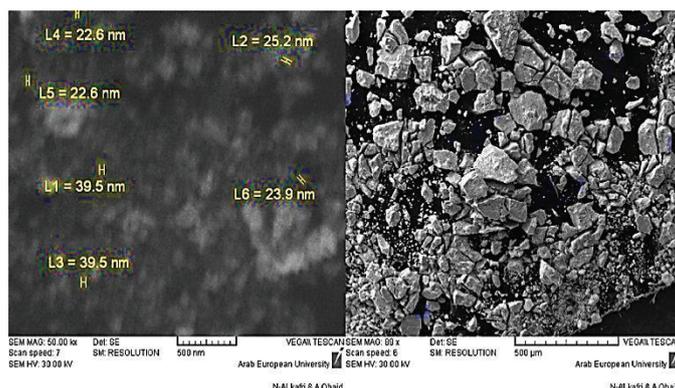


Fig. 4. SEM micrograph of the Ag NPs at 0.3 M AgNO_3 .

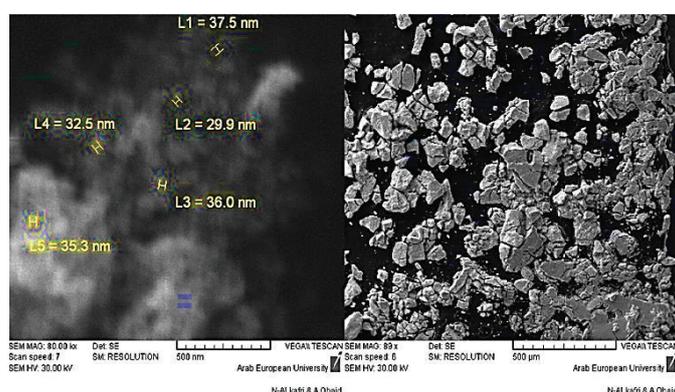


Fig. 5. SEM micrograph of the Ag NPs at 0.5 M AgNO_3 .

as calculated using the ImageJ software from the SEM image was found to be between 22.6–35.3 nm, 25.2–37.9 nm, 22.6–39.5 nm, 29.9–37.5 nm and 16.9–23.9 nm at 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 and 1 M of AgNO_3 , respectively. The research studies on silver-nanoparticle synthesis performed showed that the nanoparticles formed ranged in size from 80.11 to 157.01 nm [15], 72.656 nm [5], 17.3 nm [1].

In the EDX analysis, it was observed that the content of the element belonged largely to silver. Data analysis revealed that EDX spectra of Ag NPs mainly contained a specific and intense peak at ≈ 3 keV for Ag (79.85%, 69.80%, 95.69%, 93.27% and 95.15%) at 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 and 1 M of AgNO_3 , respectively.

In addition, it contained a peak for C and O; small quantities of P, S and Cl were observed at 0.05 and 0.1 M AgNO_3 . Consequently, the results confirmed the synthesis of Ag NPs. The presence of other elements might be related to the breakdown of capping agents

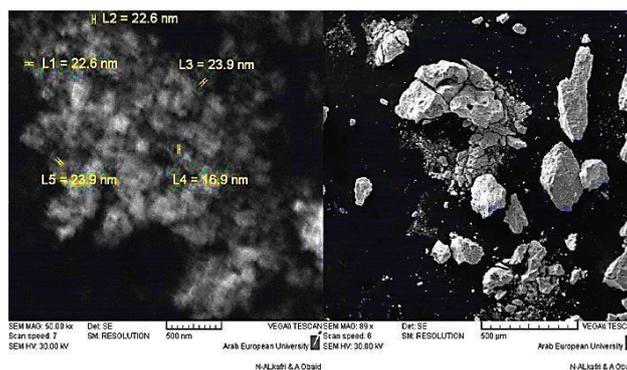


Fig. 6. SEM micrograph of the Ag NPs at 1 M AgNO_3 .

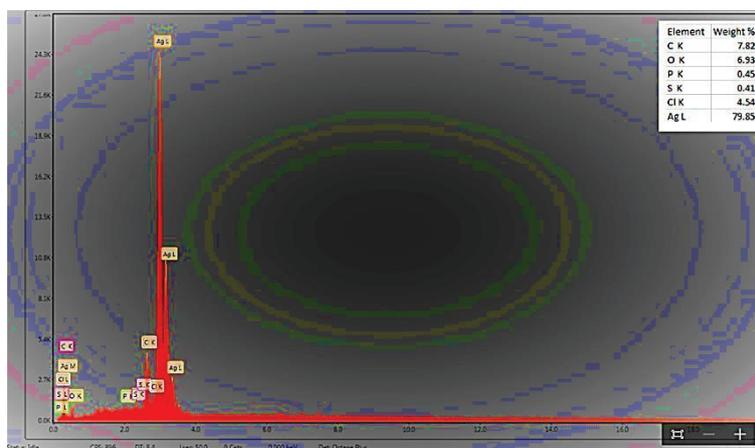


Fig. 7. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag NPs at 0.05 M AgNO_3 .

from the surface of nanoparticles [8]; the presence of carbon indicates the presence of stabilizers [9]. Other concentration did not notice impurities from the heteroelements of silver, oxygen and carbon so these results indicated that the reaction product was composed of high purity Ag nanoparticles [16], in similar studies the element composition was evaluated [1, 17]. Figures 7–11 show the EDX spectrum of nanoparticles prepared with this bioreduction method.

From the previous results, it is noted that, after the concentration of 0.3 M of silver nitrate, there was no noticeable or significant change in the average size of nanoparticles during SEM analysis, nor in the elemental composition during EDX analysis; so, this concentration was dependent on it in subsequent studies.

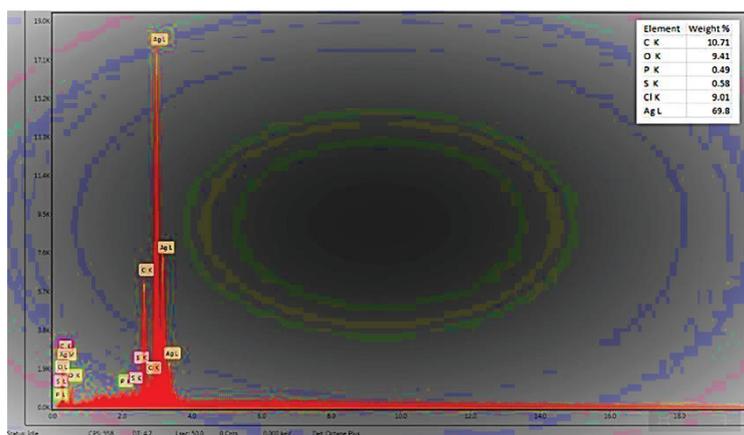


Fig. 8. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag NPs at 0.1 M AgNO_3 .

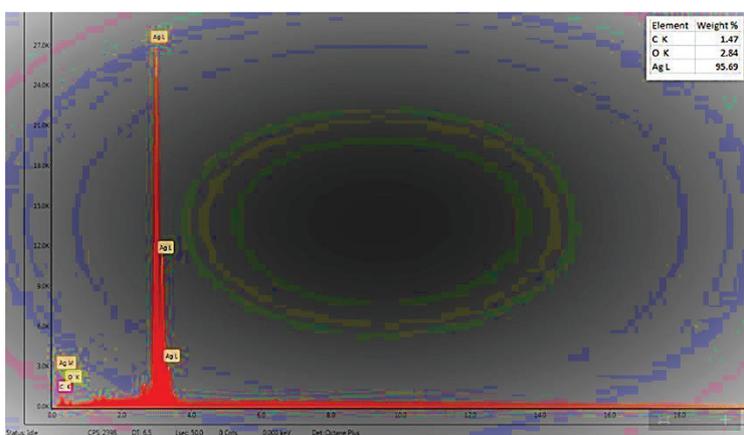


Fig. 9. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag NPs at 0.3 M AgNO_3 .

5. CONCLUSIONS

In this study, Ag NPs were synthesized by an eco-friendly and convenient method using agents—figs (*Ficus carica L.*) leaf extract. The characteristics of the obtained silver nanoparticles were studied using EDX and SEM techniques. The results confirmed the reduction of silver nitrate to silver nanoparticles with high stability and without any impurity at high concentration of silver nitrate; the presence of some C atoms suggests that some of the media components acts as a capping agent for stabilizing the nanoparticles.

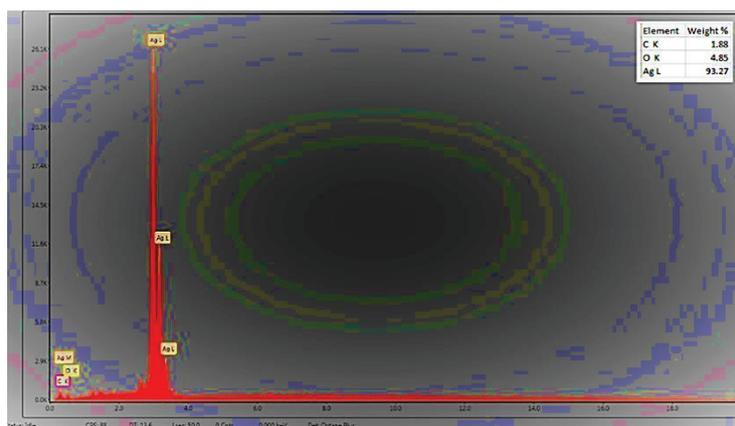


Fig. 10. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag NPs at 0.5 M AgNO_3 .

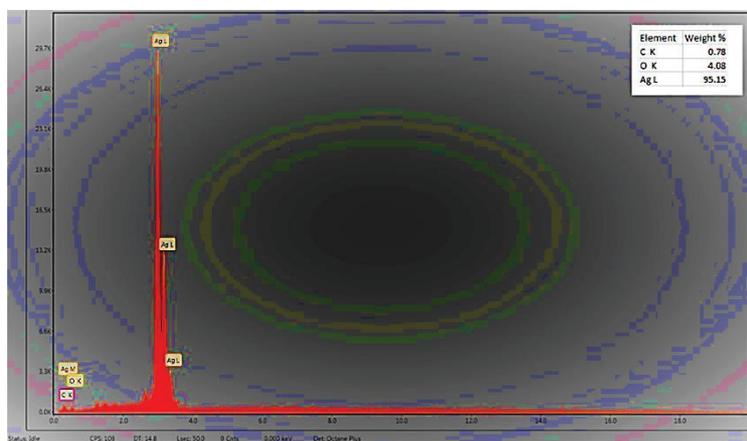


Fig. 11. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag NPs at 1 M AgNO_3 .

Comparison of experimental results showed that particle size of synthesized silver nanoparticles is ranging between 16.9–39.5 nm. In addition, it is noted that changing the concentration of the silver nitrate solution contributed to a significant change in the amount of manufactured silver nanoparticles, but it did not have a significant effect on the size of these particles. As a result, we recommend the use of Ag NPs obtained from figs leaf extract as an alternative that can be developed and used in biotechnological and medical applications due to their small size.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are thankful to the Syrian Private University and Atomic Energy Commission of Syria for providing the facility to conduct the experiments in laboratories.

REFERENCES

1. H. Acay, *Appl. Ecol. Env. Res.*, **17**, Iss. 6: 13793 (2019); http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1706_1379313802
2. V. Abdi, Z. Ghasemi, and I. Sourinejad, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **40**, Iss. 5: 1375 (2021); <https://doi.org/10.2147/IJN.S357343>
3. D. Letchumanan, S. P. Sok, S. Ibrahim, N. H. Nagoor, and N. M. Arshad, *Biomolecules*, **11**, Iss. 4: 564 (2021); <https://doi.org/10.3390/biom11040564>
4. M. T. Alloosh, *Arab Journal of Plant Protection*, **38**, Iss. 4: 267 (2020).
5. G. Das, H. S. Shin, and J. K. Patra, *International Journal of Nanomedicine*, **17**, Iss. 1: 4261 (2022); <https://doi.org/10.2147/IJN.S357343>
6. C. Li, M. Yu, S. Li, X. Yang, B. Qiao, S. Shi, Z. Chunjian, and Y. Fu, *Plants*, **10**, Iss. 11: 2532 (2021); <https://doi.org/10.3390/plants10112532>
7. Y. S. Lee and J. D. Cha, *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **38**, Iss. 4: 405 (2010).
8. A. Corciovă, C. Mircea, A. F. Burlec, A. Fifere, I. T. Moleavin, A. Sarghi, C. Tuchilus, B. Ivanescu, and I. Macovei, *Life*, **12**, Iss. 10: 1643 (2022); <https://doi.org/10.3390/life12101643>
9. C. Karthik and K. V. Radha, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **7**, Iss. 3: 1007 (2012).
10. H. D. Kyomuhimbo, I. N. Michira, F. B. Mwaura, S. Derese, U. Feleni, and E. I. Iwuoha, *SN Applied Sciences*, **681**, Iss. 1: 1 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0722-y>
11. M. F. Baran, A. Koç, and S. Uzan, *International J. on Math., Eng. and Natural Sci.*, **5**, Iss. 2: 44 (2018).
12. Alexandra Nicolae-Maranciuc, Dan Chicea, and Liana Maria Chicea, *International Journal of Molecular Sciences*, **23**, Iss. 10: 5778 (2022); <https://doi.org/10.3390/ijms23105778>
13. E. Rodríguez-Leyn, R. Iiguez-Palomares, R. E. Navarro, R. Herrera-Urbina, J. Tánori, C. Iiguez-Palomares, and A. Maldonado, *Nanoscale research Letters*, **8**, Iss. 1 (2013); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-318>
14. M. Naveed, B. Bukhari, T. Aziz, S. Zaib, M. A. Mansoor, A. A. Khan, M. Shahzad, A. S. Dabool, M. W. Alruways, A. A. Almalki, A. S. Alamri, and M. Alhomrani, *Molecules*, **27**, Iss. 13: 4226 (2022); <https://doi.org/10.3390/molecules27134226>
15. H. I. Al-Shammari and H. K. Al-Zubaidi, *Iraqi J. Agric. Res.*, **22**, Iss. 8: 78 (2017).
16. M. Forough and K. Farhadi, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **34**, Iss. 1: 281 (2010); <https://doi.org/10.3906/muh-1005-30>
17. G. M. Srirangam and K. P. Rao, *Rasayan J. Chem.*, **10**, Iss. 1: 46 (2017); <http://dx.doi.org/10.7324/RJC.2017.1011548>

PACS numbers: 33.20.Kf, 33.20.Lg, 42.50.Gy, 78.40.Me, 87.19.xj, 87.53.-j, 87.64.kv

Вплив високоенергетичного електронного опромінення фізіологічного розчину на його оптичні характеристики та цитотоксичну/цитодинамічну активність

М. А. Заболотний¹, Л. І. Асламова¹, Г. І. Довбешко², О. П. Гнатюк²,
Г. І. Соляник³, В. П. Данкевич⁴, Д. С. Леонов⁵, М. Ю. Барабаш^{5,6},
В. А. Черняк¹

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

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

³Інститут експериментальної патології, онкології і радіобіології
ім. Р. Є. Кавецького НАН України,
вул. Васильківська, 45,
03022 Київ, Україна

⁴Клініка «Оберіг»,
вул. Зоологічна, 3,
03057 Київ, Україна

⁵Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

⁶Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

У роботі досліджено процеси, що зумовлюють характеристики методу підвищення ефективності протипухлинної дії доксорубіцину без використання сторонніх нанодомішок. Метод ґрунтується на використанні опромінення високоенергетичними електронами фізіологічного розчину (ФР) перед розчиненням у ньому доксорубіцину. Енергія електронів опромінення дорівнювала 1 МеВ, а ввібрана доза (грей) знаходилася в межах 4–80 кГр. У дослідженні був використаний доксорубіцин (Sigma, США), а для визначення фармакологічних характеристик доксорубіцину застосовували лінію клітин карциноми легені Льюїс (LLC) з Інституту експериментальної патології, онкології і радіобіології

(ІЕПОР) ім. Р. Є. Кавецького НАН України. Доведено, що величина ввібраної дози впливає на спектри оптичного вбирання та флюоресценції зразків і приводить до посилення цитотоксичної/цитостатичної дії препарату, найбільш вираженої за відносно низьких концентрацій. Кількість живих клітин LLC під впливом доксорубіцину в опроміненому розчиннику за концентрацій, менших за 3 мкМ, зменшилася до 15% у порівнянні з відповідним показником за дії доксорубіцину без опромінення розчинника. Було проведено порівняльне дослідження гострої токсичності опроміненого ФР. Результати дослідження не надають переконливих даних, які б свідчили про відмінності профілів токсичності опромінених і неопромінених фізрозчинів.

The work investigates the processes determining the characteristics of the method of increasing the effectiveness of the antitumor effect of doxorubicin without the use of extraneous nanoimpurities. The method is based on the use of high-energy electron irradiation of physiological saline (PS) before dissolving doxorubicin in it. The energy of the irradiation electrons is equal to 1 MeV, and the absorbed dose (gray) is in the range of 4–80 kGy. Doxorubicin (Sigma, USA) is used in the study, and the Lewis lung carcinoma cell line (LLC) given by the R. E. Kavetsky Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology (IEPOR), National Academy of Sciences of Ukraine is used to determine the pharmacological characteristics of doxorubicin. It is proven that the amount of the absorbed dose affects the optical absorption and fluorescence spectra of the samples and leads to an increase in the cytotoxic/cytostatic effect of the drug, which is most pronounced at relatively low concentrations. The number of live LLC cells under the influence of doxorubicin in the irradiated solvent at concentrations less than 3 μM is decreased to 15% compared to the corresponding indicator under the action of doxorubicin without irradiation of the solvent. A comparative study of the acute toxicity of irradiated PS is carried out. The results of the study do not provide convincing data that would indicate differences in the toxicity profiles of irradiated and non-irradiated PSs.

Ключові слова: фізіологічний розчин, доксорубіцин, бабстони, електронне опромінення, цитотоксичність, флюоресценція, екстинкція.

Key words: physiological salt solution, doxorubicin, bubstones, electron irradiation, cytotoxicity, fluorescence, extinction.

(Отримано 19 березня 2024 р.; остаточний варіант — 7 квітня 2024 р.)

1. ВСТУП

Серед нових напрямів світового технологічного прогресу в медицині першочергової уваги заслуговують нанотехнології, використання яких актуальне під час вирішення проблем онкології, що зумовлено важливим місцем медикаментозної терапії у лікуванні онкологічних хворих [1, 2].

В той же час, призначення протипухлинних хеміопрепаратів пов'язане з низкою істотних проблем. До них відносяться неспецифічна дія та висока токсичність протипухлинних препаратів для неуражених пухлиною органів і тканин. Серйозною перешкодою на шляху лікувального ефекту під час медикаментозної терапії є резистентність злоякісних новоутворень до цитостатиків [3, 4]. Одним з найбільш перспективних новітніх шляхів модифікування протипухлинних препаратів зарекомендувала себе робота КНУ імені Тараса Шевченка [5–7]. Зазначену електронно-променеву технологію побудовано на використанні опромінення високоенергетичними (1 або 2 MeV) електронами фізіологічного розчину (ФР) перед розчиненням у ньому протипухлинних препаратів.

У протипухлинній хеміотерапії важливе значення мають антибіотики з групи антрациклінів, які мають високу ефективність під час лікування різних пухлин. Найчастіше застосовується один із препаратів цієї групи — доксорубіцин та його напівсинтетичний аналог епірубіцин. Препарат має антимиіотичну й антипроліферативну дію. Механізм дії полягає у взаємодії з ДНК, утворенні вільних радикалів і прямому впливі на мембрани клітин з придушенням синтезу нуклеїнових кислот [1].

Істотним чинником, що обмежує застосування доксорубіцину, є наявність істотних побічних ефектів його використання [1–3]. Так, поширеною реакцією кровотворних органів на інфузію доксорубіцину є дозозалежна оборотня лейкопенія та нейтропенія, а також можливий розвиток тромбоцитопенії й анемії. Реакцією серцево-судинної системи на кардіотоксичність доксорубіцину є ураження міокарда, задишка, набряк легень, периферичні набряки, гепатомегалія, асцит і плеврит. Найбільш тяжкою формою, спричиненою антрациклінами, є небезпечна для життя застійна серцева недостатність, що обмежує кумулятивну дозу препарату, а також тромбоемболічні ускладнення, включаючи емболію легеневої артерії (у ряді випадків із летальним кінцем).

Проведені дослідження [5–7] показали, що цитостатична активність доксорубіцину за використання попереднього радіаційного опромінення ФР зростає. Цей результат свідчить про можливість *in vitro* на клітинному рівні зменшити дозу розчину доксорубіцину без зменшення його терапевтичного результату. Така перспектива зумовлює актуальність вивчення закономірностей взаємозв'язку між фізичними процесами, зумовленими високоенергетичним електронним опроміненням, і індукованим ним зростанням цитостатичної активності.

Метою роботи є дослідження механізмів впливу високоенергетичного електронного опромінення ФР і розчину доксорубіцину в опроміненому ФР на його оптичні характеристики та цитотокси-

чну/цитодинамічну активність щодо пухлинних клітин для створення базових основ технології модифікування наявних протипухлинних засобів.

2. МАТЕРІЯЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження проводили з використанням ФР протипухлинного препарату доксорубіцину (Sigma, США та «Pharmacia Italia SpA», Італія). Розчинником був ФР (0,9% водний розчин NaCl) в скляних ампулах для інфузій 5 мл (ТОВ «Новофарм-Біосинтез», Україна).

Опромінення водного розчину хлориду натрію (ФР) проводили електронами з енергією у 1 МеВ на резонансному лінійному пришвидшувачі електронів «Аргус» (тривалість імпульсів — 3,3 мкс; частота імпульсів — 400 Гц) в лабораторії радіаційних технологій Інституту фізики НАН України. Середня густина струму пучка електронів становила $0,1 \text{ мкА/см}^2$, що відповідає густині потоку у $6,25 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Значення ввібраної дози I визначалися з розрахунку, що одному грею (1 Гр) відповідає флюенс у $4,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. ІЧ-спектри вбирання були зареєстровані на спектрометрі Bruker IFS-66, спектри вбирання у видимому й ультрафіолетовому (УФ) діяпазонах були зареєстровані на спектрофотометрі Shimadzu UV-260 з діяпазоном мірянь 190–900 нм. Величина дози (I) опромінення, ввібраної фізіологічним розчином, становила від 2 до 80 кГр.

Для дослідження фармакологічної активності протипухлинного препарату доксорубіцину використовували лінію клітин карциноми легені Льюїс (LLC) з Національного банку клітинних ліній та пухлинних штамів ІЕПОР ім. Р. Є. Кавецького НАН України. Клітини підтримували у поживному середовищі RPMI 1640 (Sigma, США) з додаванням 10% ЕТС (Sigma, США) 2 мкМ L-глутаміну та 40 мкг/мл гентаміцину за 37°C у вологих умовах із 5% CO_2 .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ АНАЛІЗА

Результати вбирання ФР у видимій і ближній УФ-ділянках спектру екстинкції ілюструють криві, наведені на рис. 1. Дані свідчать про відмінності в спектрах вбирання ФР, які залежать як від увібраної дози, так і від довжини хвилі. В короткохвильовій ділянці спектру величина вбирання зменшується, а в довгохвильовій — зростає. Однією з причин такої поведінки може бути зменшення розсіяння розчину зі зростанням увібраної дози опро-

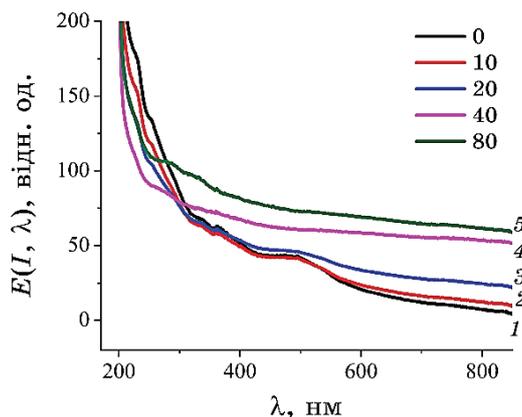


Рис. 1. Залежність спектрів екстинкції $E(I, \lambda)$ від величини ввібраної дози I . Криві одержано: 1 — без опромінення; 2 — за опромінення із $I = 10$ кГр, 3 — із 20 кГр, 4 — із 40 кГр, 5 — із 80 кГр.¹

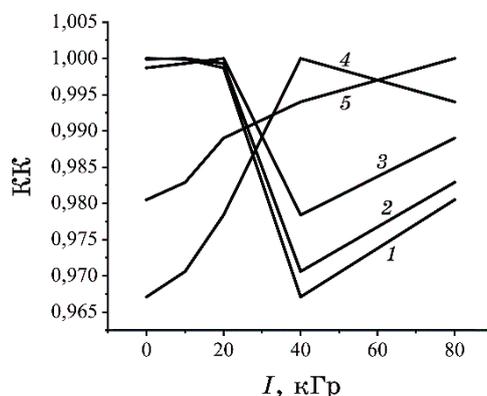


Рис. 2. Залежність КК спектрів екстинкції від величини ввібраних доз I зразками ФР: 1 ілюструє функцію $КК(0 \text{ кГр}, I)$, 2 — $КК(10 \text{ кГр}, I)$, 3 — $КК(20 \text{ кГр}, I)$, 4 — $КК(40 \text{ кГр}, I)$, 5 — $КК(80 \text{ кГр}, I)$.²

мінення. Таку поведінку також може бути пояснено в рамках моделю бабстонів [6–8] із припущенням того, що максимум функції розподілу бабстонів за розмірами під опроміненням зміщується в довгохвильову область. Наведене припущення корелює з фактом збільшення просторових розмірів бабстонів із зростанням концентрації йонів у фізіологічному розчині [6, 7].

Для визначення числової різниці між спектрами екстинкції у 200–750 нм зразків, які одержали різні дози опромінення I , ввібраного ФР, було розраховано значення коефіцієнтів кореляції ($КК(I_1, I_2)$), де I_1 та I_2 — ввібрані дози зразками, спектри яких

аналізуються) відповідних спектрів екстинкції. Одержані КК наведено на рис. 2.

Вигляд співвідношень, наведених на рис. 2, свідчить, що залежність $КК(I_1, I)$ як функція I має екстремум в околі $I \cong 40$ кГр за умови, що $10 \text{ кГр} < I_1 \leq 80 \text{ кГр}$. За невеликих значень I_1 цей екстремум є мінімумом, за великих значень I_1 — максимумом. Це може свідчити, що в околі $I \cong 40$ кГр змінюється характер процесів, які визначають структуру спектрів екстинкції.

Додаткову інформацію надає аналіз залежності різниці спектрів екстинкції опромінених і неопромінених електронами зразків ($\Delta(I, \lambda) = E(I, \lambda) - E(I_0, \lambda)$). З наведених на рис. 3 спектрів екстинкції видно, що спектри $\Delta(I, \lambda)$ ФР залежать як від величини

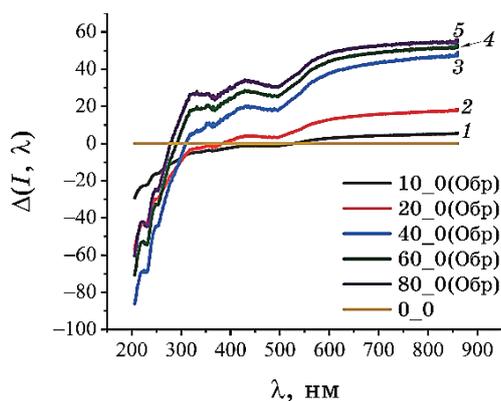


Рис. 3. Залежності різниці спектрів екстинкції криві: 1 — $\Delta(10, \lambda)$; 2 — $\Delta(20, \lambda)$; 3 — $\Delta(40, \lambda)$; 4 — $\Delta(60, \lambda)$; 5 — $\Delta(80, \lambda)$.³

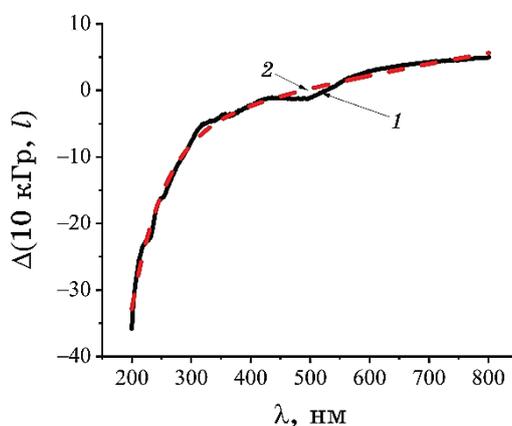


Рис. 4. Графік залежності базової лінії $\Delta(10 \text{ кГр}, \lambda)$ (крива 1) та її монотонної апроксимаційної кривої $\Psi(I_0 [\text{кГр}], \lambda)$ (крива 2).⁴

ввібраної дози, так і від довжини хвилі λ . Спектри екстинкції для $\lambda > 550$ нм монотонно спадають, що свідчить про домінування в цьому діапазоні λ процесу світлорозсіяння на відміну від діапазону $\lambda < 550$ нм, де процеси вбирання світла дають істотний внесок.

Залежність від λ інтенсивності світла, розсіяного частинками, лінійні розміри яких не більше λ , описується моделями Релея й Мі та може бути апроксимована степеневими функціями величини λ^{-1} [9].

Для подальшої аналізи $\Delta(I, \lambda)$ змінюємо базові лінії графіків рис. 4, використовуючи апроксимацію залежностей $\Delta(I, \lambda)$. Визначення базової лінії ($\Psi(I, \lambda)$ залежності $\Delta(I = 10 \text{ кГр}, \lambda)$) ілюструє рис. 4.

Результат різниці спектрів $A(10 \text{ кГр}, \lambda) = \Delta(10 \text{ кГр}, \lambda) - \Psi(I_0 \text{ кГр}, \lambda)$ наведено на рис. 5.

Аналогічним чином визначаються зміни спектрів вбирання ФР за значень I , які дорівнюють 20, 40, 60, 80 кГр, що ілюструє рис. 6.

Аналіза залежностей на рис. 6 свідчить, що напрямки зміни спектрів вбирання ФР не змінюються за фіксованого λ і не залежать від величини I ; в той же час амплітуди спектрів A зростають із збільшенням I в діапазоні 10–40 кГр, та амплітуда A не залежить від I в діапазоні 40–80 кГр, якщо $430 \text{ нм} \leq \lambda \leq 850 \text{ нм}$. До особливих властивостей $A(I, \lambda)$ відноситься те, що в діапазоні 210–365 нм амплітуда піків $A(I, \lambda)$ збільшується із збільшенням увібраної дози опромінення; в діапазоні 430–850 нм піки $A(I, \lambda)$ зростають із збільшенням I в діапазоні $I \leq 40 \text{ кГр}$; для $I > 40 \text{ кГр}$ амплітуда піків не залежить від I (в цьому діапазоні залежність спектрів вбирання від I має нелінійний характер, який зумовлює утворення рівня насичу ($I_{\text{нас}} \cong 40 \text{ кГр}$), що не реєструється в діапазоні 210–365 нм). Така поведінка зумовлює висновок, що природа переходів під час вбирання силових центрів ФР в діапазоні 210–365 нм відмінна від природи електронних переходів під час вбирання в діапазоні 430–850 нм.

Були проведені дослідження змін параметрів розчину доксорубіцину у ФР, попередньо опроміненому перед розчиненням в ньому доксорубіцину. Результати вимірів оптичної густини зразків в УФ- та видимому діапазонах ілюструє рис. 7.

Для визначення характеристик спектрів екстинкції використовували апроксимації їх у вигляді лінійної комбінації розподілів, що ілюструє рис. 8.

Координати максимумів Гауссових розподілів, які входять до апроксимації ними функції $E(I, \lambda)$, наведено в табл. 1.

Дані рисунку 7 і таблиці 1 інформують, що під дією радіаційного опромінення реалізуються як гіпсохромні, так і батохромні

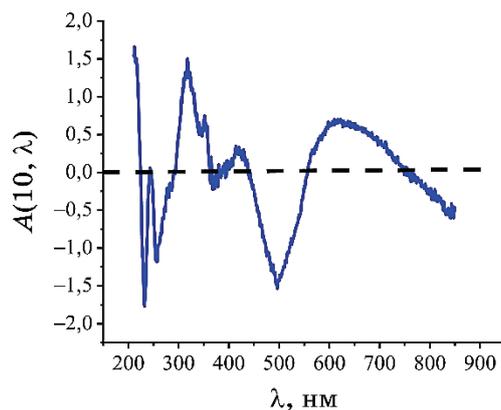


Рис. 5. Різниця спектрів $A(I, \lambda)$ ФР для $I = 0$ кГр і 10 кГр після врахування нової базової лінії.⁵

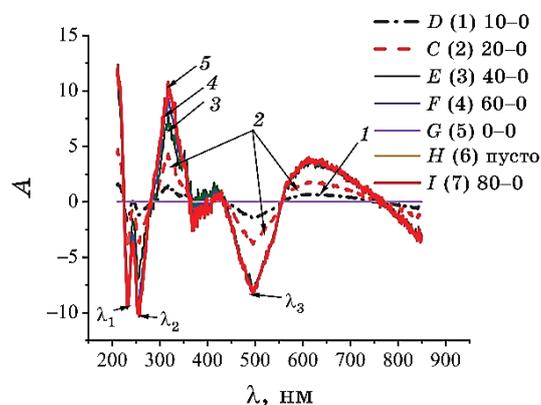


Рис. 6. Зміна різниці спектрів поглинання ФР; криві для I [кГр]: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80 відносно спектру неопроміненого зразка.⁶

смуги спектрів УФ- і видимого діяпазонів. Ще однією особливістю впливу радіаційного опромінення є нелінійна залежність величини зсуву від величини ввібраної дози I , що може свідчити про багатофункціональну природу центрів вбирання зразків.

Для дослідження особливостей релаксаційних процесів у доксорубіцині, розчиненому в опроміненому ФР, були також визначені спектри поглинання через 18 днів після радіаційного опромінення, яких представлено на рис. 9.

Положення максимумів Гауссових розподілів, лінійна комбінація яких апроксимує спектри екстинкції розчинів доксорубіцину, наведено в табл. 2.

Одержані результати були використані для порівняння оптич-

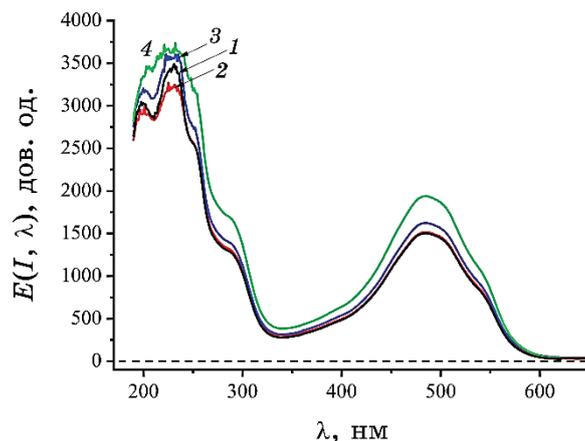


Рис. 7. УФ-спектри вбирання розчинів доксорубіцину в ФР, поглинута доза за яким дорівнювала $I = 0$ (крива 1), 10 (2), 40 (3), 80 (4) кГр, виміряні в день опромінення.⁷

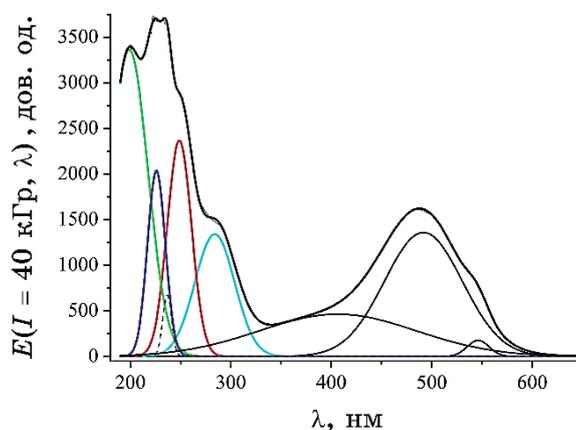


Рис. 8. Апроксимація спектру вбирання розчину доксорубіцину в опроміненому ФР ($I = 40$ кГр) за використання лінійної комбінації Гауссових розподілів.⁸

них спектрів вбирання розчину доксорубіцину в опроміненому ФР для $I = 10, 40, 80$ кГр, знятих одразу та через 18 днів після опромінення розчинника, що ілюструє рис. 10 і рис. 11.

Порівняння спектрів на рис. 7 і 9 свідчить, що координати максимумів Гауссових розподілів, що входять до апроксимаційних виразів спектрів вбирання в УФ- та видимій ділянках спектру, змінюються не більше, ніж на 0,5%, із зміною I в діапазоні 0–80 кГр. Отже, істотно (до 50%) величина відношення амплітуд

ТАБЛИЦЯ 1. Координати максимумів Гауссових розподілів, лінійна комбінація яких є апроксимацією спектрів вбирання, одержаних в день радіаційного опромінення розчинника в УФ- і видимому діапазонах.⁹

$I = 0$ кГр: λ , нм	$I = 10$ кГр: λ , нм	$I = 40$ кГр: λ , нм	$I = 80$ кГр: λ , нм
193,30	191,98	192,07	192,50
228,78	229,07	225,87	227,2
256,00	255,81	254,19	255,24
281,90	284,23	283,91	286,09
394,25	406,39	406,36	401,87
487,20	488,76	491,59	489,76
531,06	533,67	530,25	529,81
546,87	546,35	546,09	545,23

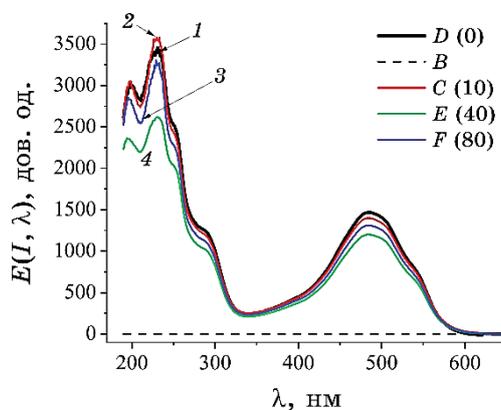


Рис. 9. Спектри екстинкції розчину доксорубіцину у ФР для $I = 0$ (1), 10 (2), 40 (3), 80 (4) кГр.¹⁰

відповідних Гауссових розподілів залежить від величини I .

Вплив радіаційного опромінення на спектри вбирання розчину доксорубіцину в ІЧ-діапазоні ілюструє рис. 12, де наведено спектральні залежності вбирання розчину доксорубіцину в неопроміненому й опроміненому ФР за різних величин увібраних доз високоенергетичного електронного опромінення.

Графіки на рис. 12 свідчать, що ІЧ-спектри вбирання розчину істотно змінюються через опромінення ФР, що вказує на перебудову структури центрів вбирання.

Були проведені дослідження часу релаксації цитотоксичної/цитостатичної активності ФР після радіаційного опромінення електронами. Встановлено, що за 1 місяць до проведення культуральних досліджень активність понижувалася на 86%. Через 4 місяці після опромінення ФР його цитотоксичність зменшувалася.

ТАБЛИЦЯ 2. Положення максимумів Гауссових розподілів.¹¹

$I = 0$ кГр: λ , нм	$I = 10$ кГр: λ , нм	$I = 40$ кГр: λ , нм	$I = 80$ кГр: λ , нм
193,29	192,82	194,82	192,43
228,79	228,90	228,31	227,64
256,01	255,46	256,00	255,36
281,94	281,19	283,41	280,83
394,25	402,57	401,36	403,83
487,20	489,82	489,59	488,46
531,06	531,67	530,75	530,81
546,87	546,88	546,92	545,79

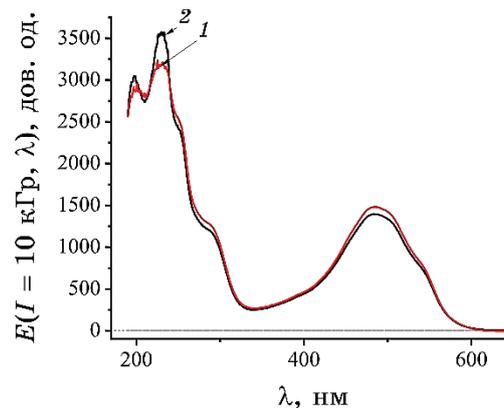


Рис. 10. Порівняння оптичних спектрів вбирання зразка суміші доксорубіцину в ФР із $I = 10$ кГр, знятих одразу (крива 1) і через 18 днів (2) після опромінення.¹²

лась, однак залишалася достатньо високою, зумовлюючи зменшення кількості живих клітин LLC на 27%. Доза, ввібрана зразком, складала 40 кГр. Механізм дії опроміненого ФР на клітини LLC не було визначено. Звертає увагу те, що такий же результат дії доксорубіцину на клітини LLC.

Біомедична частина досліджень проводилася згідно зі стандартизованою методикою [10]. Були проведені спеціальні дослідження щодо визначення впливу попереднього опромінення ФР на протипухлинні властивості розчиненого в ньому доксорубіцину. Експерименти проводились *in vitro* за використання лінії злоякісних клітин карциноми легені Льюїс (LLC). В якості показника фармакологічної активності використовували цитотоксичну/цитостатичну дію водних розчинів протипухлинних препаратів (з опроміненням і без нього) по відношенню до клітин LLC в

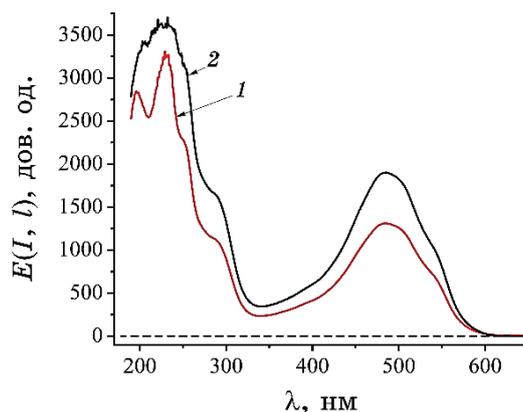


Рис. 11. Порівняння оптичних спектрів вбирання зразка суміші доксорубіцину в ФР (40 кГр), зареєстрованих одразу (крива 1) і через 18 днів (2) після опромінення.¹³

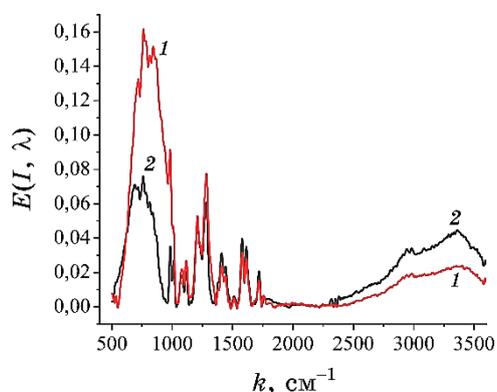


Рис. 12. Залежність вбирання розчину доксорубіцину від хвильового числа (k) в ІЧ-діапазоні: крива 1 — $I = 0$ кГр, крива 2 — $I = 80$ кГр.¹⁴

дослідах *in vitro*. Для цього пухлинні клітини висаджували в лунки 96-лункової планшети в 0,1 мл поживного середовища ($2 \cdot 10^5$ клітин/мл) та інкубували впродовж ночі. Після того до клітин додавали препарати в 0,1 мл свіжого середовища в широкому діапазоні концентрацій, які прогресивно зменшувалися. У контрольні лунки додавали свіже середовище у такому ж об'ємі без тест-агента. Кількість живих клітин у лунках через добу інкубації визначали за допомогою МТТ-тесту [10]. Результати досліджень впливу опромінення ФР на цитотоксичну/цитостатичну дію доксорубіцину ілюструють залежності на рис. 14.

На рисунку 14 продемонстровано, що інкубація клітин LLC

протягом 24 годин за присутності доксорубіцину, розчиненого у неопромінену фізіологічну розчині, приводить до концентраційнозалежного зменшення кількості живих клітин (крива 1). Це зумовлено або інгібуванням проліферації пухлинних клітин (цитостатична дія) та/або загибеллю їх (цитотоксична дія), індукованою протипухлинним препаратом. Водночас, доксорубіцин, розчинений у опромінену фізіологічну розчині, приводить до посилення цитотоксичної/цитостатичної дії, яка найбільше проявляється за низьких концентрацій (крива 2). Кількість живих клітин LLC за концентрацій, менших за 3 мкМ, зменшується в середньому на 20% ($p < 0.05$) порівняно з дією доксорубіцину, розчиненого в неопромінену фізіологічну розчині.

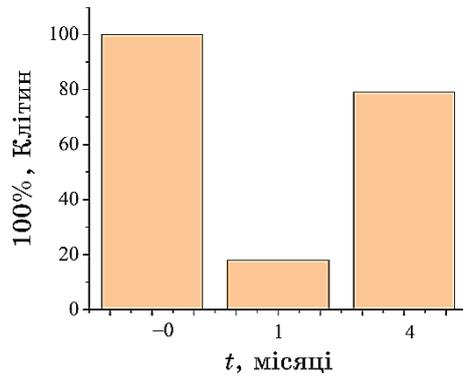


Рис. 13. Вплив опромінення ФР на виживаність клітин карциноми легені Льюїс (LLC).¹⁵

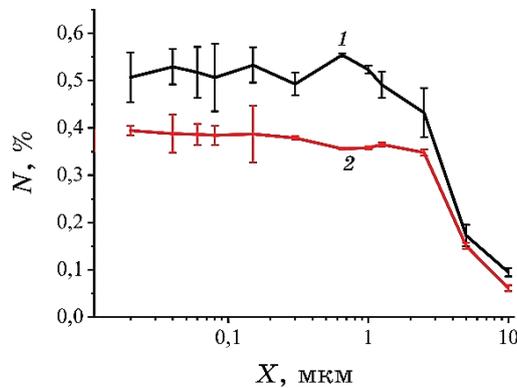


Рис. 14. Кількість (частка N) живих клітин LLC (у відсотках від відповідного показника в контрольних лунках) після 24-годинної інкубації з доксорубіцином (за різних концентрацій X), розчиненим у неопромінену (1) та опромінену (2) ФР.¹⁶

Слід зазначити низьку варіабельність показників виживаності клітин після інкубації з доксорубіцином у опромінену фізіологічному розчині в порівнянні з відповідними показниками з використанням неопроміненого розчинника.

Таким чином, одержані результати підтверджують здатність високоенергетичного електронного опромінення розчинника підвищувати фармакологічну активність протипухлинних препаратів у діапазоні низьких концентрацій.

Додаткову інформацію було одержано в результаті проведеного ТОВ «ЮРІЯ-ФАРМ» дослідження «Порівняльне дослідження гострої токсичності препаратів хлориду натрію при одноразовому парентеральному введенні мишам» (рік виконання — 2023, номер дослідження — №01082023). В результаті проведених досліджень було зроблено 8 висновків. Останній з них стверджує, що «Результати проведеного дослідження не надають переконливих даних, які б свідчили про відмінності профілів токсичності досліджуваних препаратів. Зважаючи на високий рівень структурної подібності досліджуваних речовин з метою виявлення відмінностей їх впливу рекомендовано застосування більш чутливих методів дослідження. Зокрема, дослідження цитотоксичності на культурах клітин різного органного походження.».

Теоретичний модель опроміненого ФР і дипольний характер взаємодії бабстонів. Як відомо [11, 12], опромінення ФР високоенергетичними електронами стимулює утворення бабстонів — довготривалих повітряних пухирців, оточених подвійним електричним шаром, який виникає завдяки адгезії аніонів (Cl^-) на межі поділу вода–повітря. Утворення надлишкових бабстонів у ФР зумовлює утворення кластерів бабстонів, ініційоване силовими полями, утвореними подвійними електричними шарами бабстонів. Такі процеси й зумовлені ними зміни у ФР і можуть бути причиною модифікування оптичних спектрів фізіологічного розчину. Динаміка бабстонів, їх коагуляція й утворення кластерів в істотній мірі визначається структурою їхніх локальних подвійних електричних полів, які, в свою чергу, залежать від радіолізи в ФР і концентрації та рухливості зарядів, що входять до складу електричного оточення бабстонів. Таким чином, такі утворення скупчень досліджено не в достатній мірі. Це зумовлено обмеженою інформацією про поляризаційні та деформаційно-силові характеристики окремих бабстонів та їхніх кластерів.

Звичайно, розподіл електричного потенціалу $\varphi(r)$ в околі окремого сферично-симетричного бабстона визначається за допомогою використання рівняння Пуассона–Больцманна [13, 14] та інформації про розподіл протийонів із густиною $\rho(r)$ навколо внутрішньої позитивно зарядженої поверхні межі повітря–рідина; тут r — віддалі від центру бабстона.

Рівняння для $\varphi(r)$ в околі бабстона й умови рівності нулю її заряду разом з прилеглим до нього шаром однозарядних протийонів з концентрацією n_0 має вигляд

$$Q_0 + 4\pi \int_{R_0}^{\infty} \rho(r)r^2 dr = 0, \quad (1)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{2en_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \sinh(\gamma\varphi(r)). \quad (2)$$

Тут R_0 — радіус повітряного пухирця бабстона, ε_0 — електрична стала, ε — діелектрична проникність середовища, T — температура середовища, k_B — Больцманнова стала, $\gamma = e/(k_B T)$. За малих значень електричної енергії $\left(\frac{e\varphi(r)}{k_B T} \ll 1 \right)$ з (2) випливає:

$$\varphi(r) = \frac{Q_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left(1 + \frac{R_0}{R_D} \right)} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r - R_0}{R_D} \right), \quad (3)$$

де $R_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 n_0}}$ — Дебаїв радіус екранувального шару бабстона.

З виразу (3) видно, що напруженість електричного поля для $r \gg R_D$ спадає за експоненціальним законом. Таким чином, пондеромоторна сила між бабстонами є швидкоспадною, і тому її внесок є істотним лише на віддальх порядку R_D . Пондеромоторна сила між однойменно зарядженими бабстонами за реалізації поляризаційних процесів може зумовлювати взаємне притягання бабстонів [15]. Зближенню бабстонів на малих віддальх (r) заважає розклинювальна взаємодія, що виникає зі зближенням бабстонів на віддаль, коли починається перекривання дифузійних шарів протийонів або приповерхневих шарів розчинника, що забезпечує стійку стабілізацію бабстонових систем. На віддальх $r = L < R_D$ між центрами взаємодійних бабстонів енергія розклинювальної взаємодії визначається співвідношенням:

$$E_R = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{R_D} \varphi_D^2 \exp\left(-\frac{L}{R_D} \right) - \frac{A_r}{12L}, \quad (4)$$

де φ_D — потенціал дифузійного шару, A_r — Гамакєрова константа.

Із зближенням взаємодійних бабстонів за рахунок поляризаційних ефектів і деформаційних процесів відбувається поява у бабстонів дипольних моментів, параметри яких зумовлюють коагуляційні

процеси.

Енергія взаємодії двох частинок W з дипольними моментами \mathbf{P}_1 і \mathbf{P}_2 , взаємне розташування яких задається вектором $\mathbf{l} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ із довжиною l , визначається співвідношенням

$$W(\theta_1, \theta_2, l) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P_1 P_2}{l^3} [3 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) - \cos(\theta_1 - \theta_2)]. \quad (5)$$

Тут θ_i — кут між векторами \mathbf{P}_i і \mathbf{l} .

Використовуючи співвідношення (5) знаходимо силу притягання між диполями. Ця сила має два максимуми: $F_1 = \frac{3P_1 P_2}{2\pi\epsilon_0 l^3}$ для

$$\theta_1 = \theta_2 = 0 \text{ і } F_2 = F_1/2 \text{ для } \theta_1 = \frac{\pi}{2}, \theta_2 = -\frac{\pi}{2}.$$

Одержані вирази характеризують особливості взаємодії диполів і зумовлюють властивості процесів формування бабстонових кластерів, що впливає на значення їхньої фрактальної розмірності [16].

4. ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив опромінення електронами з енергією у 1 МеВ на спектри екстинкції ФР в УФ- і видимому діяпазонах; визначено залежність коефіцієнта кореляції від увібраної дози I . Встановлено, що для $I < 40$ кГр величина коефіцієнта кореляції істотно залежить від увібраної дози I , а для $I > 40$ кГр величина коефіцієнта кореляції спектрів екстинкції майже не змінюється.
2. Встановлено, що радіаційно-зумовлені зміни властивостей екстинкції та цитостатичної активності опроміненого ФР за величини увібраної дози у 4–80 кГр тривають 2–4 місяці в залежності від величини I . Доведено, що природа переходів під час вбирання силовими центрами ФР в діяпазоні 210–365 нм відмінна від природи переходів під час вбирання в діяпазоні 430–850 нм.
3. Доведено, що екстремуми спектру поглинання ФР у видимій і ближній УФ-ділянках спектрів не змінюють свого положення за опромінення високоенергетичними (1 МеВ) електронами за увібраної дози з інтервалу $4 \text{ кГр} \leq I \leq 80 \text{ кГр}$. Досліджено залежність флюоресценції опроміненого ФР для $4 \text{ кГр} \leq I \leq 80 \text{ кГр}$. Визначення природи центрів вбирання світла та флюоресценції ФР, які утворюються під дією високоенергетичного електронного опромінення, потребує додаткових досліджень.
4. Досліджено ефект модифікування фармакологічної активності доксорубіцину з використанням попереднього опромінення ФР електронами з енергією у 1 МеВ і дозою увібраного опромінення

в межах 10–80 кГр; запропоновано пояснення ефекту в рамках моделю бабстонів.

5. На замовлення ТОВ «ЮРІЯ-ФАРМ» було проведено наукову роботу «Порівняльне дослідження гострої токсичності препаратів хлориду натрію при одноразовому парентеральному введенні мишам» (рік виконання — 2023, номер дослідження — №01082023). В результаті проведених досліджень було зроблено 8 висновків. Останній з них стверджує, що «Результати проведеного дослідження не надають переконливих даних, які б свідчили про відмінності профілів токсичності досліджуваних препаратів. Зважаючи на високий рівень структурної подібності досліджуваних речовин з метою виявлення відмінностей їх впливу рекомендовано застосування більш чутливих методів дослідження. Зокрема, це стосується дослідження цитотоксичності на культурах клітин різного органного походження.».

ПОДЯКА

Автори статті висловлюють свою щирю подяку співробітникам ТОВ «ЮРІЯ-ФАРМ» та особливо доктору медичних наук, професору президенту ТОВ «ЮРІЯ-ФАРМ» пану Миколі Гуменюку за підтримку та надання можливості проведення наукових досліджень нових методів збільшення цитостатичних активностей протипухлинних препаратів без використання нанодомішок.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Mateusz Kciuk, Adrianna Gielecińska, Somdutt Mujwar, Damian Kolat, Żaneta Kałuźnińska-Kolat, Ismail Celik, and Renata Kontek, *Cells*, **12**, No. 4: 659 (2023); doi:10.3390/cells12040659PMCID:PMC9954613PMID:36831326
2. Saad N. Mohammad, Yeon Su Choi, Jee Young Chung, Edward Cedrone, Barry W. Neun, Marina A. Dobrovolskaia, Xiaojing Yang, Wei Guo, Yap Ching Chew, Juwan Kim, Seunggul Baek, Ik Soo Kim, David A. Fruman, and Young Jik Kwon, *Journal of Controlled Release*, **354**: 91 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.12.048>
3. Da-Yong Lu, Ting-Ren Lu, Bin Xu, Jin-Yu Che, Ying Shen, Nagendra Sastry Yarla, *Current Pharmacogenomics and Personalized Medicine*, **16**, No. 2: 156; DOI: 10.2174/1875692116666180821095434
4. Peter Keating, Alberto Cambrosio, Nicole C. Nelson, Andrei Mogoutov, and Jean-Philippe Cointet, *Front. Pharmacol.*, **4**: 58 (2013); <https://doi.org/10.3389/fphar.2013.00058>
5. M. A. Zabolotnyy, M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko, G. I. Solyanyk, Yu. I. Prylutskyi, M. A. Drapikovskiy, M. O. Kuzmenko, N. A. Poluyan, and V. A. Kiyashko, *Method of Modification of Water-Soluble Antitumor Drugs by Means of Radiation Irradiation* (Patent for invention (UA) No. 116 227; Registered on February 26, 2018).

6. L. Aslamova, M. Zabolotnyy, G. Dovbeshko, G. Solyanik, O. Gnatyuk, and M. Tsapko, *Proceedings of International Conference 'Medical Physics 2023' (9–11 November, 2023, Kaunas, Lithuania)*.
7. M. A. Zabolotnyy, L. I. Aslamova, G. I. Dovbeshko, O. P. Gnatyuk, V. B. Neimash, V. Yu. Povarchuk, V. E. Orel, D. L. Kolesnyk, L. M. Kirkilevska, and G. I. Solyanyk, *Nuclear Physics and Atomic Energy*, **23**, No. 2: 131 (2022).
8. Joseph M. Grogan, Nicholas M. Schneider, Frances M. Ross, and Haim H. Bau, *Nano Lett.*, **14**, No. 1: 359 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl404169a>
9. W. Hergert and T. Wriedt, *The Mie Theory* (Berlin: Springer-Verlag: 2012); [doi:10.1007/978-3-642-28738-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-28738-1)
10. О. М. Караман, Н. І. Федосова, І. М. Воейкова, Г. В. Діденко, В. В. Сарнацька, Л. О. Юшко, О. М. Пясковська, Г. П. Потебня, В. Г. Ніколаєв, Г. І. Соляник, *Онкологія*, **18**, №4: 262 (2016); О. М. Karaman, N. I. Fedosova, I. M. Voieikova, H. V. Didenko, V. V. Sarnatska, L. O. Yushko, O. M. Piaskovska, H. P. Potebnia, V. H. Nikolaiev, and H. I. Solianyk, *Onkolohiia [Oncology]*, **18**, No. 4: 262 (2016) (in Ukrainian).
11. Joseph M. Grogan, Nicholas M. Schneider, Frances M. Ross, and Haim H. Bau, *Nano Lett.*, **14**, No. 1: 359 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl404169a>
12. Anastasios W. Foudas, Ramonna I. Kosheleva, Evangelos P. Favvas, Margaritis Kostoglou, Athanasios C. Mitropoulos, and George Z. Kyzas, *Chemical Engineering Research and Design*, **189**: 64 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.11.013>
13. F. Fogalari, A. Brigo, and H. Molinari, *J. Mol. Recognit*, **15**: 377 (2002); <https://doi.org/10.1002/jmr.577>
14. Minmin Zhang, R. James, and T. Seddon, *Langmuir*, **32**, No. 43: 11280 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02419>
15. Ya. Goroshchenko, A. V. Nesterov, and V. A. Nesterov, *Nuclear Physics and Atomic Energy*, **21**: 013 (2020); <https://doi.org/10.15407/jnpae2020.01.013>
16. J. M. Tenti, S. N. Hernández Guianca, and I. M. Irurzun, *Physical Review E*, **103**: 012138 (2021); <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.103.012138>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrs'ka Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine

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

³R. E. Kavetsky Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology, N.A.S. of Ukraine,
45, Vasyli'kivs'ka, 45,
UA-03022, Kyiv, Ukraine

⁴Clinic 'Oberig',
3, Zoologichna Str.,
UA-03057, Kyiv, Ukraine

⁵Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

⁶National Technical University of Ukraine 'Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Beresteys'kyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Dependence of extinction spectra $E(I, \lambda)$ on the amount of absorbed dose I . Curves

obtained: 1—without irradiation; 2—with irradiation at $I = 10$ kGy, 3—at 20 kGy, 4—at 40 kGy, 5—at 80 kGy.

² Fig. 2. Dependence of correlation coefficients (CC) for extinction spectra on the amount of absorbed doses I by samples of the physiological salt solution: 1 illustrates the function of CC(0 kGy, I), 2—CC(10 kGy, I), 3—CC(20 kGy, I), 4—CC(40 kGy, I), 5—CC(80 kGy, I).

³ Fig. 3. Dependences of the difference of the spectra of the extinction curve: 1— $\Delta(10, \lambda)$; 2— $\Delta(20, \lambda)$; 3— $\Delta(40, \lambda)$; 4— $\Delta(60, \lambda)$; 5— $\Delta(80, \lambda)$.

⁴ Fig. 4. Graph of the dependence of the baseline $\Delta(10 \text{ kGy}, \lambda)$ (curve 1) and its monotone approximation curve $\Psi(I_0 [\text{kGy}], \lambda)$ (curve 2).

⁵ Fig. 5. Difference of spectra $A(I, \lambda)$ for the physiological salt solution at $I = 0$ kGy and 10 kGy after taking into account the new baseline.

⁶ Fig. 6. Change in the difference of the absorption spectra for the physiological salt solution; curves at I [kGy]: 1—10, 2—20, 3—40, 4—60, 5—80 relative to the spectrum of the unirradiated sample.

⁷ Fig. 7. UV absorption spectra of doxorubicin solutions within the physiological salt solution, the absorbed dose of which was equal to I [kGy] = 0 (curve 1), 10 (2), 40 (3), 80 (4), measured on the day of irradiation.

⁸ Fig. 8. Approximation of the absorption spectrum of doxorubicin solution within the irradiated physiological salt solution ($I = 40$ kGy) using a linear combination of Gaussian distributions.

⁹ TABLE 1. Co-ordinates of the maxima of the Gaussian distributions, the linear combination of which approximates the absorption spectra obtained on the day of radiation exposure of the solvent in the UV and visible range.

¹⁰ Fig. 9. Extinction spectra of doxorubicin solution within the physiological salt solution at I [kGy] = 0 (1), 10 (2), 40 (3), 80 (4).

¹¹ TABLE 2. Positions of maxima of Gaussian distributions.

¹² Fig. 10. Comparison of the optical absorption spectra of a sample of the doxorubicin mixture within the physiological salt solution with $I = 10$ kGy taken immediately (curve 1) and after 18 days (2) after irradiation.

¹³ Fig. 11. Comparison of the optical absorption spectra of a sample of the doxorubicin mixture within the physiological salt solution (40 kGy) recorded immediately (curve 1) and after 18 days (2) after irradiation.

¹⁴ Fig. 12. Dependence of the absorption of doxorubicin solution on the wave number (k) in the IR range: curve 1 ($I = 0$ kGy), curve 2 ($I = 80$ kGy).

¹⁵ Fig. 13. Effect of irradiation of the physiological salt solution on the survival of Lewis lung carcinoma (LLC) cells.

¹⁶ Fig. 14. Number (fraction N) of live LLC cells (as a percentage of the corresponding indicator in control wells) after 24-hour incubation with doxorubicin (at various concentrations of X) dissolved in the unirradiated (1) and irradiated (2) physiological salt solution.

PACS numbers: 81.16.Be, 87.18.-h, 87.19.X-, 87.64.Ee, 87.64.kj, 87.64.km, 87.85.Rs

Synthesis and Characterization of the New Imidazole-Derivative Salts' Nanoparticles and Studying of Its Biological Activity

Mohammad Darwish Orabi¹, Warda Khalil², Khaled Alzobar³,
and Jomaa Merza⁴

¹*Department of Chemistry,
Albaath University,
Homs, Syria*

²*Faculty of Pharmacy,
Al-Andalus University for Medical Sciences,
Al-Andalus, Syria*

³*Department of Chemistry,
Faculty of Sciences,
Al-Furat University,
Der Alzoor, Syria*

⁴*School of Pharmacy,
Newcastle University,
Newcastle upon Tyne,
NE1 7RU Tyne and Wear, United Kingdom*

Heterocyclic compounds have great importance in the medical and industrial fields. Imidazole compounds and salts are the most widespread and effective of these compounds. Therefore, in this research, we prepare a number of mono- and di-substituted derivatives of imidazole and its salts. The prepared compounds are characterized using ¹H-NMR, ¹³C-NMR, SEM, and IR techniques. In addition, the biological activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria is studied for the prepared compounds. As revealed, the prepared salts are more biologically effective.

Гетероциклічні сполуки мають велике значення в медичній і промислово-дослідній сферах. Імідазолні сполуки та солі є найбільш поширеними й ефективними з цих сполук. Тому в даному дослідженні ми готуємо ряд моно- і ди-заміщених похідних імідазолу та його солей. Одержані сполуки характеризуються методами ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, СЕМ, ІЧ-спектроскопії. Крім того, для приготованих сполук вивчається біологічна активність щодо бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*. Як з'ясувалося, приготовані солі більш біологічно ефективні.

Key words: imidazole derivatives, heterocyclic compounds, imidazole salts, pharmacological applications, biological activity.

Ключові слова: похідні імідазолу, гетероциклічні сполуки, солі імідазолу, фармакологічні застосування, біологічна активність.

(Received 30 July, 2023; in revised form, 12 September, 2023)

1. INTRODUCTION

Imidazole is a five-membered heterocyclic compound containing two nitrogen atoms in the 1,3 positions, which is widely used as a building block for the synthesis of a variety of biologically active compounds. Alkylation of imidazole at the N-1 or N-2 position with alkyl halides or sulfonate esters can introduce lipophilic substituents into the imidazole ring, which can modify the physicochemical and biological properties of the resulting compounds. Overall, imidazole is an important and versatile compound with a wide range of applications in various fields of science and technology [1–4].

Alkylated derivatives of imidazole [5] have been extensively studied for their biological activities, including antifungal [6–8], anti-diabetic [9], antiparasitic, antibacterial [10–13], antioxidant [14], antituberculosis [15], anti-inflammatory [16–18], antitumor [19–21], antimalarial, anticancer [22–24], antihypertensive, antidepressant, anxiolytic. The nature and position of the alkyl substituent can significantly affect the biological activity of the imidazole derivatives. For example, the introduction of bulky alkyl groups, such as tert-butyl or isopropyl, at the N-1 position of imidazole can enhance the antifungal activity of the compounds, while adding the longer alkyl chains, such as octyl or dodecyl, at the same position can improve the antibacterial activity.

In addition to their biological activities, alkylated imidazoles have also been used as ligands in coordination chemistry and as catalysts in organic reactions. For example, 1-methylimidazole is a common ligand in metal-organic frameworks [25], while 2-alkylimidazoles have been used as phase transfer catalysts and as catalysts in the synthesis of organic compounds. Methylimidazole has a wide range of applications in various fields. It is used as a building block in organic synthesis. It has also been shown to exhibit biological activities. For example, methylimidazole derivatives have been synthesized and evaluated as potential antifungal agents against various fungal pathogens, including *Candida albicans* and *Aspergillus fumigatus*. Methylimidazole derivatives have also been evaluated for their antitumor activity against various cancer cell lines.

Octylimidazole has been shown to exhibit antimicrobial, antifungal, and antibiofilm activities. For example, octylimidazole derivatives have been synthesized and evaluated as potential antibacterial agents against various gram-positive and gram-negative bacteria, including *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, and *Pseudomonas aeruginosa*. Octylimidazole derivatives have also been evaluated for their antifungal activity against *Candida albicans* and *Aspergillus fumigatus*. Overall, octylimidazole is a versatile compound with diverse biological and chemical properties, and it continues to be an active area of research in medicinal chemistry and organic synthesis.

Isopropylimidazole is used as a building block in organic synthesis and as a ligand in coordination chemistry. It has been shown to exhibit antifungal, antibacterial, and antitumor activities. For example, isopropylimidazole derivatives have been synthesized and evaluated as potential antifungal agents against various fungal pathogens, including *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, and *Aspergillus fumigatus*. Isopropylimidazole derivatives have also been evaluated for their antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria.

Overall, isopropylimidazole is a versatile compound with diverse biological and chemical properties, and it continues to be an active area of research in medicinal chemistry and organic synthesis.

In addition to its biological activities, imidazole derivatives have been used as ligands in coordination chemistry and as a catalyst in organic reactions, including the aldol condensation, Michael addition, and Mannich reaction.

Overall, alkylated derivatives of imidazole are a versatile class of compounds with diverse biological and chemical properties, and they continue to be an active area of research in medicinal chemistry, materials science, and organic synthesis.

Imidazole derivatives such as clotrimazole, miconazole, and ketoconazole are used to treat fungal infections of the skin, nails, and mucous membranes.

Clotrimazole 1-[(2-chlorophenyl) (diphenyl)methyl]-1H-imidazole [26] (Fig. 1) is an antifungal used to treat a variety of fungal infections. It belongs to the class of drugs known as imidazole antifungals and works by inhibiting the growth of the fungus, and used to treat infections of the skin. It is also used to treat yeast infections of the mouth (oral thrush) and the vagina (vaginal candidiasis) [27].

Azelastine [28], levocetirizine [29], and desloratadine [30] (Fig. 2) are examples of imidazole derivatives used to treat allergic conditions such as hay fever, hives, and allergic rhinitis.

Imidazole derivatives such as etodolac and ketorolac [31] are non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) used to treat pain and inflammation associated with arthritis, menstrual cramps, and oth-

er conditions.

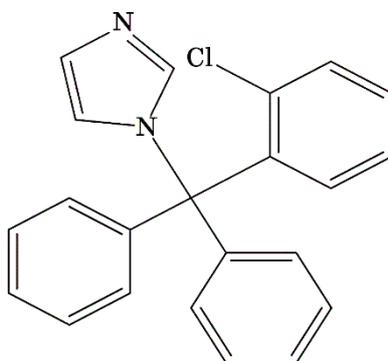


Fig. 1. Chemical structure of clotrimazole [26].

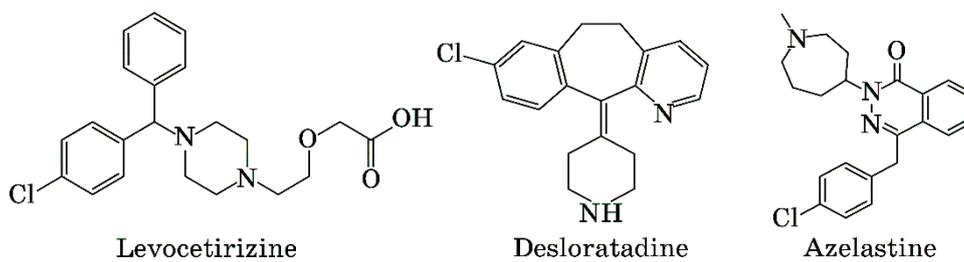


Fig. 2. Chemical structure of azelastine, levocetirizine, and desloratadine.

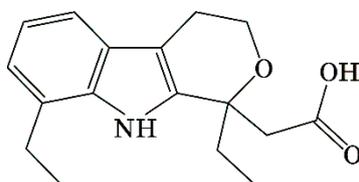


Fig. 3. Chemical structure of etodolac.

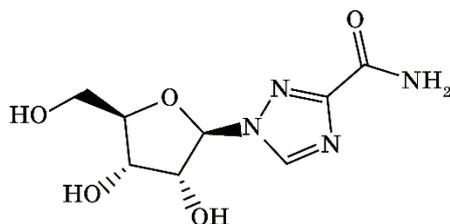


Fig. 4. Chemical structure of ribavirin.

Etodolac (Fig. 3) is a nonsteroidal anti-inflammatory drug (NSAID) used to treat pain and inflammation associated with arthritis, menstrual cramps, and other conditions. It works by reducing the levels of prostaglandins, which are chemicals responsible for pain and inflammation [32], and is available in various forms, including tablets and capsules. The medication is usually taken orally, with or without food, as directed by your healthcare provider. Etodolac is generally well tolerated, but some people may experience side effects such as stomach upset, nausea, vomiting, diarrhoea, headache, dizziness, and drowsiness. Serious side effects such as stomach bleeding, liver damage and allergic reactions are rare but can occur. If you experience symptoms like severe stomach pain, dark urine, yellowing of the skin or eyes, or difficulty breathing, seek immediate medical attention.

Ribavirin (Fig. 4) is an antiviral used to treat a variety of viral infections. It is a synthetic nucleoside analogue that acts by inhibiting the replication of viral genetic material, is commonly used to treat hepatitis C, a viral infection that can cause liver disease, and respiratory syncytial virus (RSV), a common viral infection that can cause respiratory illness in infants, young children, and elderly adults.

In other hands, imidazolium-salt (which is the focus of our attention) and ionic liquids have shown wide-ranging applications in medicinal chemistry due to their unique properties such as ionic nature, solubility, and lipid affinity [33, 34].

In other usage, imidazolium salts are used to extract metal ions from aqueous solutions and metal nanoparticles coating, offering antimicrobial action and creating oriented liquid crystals [35, 36]. In bioactive applications, imidazole is used as imidazolium hydrogels, antiarrhythmics, and antimetastatic agents. Imidazolium salts have potential activity of antimicrobial [37].

This research aims to prepare several new imidazole compounds and some imidazolium salts and study their biological activity.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Apparatus

NMR spectra were recorded on a Bruker instrument (400 MHz) spectrometer. Chemical shifts were reported in (δ) [ppm] relative to tetramethylsilane (TMS).

Data were reported as follows: chemical shift, multiplicity, coupling constant [Hz], integration, and assignment. FTIR spectra (ν [cm^{-1}]) were recorded on a JASCO Spectrum (FTIR 4100) spectrometer using KBr pellets.

2.2. Materials and General Procedure

The imidazole, 1,3-dibromopropane, 1,4-dibromobutane, 1,3-bis(chloromethyl)benzene were procured from Aldrich chemical company. Potassium carbonate, magnesium sulphate, THF, and petroleum ether were purchased from Fisher scientific. All reactions were carried out under argon atmosphere.

Reagents and solvents used without further purification. The reaction and purity of the synthesized compounds were monitored by TLC using aluminium plates precoated with silica gel with F254 nm manufactured by Merck Company.

2.3. Synthesis of Imidazolium Salts

Figure 5 provides the reaction sequences used in the synthesis of imidazole derivatives and their salts.

2.3.1. Synthesis of 1-(3-Bromopropyl)-1H-Imidazole (A1)

In a clean three-necked round bottom flask 100 mL equipped with a magnetic stir bar under argon gas flowing and reflux condenser, imidazole (0.1 g (1.5 mmol)) and 15 mL of dry THF were gradually added into the flask and stirred for 1 h at 65°C. 1,3-dibromopropane (0.303 g (1.5 mmol)) dissolved in 10 mL THF was added into the flask, after 10 min of stirring (0.02 g, 0.2 mmol) of K₂CO₃ was added to the flask. The resulting mixture was stirred for 24 h at 65°C temperature. After 24 h, the mixture was filtrated. The resulting solution was then transferred into 125 mL separator funnel and extracted with (ethanol-ethylacetate). After drying, the

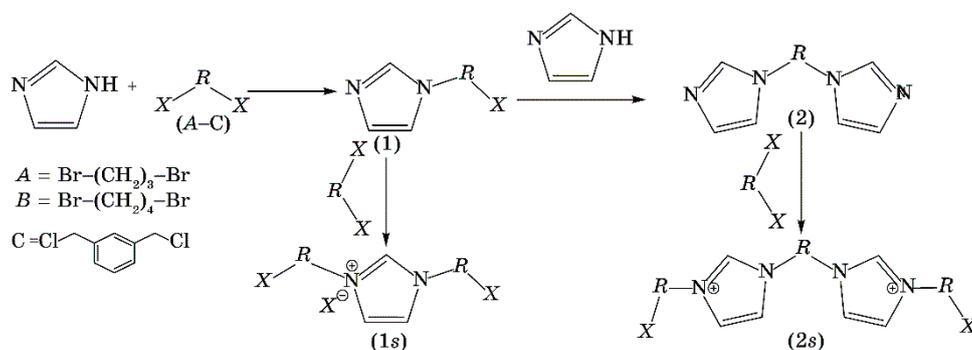


Fig. 5. General reaction scheme for synthesizing imidazole derivatives and their salts.

product was extracted three times with the diethyl ether and the diethyl ether extracted layers were combined and dried overnight using anhydrous magnesium sulphate. The mixture was filtered and the filtrate was collected. The filtrate was concentrated by rotary evaporation to obtain a white precipitate product. The yield of the product was found to be 76.6%.

Like the same procedure for producing (A1), we used 1,4-dibromobutane (0.323 g (1.5 mmol)) to produce 1-(4-bromobutyl)-1H-imidazole (B1) with 69.4% yield, 1,3-bis(chloromethyl)benzene (0.262 g (1.5 mmol)) to produce 1-(3-(chloromethyl)benzyl)-1H-imidazole (C1) with 61.7% yield.

2.3.2. Synthesis of 1,3-Bis(3-Bromopropyl)-1H-Imidazol-3-Ium Bromide (A1S)

As the previous reaction conditions, in a clean three-necked round bottom flask 100 mL equipped with a magnetic stir bar under argon gas flowing and reflux condenser, 1-(3-bromopropyl)-1H-imidazole (A1) (0.283 g (1.5 mmol)) and 20 mL of dry THF were gradually added into the flask and stirred for 1 h at 65°C. 1,3-dibromopropane (0.303 g (1.5 mmol)) dissolved in 10 mL THF was added into the flask. The resulting mixture was stirred for 6 h at 65°C temperature. After 6 h, a yellowish precipitate appeared. The yield of the product was found to be 57%.

The same procedure for producing (A1S) has been repeated, we used (B1) (0.304 g (1.5 mmol)) and 1,4-dibromobutane (B) (0.323 g (1.5 mmol)) to produce 1,3-bis(4-bromobutyl)-1H-imidazol-3-ium Bromide (B1S) with 59.8% yield, and 1-(3-(chloromethyl)benzyl)-1H-imidazole (0.31 g (1.5 mmol)) (C1) and 1,3-bis(chloromethyl)benzene (0.262 g (1.5 mmol)) to produce 1,3-bis(3-(chloromethyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium chloride (C1S) with 55.3% yield.

2.3.3. Synthesis of 1,3-DI(1H-Imidazol-1-Yl) Propane (A2):

In a clean three-necked round bottom flask 100 mL equipped with a magnetic stir bar under argon gas flowing and reflux condenser, imidazole (0.1 g (1.5 mmol)) and 15 mL of dry THF were gradually added into the flask and stirred for 1 h at 65°C 1-(3-bromopropyl)-1H-imidazole (A1) (0.283 g (1.5 mmol)) dissolved in 15 mL THF was added into the flask, after 10 min of stirring (0.02 gr, 0.2 mmol) of K_2CO_3 was added to the flask. The resulting mixture was stirred for 24 h at 65°C temperature. After 24 h, the mixture was filtrated. The resulting solution was then transferred into 125 mL separator

funnel and extracted with (ethanol-ethylacetate). After drying, the product was extracted three times with the diethyl ether and the diethyl ether extracted layers were combined and dried overnight using anhydrous magnesium sulphate. The mixture was filtered and the filtrate was collected. The filtrate was concentrated by rotary evaporation to obtain a yellowish precipitate product. The yield of the product was found to be 85.4%.

For producing 1,4-di(1H-imidazol-1-yl)butane (*B2*), we used 1-(4-bromobutyl)-1H-imidazole (*B1*) (0.304 g (1.5 mmol)) with imidazole (0.1 g (1.5 mmol)), the product yield was 73.1%, and imidazole (0.1 g (1.5 mmol)) with 1-(3-(chloromethyl) benzyl)-1H-imidazole (*C1*) (0.31 g (1.5 mmol)) to produce 1,3-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl) benzene (*C2*) with 64.8% yield.

2.3.4. Synthesis of 1,3-Bis(3-Bromopropyl)-1H-Imidazol-3-Ium Bromide (*A2S*)

As the previous reaction conditions, in a clean three-necked round bottom flask 100 mL equipped with a magnetic stir bar under argon gas flowing and reflux condenser, 1,3-di(1H-imidazol-1-yl)propane (*A2*) (0.264 g (1.5 mmol)) and 20 mL of dry THF were gradually added into the flask and stirred for 1 h at 65°C. 1,3-dibromopropane (0.606 gr (3 mmol)) dissolved in 20 mL THF was added into the flask. The resulting mixture was stirred for 6 h at 65°C temperature. After 6 h, a yellowish precipitate formed with 51.2% yield.

The last procedure has been repeated to produce 1,1'-(butane-1,4-diyl)bis(3-(4-bromobutyl)-1H-imidazol-3-ium)bromide (*B2S*) with yield 53.4% by reacting (0.285 g (1.5 mmol)) of (*B2*) with (0.647 g (3 mmol)) of (*B*), and reacting (0.357 g (1.5mmol)) with (0.525 g (3 mmol)) of (*C*) for producing phenylenebis (methylene))bis(3-(3-(chloromethyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium)chloride (*C2S*) with yield 49.6%.

All the products were characterized by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and SEM.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The compounds entitled (1 and 2) were prepared through the alkylation reaction between alkyl halides and imidazole (Fig. 1), these compounds were characterized using IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR, where the IR spectra showed the disappearance of the absorption band at 3125 cm⁻¹ belongs to N-H bond of the imidazole, which confirmed the reaction between the imidazole and the alkyl halide

has occurred.

$^1\text{H-NMR}$ spectroscopy confirmed this result through the disappearance of the protonic signal at (1.602 ppm) of the imidazole proton (N–H), and the appearance of new protonic signals corresponding to the used alkyl halides compounds, in addition to the clear shifts in the protonic signals of the imidazole ring.

The C-NMR spectrum showed the emergence of three carbon signals that characterize the imidazole ring, in addition to the emergence of new carbon signals indicating the binding of the alkyl compound to the imidazole ring.

The prepared imidazolium salts, labelled with the symbol (S), were prepared by adding alkyl halides to the alkyl imidazole compounds prepared in a previous step. These compounds have been characterized using the same techniques mentioned previously. We did not obtain, through IR spectra, distinct bands confirming the occurrence of the reaction (absorption bands have been shifted in general); the structure of the compounds was proven through the H-, C-NMR techniques, whose results were consistent with the structure of the prepared compounds in terms of the number of signals, their shifts, and their integrations.

Table 1 shows the physical properties and yields of prepared compounds.

TABLE 1. The yield and physical statuses of produced compounds.

Entry	IUPAC name	State of precipitate	Yield, %
A1	1-(3-bromopropyl)-1H-imidazole	white	76.6
A1S	1,3-bis(3-bromopropyl)-1H-imidazol-3-ium bromide	yellowish	57
A2	1,3-di(1H-imidazol-1-yl)propane	yellowish	85.4
A2S	1,1'-(propane-1,3-diyl)bis(3-(3-bromopropyl)-1H-imidazol-3-ium)bromide	yellowish	51.2
B1	1-(4-bromobutyl)-1H-imidazole	yellowish	69.4
B1S	1,3-bis(4-bromobutyl)-1H-imidazol-3-ium	brownish	59.8
B2	1,4-di(1H-imidazol-1-yl)butane	yellowish	73.1
B2S	1,1'-(butane-1,4-diyl)bis(3-(4-bromobutyl)-1H-imidazol-3-ium)	brownish	53.4
C1	1-(3-(chloromethyl)benzyl)-1H-imidazole	yellowish	61.7
C1S	1,3-bis(3-(chloromethyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium	yellowish	55.3
C2	1,3-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene	yellowish	64.8
C2S	phenylenebis(methylene)bis(3-(3-(chloromethyl)benzyl)-1H-imidazol-3-ium)	yellowish	49.6

3.1. Characterization

(A1): (76.6%) was obtained as a white precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (*m*, 2H), 3.42 (*t*, $J = 3.6$ Hz, 2H), 4.07 (*t*, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.96 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 1H), 7.26 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 1H), 7.67(*t*, $J = 3.2$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 30.52, 33.24, 47.11, 118.87, 129.57, and 137.65 ppm.

(A1S): (57%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (*m*, 2H), 2.59 (*m*, 2H), 3.41 (*t*, $J = 3.6$ Hz, 2H), 3.58 (*t*, $J = 4.4$ Hz, 2H), 4.14 (*t*, $J = 3.6$ Hz, 2H), 4.67 (*t*, $J = 4$ Hz, 2H), 7.47 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 7.82 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 10.25 (*t*, $J = 1.2$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 30.39, 30.67, 32.94, 33.42, 48.59, 49.06, 121.83, 126.34, and 138.22 ppm.

(A2): (85.4%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.13 (*m*, 2H), 4.01 (*t*, $J = 4.8$ Hz, 4H), 6.96 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 7.26 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 7.67 (*t*, $J = 1.2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 30.81, 45.55, 118.89, 129.57, and 137.72 ppm.

(A2S): (51.2%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.18 (*m*, 2H), 2.06 (*m*, 2H), 2.6 (*m*, 4H), 3.58 (*t*, $J = 4.4$ Hz, 4H), 4.05 (*t*, $J = 4.8$ Hz, 4H), 4.67 (*t*, $J = 4$ Hz, 4H), 7.47 (*dd*, $J_1 = 1.6$ Hz, $J_2 = 4.4$ Hz, 2H), 7.82 (*dd*, $J_1 = 2$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 2H), 10.26 (*t*, $J = 2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 30.44, 30.67, 32.94, 47.05, 49.06, 121.82, 126.35, and 138.16 ppm.

(B1): (69.4%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.83 (*m*, 2H), 1.89 (*m*, 2H), 3.57 (*t*, $J = 3.2$ Hz, 2H), 3.98 (*t*, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.96 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 7.26 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 1H), 7.67 (*t*, $J = 3.2$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 29.32, 29.81, 30.77, 48.77, 118.84, 129.56, and 137.69 ppm.

(B1S): (59.8%) was obtained as a brownish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.84 (*m*, 2H), 1.89 (*m*, 2H), 2.01 (*m*, 2H), 2.23 (*m*, 2H), 3.48 (*t*, $J = 2$ Hz, 2H), 3.56 (*t*, $J = 2.8$ Hz, 2H), 4.095 (*t*, $J = 4.8$ Hz, 2H), 4.34 (*t*, $J = 4.4$ Hz, 2H), 7.47 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1 H), 7.82 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 10.25 (*t*, $J = 1.2$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 29.12, 29.40, 30.34, 30.78, 30.81, 33.06, 49.45, 49.46, 121.85, 126.33, and 138.34 ppm.

(B2): (73.1%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.76 (*m*, 4H), 3.98 (*t*, $J = 4.8$ Hz, 4H), 6.96 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 7.26 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 7.67 (*t*, $J = 1.2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ

27.72, 48.44, 118.84, 129.56, and 137.71 ppm.

(B2S): (53.4%) was obtained as a brownish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 1.77 (*m*, 4H), 2.01 (*m*, 4H), 2.23 (*m*, 4H), 3.48 (*t*, $J = 4$ Hz, 4H), 4.34 (*t*, $J = 4.4$ Hz, 4H), 7.47 (*dd*, $J_1 = 1.6$ Hz, $J_2 = 4.4$ Hz, 2H), 7.82 (*dd*, $J_1 = 2$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 2H), 10.25 (*t*, $J = 2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 27.60, 29.40, 30.33, 33.06, 49.35, 49.45, 121.85, 126.33, and 138.1 ppm.

(C1): (61.7%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 4.61 (*s*, 2H), 5.3 (*s*, 2H), 6.91 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 7.17–7.31 (*m*, 5H), 7.784 (*t*, $J = 3.2$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 46.01, 49.80, 119.84, 126.81, 127.66, 128.11, 129.12, 129.12, 137.22, and 137.76 ppm.

(C1S): (55.3%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.61 (*s*, 4H), 5.28 (*s*, 2H), 5.787 (*s*, 2H), 7.18–7.4 (*m*, 8H), 7.79 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 7.83 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 9.95 (*t*, $J = 1.2$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 46.26, 51.83, 51.96, 123.31, 124.17, 126.1, 127.04, 127.16, 127.66, 128.3, 128.46, 128.81, 129.07, 136.56, 136.88, 137.11, 137.94, and 138.9 ppm.

(C2): (64.8%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.3 (*s*, 4H), 6.91 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 6.96 (*m*, 1H), 7.1–7.35 (*m*, 5H), 7.78 (*t*, $J = 1.2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 49.59, 119.84, 126.02, 127.54, 129.12, 129.37, 137.76, and 138.4 ppm.

(C2S): (49.6%) was obtained as a yellowish precipitate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.61 (*s*, 4H), 5.28 (*s*, 4H), 5.78 (*s*, 4H), 6.95 (*m*, 1H), 7.1–7.41 (*m*, 11H), 7.79 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 7.83 (*dd*, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H), 9.96 (*t*, $J = 1.2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 46.26, 51.83, 52.13, 123.31, 124.28, 126.09, 127.16, 128.32, 128.46, 128.81, 129.43, 136.56, 137.03, 137.11, and 137.94 ppm.

3.2. SEM of Nanoparticles

The morphology of nanoparticles is studied by means of the scanning electron microscopy images.

The image gives information about the size and shape of the particles and their surface morphology.

Figure 6 shows a scanning electron microscopy (SEM) image of the imidazolium salts.

The particles appear to be heterogeneous in shape, irregular in size, their size ranges between 40 to 180 nm, and their average size is 70 nm.

They have a rough surface that appears to be composed of a cluster of tiny (18 nm)-sized particles.

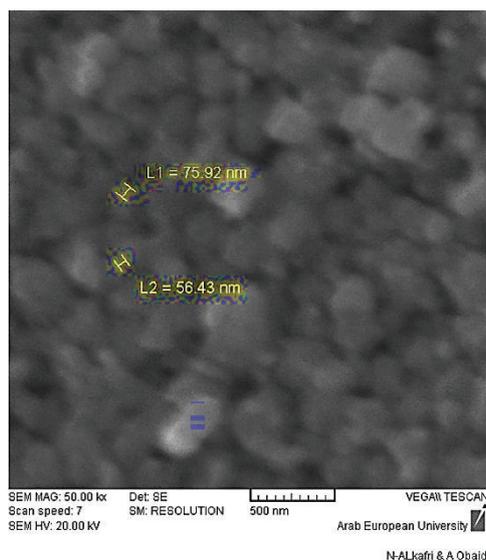


Fig. 6. SEM images of (A1S).

3.2. Antibacterial Activity Study

The antibacterial efficacy of the prepared compounds was tested against *Escherichia coli*, and *Staphylococcus aureus* bacteria comparing with gentamicin (as a reference). Two different concentrations (50 and 1000 mg/ml) of the compounds and gentamicin have been selected for antibacterial assay. In our research, we chose to study *E. coli* and *S. aureus* bacteria, because of their wide spread in society so they affect in the daily life of humans, as *Escherichia* is a common bacterium found in the intestines of humans and warm-blooded animals. It is often used as an indicator for faecal contamination in water and soil [38].

Pathogenic strains of *E. coli* are often transmitted through contaminated food or water [39], and can be particularly dangerous for young children, elderly individuals, and those with weakened immune systems. This bacterium can cause a range of infections, including intestinal, skin, wound sepsis, septicaemia, neonatal septicaemia, and urinary tract infections [40]. Studies have shown that some non-steroidal pain relievers, such as diclofenac sodium, can play an inhibitory role in the growth of some bacteria, whether negative or positive, in addition to using it as an anti-inflammatory [41–43]. *Escherichia coli* is also commonly used in scientific research, as it is easy to grow and manipulate in the laboratory. It has been used as a model organism for studying various biological processes, and has contributed to many important discoveries in mi-

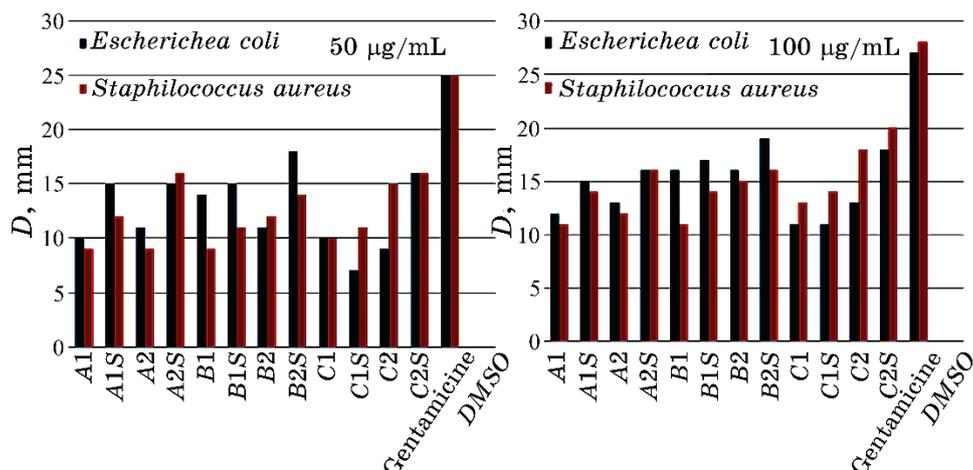


Fig. 7. Biological activity of prepared compounds.

TABLE 2. Biological test results of the *E. coli* and *S. aureus*.

Entry	50 (µg/mL)		100 (µg/mL)	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
A1	10	9	12	11
A1S	15	12	15	14
A2	11	9	13	12
A2S	15	16	16	16
B1	14	9	16	11
B1S	15	11	17	14
B2	11	12	16	15
B2S	18	14	19	16
C1	10	10	11	13
C1S	7	11	11	14
C2	9	15	13	18
C2S	16	16	18	20
gentamicin	25	25	27	28
DMSO	0	0	0	0

crobiology and genetics [44].

S. aureus is a major bacterial human pathogen that causes a wide variety of clinical manifestations. Infections are common both in community-acquired as well as hospital-acquired settings and treatment remains challenging to manage due to the emergence of multi-drug resistant strains such as MRSA (methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*) [45, 46]. *S. aureus* is found in the environment and is also found in normal human flora, located on the skin and mucous membranes (most often the nasal area) of most healthy

individuals. *S. aureus* does not normally cause infection on healthy skin; however, if it is allowed to enter the bloodstream or internal tissues, these bacteria may cause a variety of potentially serious infections [47]. Transmission is typically from direct contact. However, some infections involve other transmission methods [48].

The results are arranged in Table 2 and presented graphically in the bar graph (Fig. 7).

4. CONCLUSIONS

In summary, a new number of mono- and di-substituted derivatives of imidazole and its salts were prepared and characterized using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and IR methods. In addition, the biological activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria was studied. It was found that the prepared salts have more biologically activity than imidazole derivatives, which promises with amazing results for the prepared compounds in various pharmacological applications.

REFERENCES

1. M. Asif, *Int. J. Bioorg. Chem.*, **2**, Iss. 3: 146 (2017).
2. C. Zhao, X. Qiao, Z. Yi, Q. Guan, and W. Li, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, Iss. 5: 2849 (2020); <https://doi.org/10.1039/c9cp06005g>
3. A. Olofson, K. Yakushijin, and D. A. Horne, *The Journal of Organic Chemistry*, **63**, Iss. 4: 1248 (1998); <https://doi.org/10.1021/jo9718298>
4. Y. Wan, W. Hur, C. Y. Cho, Y. Liu, F. J. Adrian, O. Lozach, S. Bach, T. Mayer, D. Fabbro, L. Meijer, and N. S. Gray, *Chemistry & Biology*, **11**, Iss. 2: 247 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2004.01.015>
5. P. Molina, A. Tárrega, and F. Otyñ, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **10**, Iss. 9: 1711 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2OB06808G>
6. S. Jeanmart, J. Gagnepain, P. Maity, C. Lamberth, F. Cederbaum, R. Rajan, O. Jacob, M. Blum, and S. Bieri, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **26**, Iss. 8: 2009 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.02.051>
7. N. Park, K. Shin, and M. K. Kang, *Pharmacology and Therapeutics for Dentistry*, 488 (2017); <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39307-2.00034-5>
8. H. B'Bhatt and S. Sharma, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **52**, Iss. 4: 1126 (2015); <https://doi.org/10.1002/jhet.1992>
9. Ara Koh, Antonio Molinaro, Marcus Ståhlman, Muhammad Tanweer Khan, Caroline Schmidt, Louise Mannerås-Holm, Hao Wu, Alba Carreras, Heeyoon Jeong, Louise E. Olofsson, Per-Olof Bergh, Victor Gerdes, Annick Hartstra, Maurits de Brauw, Rosie Perkins, Max Nieuwdorp, Göran Bergström, and Fredrik Backhed, *Cell*, **175**, No. 4: 947 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.cell.2018.09.055>
10. S. Khabnadideh, Z. Rezaei, A. Khalafi-Nezhad, R. Bahrinajafi, R. Mohamadi, and A. A. Farrokhroz, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **13**, Iss. 17: 2863 (2003); <https://doi.org/10.1016/S0960->

894X(03)00591-2

11. P. N. Kalaria, S. P. Satasia, J. R. Avalani, and D. K. Raval, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **83**: 655 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.06.071>
12. B. Lu, F. Lu, L. Ran, K. Yu, Y. Xiao, Z. Li, F. Dai, D. Wu, and G. Lan, *International Journal of Biological Macromolecules*, **119**: 505 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.167>
13. G. C. Moraski, J. A. Thanassi, S. D. Podos, M. J. Pucci, and M. J. Miller, *The Journal of Antibiotics*, **64**, Iss. 10: 667 (2011); <https://doi.org/10.1038/ja.2011.67>
14. Dong-Cheng Hu, Li-Wei Chen, Yun-Xia Yang, and Jia-Cheng Liu, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **1** (2017); <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.843562>
15. Neil J. Vickers, *Current Biology*, **27**: Iss. 14: R713 (2017); <http://dx.doi.org/10.1016/j.cub.2017.05.064>
16. E. Toja, D. Selva, and P. Schiatti, *Journal of Medicinal Chemistry*, **27**, Iss. 5: 610 (1984); <https://doi.org/10.1021/jm00371a010>
17. P. E. Bender, D. Hill, P. H. Offen, K. Razgaitis, P. Lavanchy, O. D. Stringer, B. M. Sutton, D. E. Griswold, and M. DiMartino, *Journal of Medicinal Chemistry*, **28**, Iss. 9: 1169 (1985); <https://doi.org/10.1021/jm00147a008>
18. M. Gaetano, E. Butler, K. Gahan, A. Zanetti, M. Marai, J. Chen, A. Cacace, E. Hams, C. Maingot, A. McLoughlin, and E. Brennan, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **162**: 80 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.10.049>
19. B. K. Keppler, D. Wehe, H. Endres, and W. Rupp, *Inorganic Chemistry*, **26**, Iss. 6: 844 (1987); <https://doi.org/10.1021/ic00253a014>
20. Ippolito Antonini, Francesco Claudi, Gloria Cristalli, Palmarisa Franchetti, Mario Grifantini, and Sante Martelli, *J. Med. Chem.*, **31**, No. 1: 260 (1988); <https://doi.org/10.1021/jm00396a041>
21. Takahiro Inoue, Osamu Shimozato, Nina Matsuo, Yusuke Mori, Yoshinao Shinozaki, Jason Lin, Takayoshi Watanabe, Atsushi Takatori, Nobuko Koshikawa, Toshinori Ozaki, and Hiroki Nagase, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **26**, No. 9: 2337 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.03.029>
22. David A. James, Keizo Koya, Hao Li, Shoujun Chen, Zhiqiang Xia, Weiwen Ying, Yaming Wu, and Lijun Sun, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **16**: 5164 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.07.020>
23. Yusuf Özkay, İlhan Işıkdag, Z. İncesu, and Gülşen Akalın, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, No. 8: 3320 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.04.015>
24. Fabio Bellina, Nicola Guazzelli, Marco Lessi, and Chiara Manzini, *Tetrahedron*, **71**, Iss. 15: 2298 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.02.024>
25. Kirsty S. Ross and Clare Hoskins, *Teaching, Research, Innovation and Public Engagement. Quilts 4 Cancer: Quilting the Chemical Sciences for Pancreatic Cancer Patients* (Eds. Ourania Varsou) (Springer: 2023), pp. 167–178; https://doi.org/10.1007/978-3-031-22452-2_13
26. John G. Hoogerheide and Bruce E. Wyka, *Analytical Profiles of Drug Substances* (Ed. Klaus Florey) (New Brunswick, New Jersey: The Squibb Institute for Medical Research: 1982), vol. **11**, p. 225.

27. Phyllis R. Sawyer, R. N. Brogden, R. M. Pinder, T. M. Speight, and C. S. Avery, *Drugs*, **9**: 424 (1975); <https://doi.org/10.2165/00003495-197509060-00003>
28. W. McNeely and L. R. Wiseman, *Drugs*, **56**: 91 (1998); <http://doi.org/10.2165/00003495-199856010-00011>
29. P. I. Hair and L. J. Scott, *Drugs*, **66**: 973 (2006); <http://doi.org/10.2165/00003495-200666070-00017>
30. K. McClellan and B. Jarvis, *Drugs*, **61**: 789 (2001); <http://dx.doi.org/10.2165/00003495-200161060-00007>
31. M. M. T. Buckley and R. N. Brogden, *Drugs*, **39**: 86 (1990); <http://doi.org/10.2165/00003495-199039010-00008>
32. A. Dwivedi and N. Misra, *Der Pharma Chemica*, **2**, Iss. 2: 58 (2010).
33. S. N. Riduan and Y. Zhang, *Chemical Society Reviews*, **42**, Iss. 23: 9055 (2013); <http://doi.org/c3cs60169b>
34. J. Gravel and A. R. Schmitzer, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **15**, Iss. 5: 1051 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6OB02293F>
35. E. B. Anderson and T. E. Long, *Polymer*, **51**, Iss. 12: 2447 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.02.006>
36. D. Batra, S. Seifert, and M. A. Firestone, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**, Iss. 13: 1416 (2007); <https://doi.org/10.1002/macp.200700174>
37. D. Demberelnyamba, K. S. Kim, S. Choi, S. Y. Park, H. Lee, C. J. Kim, and I. D. Yoo, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **12**, Iss. 5: 853 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.01.003>
38. S. Ishii and M. J. Sadowsky, *Microbes and Environments*, **23**, Iss. 2: 101 (2008); <https://doi.org/10.1264/jsme2.23.101>
39. Ø. Olsvik, Y. Wasteson, A. Lund, and E. Hornes, *International Journal of Food Microbiology*, **12**, Iss. 1: 103 (1991); [https://doi.org/10.1016/0168-1605\(91\)90051-P](https://doi.org/10.1016/0168-1605(91)90051-P)
40. M. Rostami-Yazdi, B. Clement, and U. Mrowietz, *Archives of Dermatological research*, **302**: 531(2010); <http://doi.org/10.1007/s00403-010-1061-4>
41. W. A. Lee, L. Gu, A. R. Miksztal, N. Chu, K. Leung, and P. H. Nelson, *Pharmaceutical Research*, **7**: 161 (1990); <https://doi.org/10.1023/A:1015828802490>
42. S. G. Dastidar, K. Ganguly, K. Chaudhuri, and A. N. Chakrabarty, *International Journal of Antimicrobial Agents*, **14**, Iss. 3: 249 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0924-8579\(99\)00159-4](https://doi.org/10.1016/S0924-8579(99)00159-4)
43. A. E. Laudy, E. Kulińska, and S. Tyski, *Molecules*, **22**, Iss. 1: 114 (2017); <https://doi.org/10.3390/molecules22010114>
44. G. L. Rosano, E. S. Morales, and E. A. Ceccarelli, *Protein Science*, **28**, Iss. 8: 1412 (2019); <https://doi.org/10.1002/pro.3668>
45. *Centers for Disease Control and Prevention (CDC) (California: MMWR Morbidity and Mortality Weekly Report)*, **52**, Iss. 5: 88 (2003).
46. H. W. Boucher and G. R. Corey, *Clinical Infectious Diseases*, **46**, Iss. 5: S344 (2008); <https://doi.org/10.1086/533590>
47. F. D. Lowy, *New England Journal of Medicine*, **339**, Iss. 8: 520 (1998); <http://doi.org/10.1056/NEJM199808203390806>
48. J. P. Rasigade and F. Vandenesch, *Infection, Genetics and Evolution*, **21**: 510 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.meegid.2013.08.018>

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.Jn, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff, 87.19.xn

C₆₀-фуллерен поліпшує нервову провідність після м'язової атрофії

Д. М. Ноздренко¹, О. П. Мотузюк^{1,2}, О. В. Долгополов³,
І. В. Пампуха¹, К. І. Богущька¹, Ю. І. Прилуцький¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

²Волинський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

³ДУ «Інститут травматології та ортопедії НАМН України»,
вул. Бульварно-Кудрявська, 27,
01601 Київ, Україна

Досліджено нервову провідність за стимуляції *muscle soleus* щурів після довготривалого знерухомлення задніх кінцівок, використовуючи клінічний модель — розрив Ахіллового сухожилля. Аналізу механокінетичних параметрів скорочення м'яза проводили на 45 добу після ініціації атрофії. Як терапевтичний наноагент, був використаний водорозчинний C₆₀-фуллерен у щоденній пероральній дозі в 1 мг/кг упродовж експерименту. Затримка в часі початку скорочення м'яза, викликаного 1 Гц- і 2 Гц-стимуляціями, виявила її різке зростання від 98 ± 6 мс у контролі до 443 ± 8 мс і 487 ± 7 мс після ініціації атрофії відповідно. Ця затримка пов'язана з пониженням провідності нервового стимулу внаслідок деструктивних змін у нервовій тканині, викликаних атрофією м'яза. У всіх проведених тестах за терапевтичного введення водорозчинних C₆₀-фуллеренів фіксували збільшення нервової провідності на $31 \pm 2\%$ і $36 \pm 2\%$ за 1 Гц- і 2 Гц-стимуляцій відповідно щодо групи атрофія. Це свідчить про наявність компенсаторної активації C₆₀-фуллеренами ендогенної антиоксидантної системи у процесі дистрофічних змін, викликаних довготривалим знерухомленням.

Nerve conduction under stimulation of the rat *muscle soleus* after long-term immobilisation of the hind limbs is studied using a clinical model—the rupture of the Achilles tendon. The analysis of mechanokinetic parameters of muscle contraction is performed on day 45 after the initiation of atrophy. The water-soluble C₆₀ fullerene is used as a therapeutic nanoagent at a daily oral dose of 1 mg/kg during the experiment. The de-

lay in the time of muscle contraction caused by 1 Hz and 2 Hz stimulations reveals a sharp increase from 98 ± 6 ms in control to 443 ± 8 ms and 487 ± 7 ms after atrophy initiation, respectively. This delay is associated with a decrease in the conductivity of the nerve stimulus due to destructive changes in the nervous tissue caused by muscle atrophy. In all the tests performed with the therapeutic administration of water-soluble C_{60} fullerenes, an increase in nerve conduction by $31 \pm 2\%$ and $36 \pm 2\%$ at 1 Hz and 2 Hz stimulation, respectively, is detected in relation to the atrophy group. This indicates the presence of compensatory activation of the endogenous antioxidant system by C_{60} fullerenes in the process of dystrophic changes caused by prolonged immobilisation.

Ключові слова: *muscle soleus*, м'язова атрофія, механокінетика скорочення м'яза, C_{60} -фуллерен.

Key words: *muscle soleus*, muscle atrophy, mechanokinetics of muscle contraction, C_{60} fullerene.

(Отримано 29 січня 2024 р.)

1. ВСТУП

М'язова атрофія — зменшення м'язової маси, що призводить до часткової або повної втрати функції м'яза [1]. Володіючи вираженою пластичністю, скелетний м'яз здатний перебудовувати свій структурно-метаболический профіль залежно від характеру скорочувальної активності та зміни зовнішніх умов [2]. Регулярні силові тренування здатні значно посилювати інтенсивність синтезу білків і, як наслідок, призводити до гіпертрофії м'язових волокон [3]. І навпаки, функціональне розвантаження веде до пригнічення синтезу білків та активації протеолізу, що виражається у зменшенні діаметра м'язових волокон і втраті їхньої сили [4]. Встановлено, що багато фізіопатологічних станів можуть викликати пониження м'язової маси [5], зокрема отруєння [6, 7] й ішемічні пошкодження [8]; однак молекулярні механізми цього процесу до кінця не з'ясовано [9, 10].

Є багато супутніх патологій, що виникають за м'язової атрофії, зокрема деградація нервових структур, відповідальних за активацію атрофованих м'язів [11]. Пошкодження периферичних нервів, спричинене атрофією, може призвести до часткової або повної втрати сенсорних, рухових і вегетативних функцій, а також до невротичного болю [12]. Функціональне відновлення роботи м'язів після довготривалої атрофії без регенерації та відновлення роботи відповідних нервових сполучень і периферичних нервів не відповідає суті проведення оптимальних терапевтичних заходів. Виникає так зване замкнене коло, розірвати яке можливо лише за одночас-

ної терапії м'язової та нервової тканин [13, 14]. Загалом основна маса лікувальних препаратів протидіє гіпералгетичній симптоматиці невропатій, але не впливає на перебіг цих захворювань. Про нейропротекторні та нейровідновні ефекти, спричинені фармакологічним лікуванням, повідомлялося лише зрідка [15].

Однією з основних причин пошкодження периферичних нервів за атрофії є підвищення оксидативного стресу [16]. Активні форми кисню (АФК) беруть участь за розвитку станів постійного болю, що виникають внаслідок пошкодження нервів або запальних явищ [17]. Дослідження [18] показали, що антиоксиданти є ефективними для полегшення гіпералгезії у невропатичних щурів з перев'язаними спинномозковими нервами та вторинної механічної гіпералгезії, викликаній капсаїцином у щурів і мишей. Усе більше даних підтверджує думку, що саме АФК є головним патогенетичним чинником розвитку та підтримки стійкого невропатичного болю [19]. Результати [20, 21] свідчать, що антиоксидантна терапія пригнічує порушення синтези і деградацію білка за атрофії скелетних м'язів. У наших попередніх роботах на моделях *in vivo* показано, що введення водорозчинних C₆₀-фуллеренів після ініціації м'язової ішемії [22] та механічної травми [23], м'язових дисфункцій, пов'язаних з отруєнням пестицидами [24] та розвитком атрофічних процесів [25], істотно поліпшувало динаміку скорочення м'яза.

Відтак, метою цієї роботи було оцінити здатність C₆₀-фуллерену як потужного антиоксиданту [26] поліпшити регенерацію нервової тканини за розвитку атрофії, пов'язаної з ахілломотією.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання водного розчину C₆₀-фуллеренів був застосований метод, який ґрунтується на переведенні молекул C₆₀ з толуолу у воду з подальшим обробленням ультразвуком [27]. Одержаний водний розчин C₆₀-фуллеренів за максимальної концентрації у 0,15 мг/мл є типовим наноколоїдом [28], який залишається стабільним упродовж 12–18 місяців за температури у +4–+25°C.

Експерименти проводили на щурах-самцях лінії Wistar віком у 1–3 місяці вагою у 200 ± 6 г. 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 р. (м. Київ) «Про захист тварин від жорстокого поводження» під час проведення медико-біологічних досліджень.

Перед початком досліджень щури піддавалися ахіллотомії — перерізу Ахіллового сухожилля [25]. Досліджували 3 експериментальні групи тварин ($n = 7$ у кожній групі): контроль, атрофія (після 45 діб атрофії) й атрофія + C_{60} (після 45 діб атрофії за щоденного перорального введення водного розчину C_{60} -фуллеренів). Важливо зазначити, що дозу водорозчинних C_{60} -фуллеренів 1 мг/кг було обрано як найбільш оптимальну для вивчення їхньої антиоксидантної дії на інших моделях м'язової патології [22–25]. Крім того, вона є значно нижчою за значення LD_{50} , яке становило 600 мг/кг за перорального введення щурам [29].

Анестезію тварин здійснювали внутрішньоочеревинним введенням нембуталу (40 мг/кг). Дослідження динамічних властивостей м'язового скорочення проводили за активації м'яза з використанням методу модульованої стимуляції еферентів [30]. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз здійснювали за допомогою системи механостимуляторів.

Силу скорочення м'яза вимірювали за допомогою тензодатчиків [22–25].

Статистичну аналізу результатів проводили методами варіаційної статистики у програмі Statistica 8.0. Кожна з одержаних експериментальних механокінетичних кривих є результатом усереднення 10 аналогічних мірянь. Для оцінки достовірності виявлених змін застосовували дисперсійну аналізу ANOVA з наступним тестом множинного порівняння за Бонферроні. Значення $p < 0,05$ вважалися значущими.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Використання високочастотних стимуляційних пулів здатне понизити шкідливий вплив м'язового розвантаження на камбалоподібний (*muscle soleus*) і литковий м'язи. Крім того, поєднання високочастотних і низькочастотних стимулів під час розвантаження є більш ефективним у запобіганні атрофії м'язів камбалоподібного м'яза та збереженні скорочувальної функції литкового м'яза [31]. Виходячи з цього, ми проаналізували зміни у часі початку скорочення *muscle soleus* щурів, викликаного 1 Гц- та 2 Гц-стимуляційними пулами.

На рисунку 1 представлено час початку силової відповіді *muscle soleus* за його стимуляції пулами частотами у 1 Гц і 2 Гц на 45 добу після ініціації атрофії. Істотне зменшення максимальної силової відповіді після атрофії є проявом зменшення кількості активно функціонуючих м'язових волокон [4–6]. Зменшення сили скорочення з підвищенням частоти стимуляції є типовою ознакою розвитку втомлювальних процесів на тлі атрофічних змін у м'язі [5, 25].

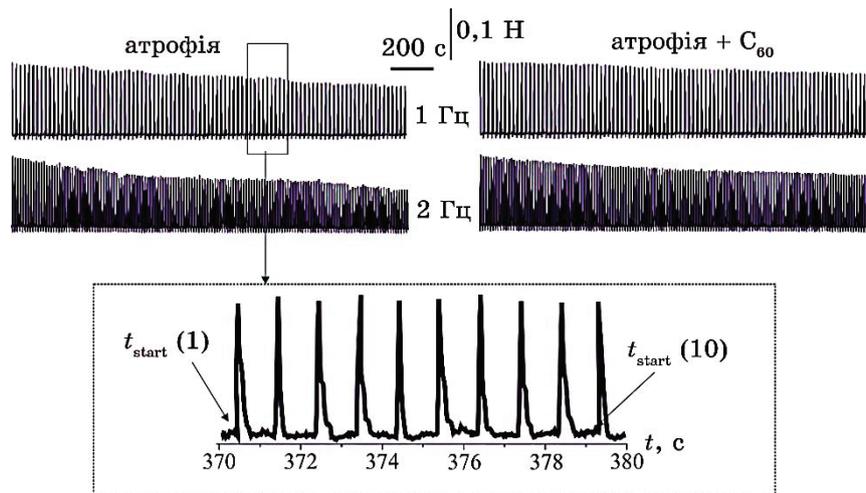


Рис. 1. Сила скорочення *muscle soleus* щура після атрофії за застосування пулів безрелаксаційної 1 Гц- та 2 Гц-стимуляції тривалістю у 1800 с: атрофія й атрофія + C₆₀ — скорочення атрофованого *muscle soleus* без введення C₆₀-фуллерену та на тлі його введення; $t_{\text{start}(1)}$ і $t_{\text{start}(10)}$ — час початку 1-го та 10-го скорочення м'яза відповідно.¹

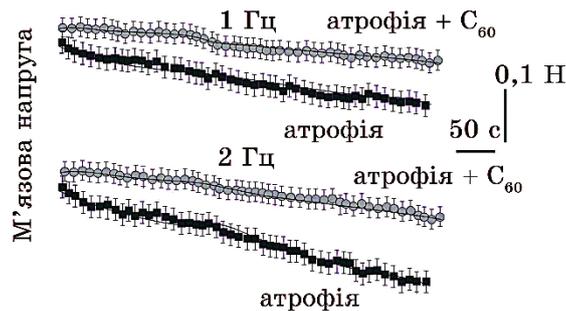


Рис. 2. Зміна максимальної сили скорочення *muscle soleus* щура після атрофії за застосування пулів безрелаксаційної 1 Гц- та 2 Гц-стимуляції тривалістю у 1800 с: атрофія й атрофія + C₆₀ — скорочення атрофованого *muscle soleus* без введення C₆₀-фуллерену та на тлі його введення; $p < 0,05$.²

Реєстрація 50 послідовних скорочень виявила зменшення максимальної сили скорочення на $21 \pm 1\%$ за 1 Гц-стимуляції та $37 \pm 2\%$ за 2 Гц-стимуляції атрофованого м'яза порівняно з контролем (рис. 2; контроль не представлено). Такі істотні зміни можливо пояснити лише підвищенням рівня втоми м'яза, оскільки упродовж цього часу цей рівень підвищується усього на $10 \pm 1\%$ [4, 23–25]. Водночас, зменшення максимальної сили та-

кого рівня відбувається за наявності невропатичних пошкоджень або порушень нервової провідності [13, 14, 30].

Фіксація часових затримок початку розвитку м'язової сили під час скорочення, викликаного 1 Гц- та 2 Гц-стимуляціями, виявила її прогресуюче зростання (рис. 3): від 98 ± 6 мс у контролі до 443 ± 8 мс і 487 ± 7 мс відповідно. На нашу думку, ці затримки можуть бути пов'язані з пониженням провідності нервового стимулу внаслідок деструктивних змін у нервовій тканині за розвитку м'язової атрофії [13–15]. Підвищення нервової провідності за використання водного розчину C_{60} -фуллерену до 303 ± 4 мс і 311 ± 3 мс за 1 Гц- та 2 Гц-стимуляції відповідно, тобто на $31 \pm 2\%$ та $36 \pm 2\%$ щодо групи атрофія, свідчить про високу ефективність цього антиоксиданту як чинника зменшення основної причини пошкодження периферичних нервів за атрофії — підвищеного оксидативного стресу [16].

Відмінності реакцій м'яза на зміну частоти стимуляційного впливу за постійної активації вказують на те, що для визначення скорочувальних властивостей м'яза важливо знати не лише поточні значення силової відповіді й інтенсивності активації, але й часові затримки цих біомеханічних параметрів [2, 5, 32]. Зменшення силових показників за невро- або міопатичних порушень можуть бути пов'язані з часовою затримкою виходу із стану «зчеплення» актинових і міозинових міофіламентів під час скорочення м'яза. Важливо зазначити, що за наявності патологічних процесів, пов'язаних з регуляцією м'язового скорочення, ці

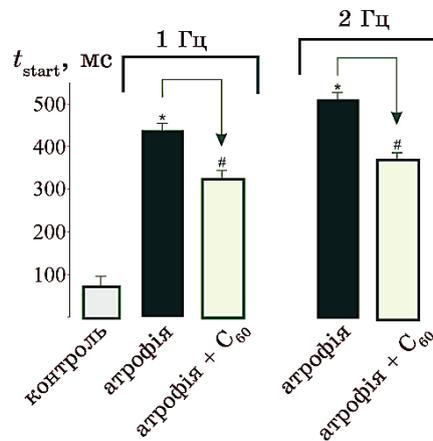


Рис. 3. Час початку скорочення *muscle soleus* щура після атрофії за застосування пулів безрелаксаційної 1 Гц- та 2 Гц-стимуляції тривалістю у 1800 с: атрофія й атрофія + C_{60} — скорочення атрофованого *muscle soleus* без введення C_{60} -фуллерену та на тлі його введення; * $p < 0,05$ порівняно з контролем; # $p < 0,05$ порівняно з групою атрофія.³

ефекти, насамперед, реагують дисфункцією. Наслідком розвитку таких дисфункцій є необхідність генерування мотонейронами достатньо потужних сигналів для відновлення безпомилкової роботи м'язової системи. Таким чином, за тих самих рівнів стаціонарної фази еферентної команди збільшення тривалості початку процесу поодинокого скорочення не лише уповільнює перехід до нової рівноважної сили, але й приводить до зменшення максимальної силової відповіді.

4. ВИСНОВКИ

Отже, у всіх проведених тестах відбувається збільшення нервової провідності на $31 \pm 2\%$ та $36 \pm 2\%$ через 1 Гц- та 2 Гц-стимуляції відповідно щодо групи атрофія за терапевтичного введення водорозчинних C₆₀-фуллеренів. Це свідчить про наявність компенсаторної активації C₆₀-фуллеренами ендогенної антиоксидантної системи у процесі дистрофічних змін, викликаних довготривалим знерухомленням. Одержані результати підтверджують перспективність застосування водного розчину C₆₀-фуллеренів як терапевтичного наноагента, здатного зменшувати та коригувати патологічні стани м'язової системи, що виникають за атрофії скелетних м'язів внаслідок невикористання їх.

ПОДЯКА

Роботу виконано за підтримки МОН України (проект №24БП018-02).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. I. Canfora, N. Tarantino, and S. Pierno, *Cells*, **11**, No. 16: 2566 (2022); <https://doi.org/10.3390/cells11162566>
2. D. N. Nozdrenko and K. I. Bogutska, *Biopolym. Cell*, **21**, No. 3: 285 (2005) (in Russian); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006F3>
3. I. W. McKinnell and M. A. Rudnicki, *Cell*, **119**, No. 7: 907 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cell.2004.12.007>
4. Y. Ohira, B. Jiang, R. R. Roy, V. Oganov, E. Ilyina-Kakueva, J. F. Marini, and V. R. Edgerton, *J. Appl. Physiol.*, **73**: 51S (1992); <https://doi.org/10.1152/jappl.1992.73.2.S51>
5. J. E. Stelzer and J. J. Widrick, *J. Appl. Physiol.*, **95**, No. 6: 2425 (2003); <https://doi.org/10.1152/jappphysiol.01091.2002>
6. K. I. Bohuts'ka, Iu. I. Pryluts'kyi, and D. M. Nozdrenko, *Fiziol Zh.*, **60**, No. 1: 91 (2014) (in Ukrainian).
7. D. N. Nozdrenko, O. M. Abramchuk, V. M. Soroca, and N. S. Miroshnichenko, *Ukr. Biochem. J.*, **87**, No. 5: 38 (2015);

- <https://doi.org/10.15407/ubj87.05.038>
8. O. M. Khoma, D. A. Zavodovs'kyi, D. N. Nozdrenko, O. V. Dolhopolov, M. S. Miroshnychenko, and O. P. Motuziuk, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1: 34 (2014); (in Ukrainian).
 9. T. Egawa, A. Goto, Y. Ohno, S. Yokoyama, A. Ikuta, M. Suzuki, T. Sugiura, Y. Ohira, T. Yoshioka, T. Hayashi, and K. Goto, *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.*, **309**, No. 7: E651 (2015); <https://doi.org/10.1152/ajpendo.00165.2015>
 10. S. M. Ebert, A. Al-Zougbi, S. C. Bodine, and C. M. Adams, *Physiology (Bethesda)*, **34**, No. 4: 232 (2019); <https://doi.org/10.1152/physiol.00003.2019>
 11. S. Ventadour and D. Attaix, *Curr. Opin. Rheumatol.*, **18**, No. 6: 631 (2006); <https://doi.org/10.1097/01.bor.0000245731.25383.de>
 12. L. Kong, X. Gao, Y. Qian, W. Sun, Z. You, and C. Fan, *Theranostics*, **12**, No. 11: 4993 (2022); <https://doi.org/10.7150/thno.74571>
 13. D. Schaakxs, D. F. Kalbermatten, W. Raffoul, M. Wiberg, and P. J. Kingham, *Muscle Nerve*, **47**, No. 5: 691 (2013); <https://doi.org/10.1002/mus.23662>
 14. L. M. Marquardt and S. E. Sakiyama-Elbert, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **24**, No. 5: 887 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.05.006>
 15. L. Di Cesare Mannelli, C. Ghelardini, A. Toscano, A. Pacini, and A. Bartolini, *Neuroscience*, **165**, No. 4: 1345 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.neuroscience.2009.11.021>
 16. D. Tomassoni, F. Amenta, L. Di Cesare Mannelli, C. Ghelardini, I. E. Nwankwo, A. Pacini, and S. K. Tayebati, *Biomed. Res. Int.*, **2013**: 985093 (2013); <https://doi.org/10.1155/2013/985093>
 17. X. Gao, H. K. Kim, J. M. Chung, and K. Chung, *Pain*, **131**, No. 3: 262 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.pain.2007.01.011>
 18. H. K. Kim, J. H. Kim, X. Gao, J.-L. Zhou, I. Lee, K. Chung, and J. M. Chung, *Pain*, **122**, No. 1: 53 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.pain.2006.01.013>
 19. J. Yowtak, K. Y. Lee, H. Y. Kim, J. Wang, H. K. Kim, K. Chung, and J. M. Chung, *Pain*, **152**, No. 4: 844 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.pain.2010.12.034>
 20. M. A. Pellegrino, J.-F. Desaphy, L. Brocca, S. Pierno, D. C. Camerino, and R. Bottinelli, *J. Physiol.*, **589**, Pt. 9: 2147 (2011); <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2010.203232>
 21. B. Tastekin, A. Pelit, T. Sapmaz, A. Celenk, M. Majeed, L. Mundkur, and K. Nagabhushanam, *J. Diabetes Res.*, **2023**: 6657869 (2023); <https://doi.org/10.1155/2023/6657869>
 22. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutsky, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziol. Zh.*, **61**, No. 2: 48 (2015); <https://doi.org/10.15407/fz61.02.048>
 23. 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**, Iss. 1: 205 (2020) (in Russian); <https://doi.org/10.15407/nnm.18.01.205>
 24. D. Nozdrenko, O. Abramchuk, S. Prylutska, O. Vygovska, V. Soroca, K. Bogutska, S. Khrapatyi, Yu. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, No. 9: 4977 (2021); <https://doi.org/10.3390/ijms22094977>
 25. D. Nozdrenko, S. Prylutska, K. Bogutska, N. Nurishchenko, O. Abramchuk,

- O. Motuziuk, Yu. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Life (Basel)*, **12**, No. 3: 332 (2022); <https://doi.org/10.3390/life12030332>
26. S. V. Eswaran, *Current Sci.*, **114**, No. 9: 1846 (2018).
27. S. V. Prylutska, O. P. Matyshevska, I. I. Grynyuk, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **468**: 265 (2007).
28. Yu. Prilutski, S. Durov, L. Bulavin, V. Pogorelov, Yu. Astashkin, V. Yashchuk, T. Ogul'chansky, E. Buzaneva, and G. Andrievsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **324**: 65 (1998).
29. M. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, and F. Moussa, *Nano Letters*, **5**, No. 12: 2578 (2005); <https://doi.org/10.1021/nl051866b>
30. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, **29**, No. 19: 3629 (2018); <https://doi.org/10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055>

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

²Lesya Ukrainka Volyn National University,
13, Voly Ave.,
UA-43025 Lutsk, Ukraine

³SI 'Institute of Traumatology and Orthopedics, N.A.M.S. of Ukraine',
27, Bulvarno-Kudriavska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. The force of contraction of the rat *muscle soleus* after atrophy, when using pools of relaxation-free 1 Hz and 2 Hz stimulation lasting 1800 s: atrophy and atrophy + C₆₀—contraction of the atrophied *muscle soleus* without the introduction of C₆₀ fullerene and against the background of its introduction; $t_{\text{start}(1)}$ and $t_{\text{start}(10)}$ are the start times of the 1st and 10th contractions of the muscle, respectively.

² Fig. 2. Change in the maximum force of contraction of the rat *muscle soleus* after atrophy, when using pools of relaxation-free 1 Hz and 2 Hz stimulation lasting 1800 s: atrophy and atrophy + C₆₀—contraction of the atrophied *muscle soleus* without the introduction of C₆₀ fullerene and against the background of its introduction; $p < 0.05$.

³ Fig. 3. The time of the onset of contraction of the rat *muscle soleus* after atrophy, when using 1 Hz and 2 Hz pools of non-relaxation stimulation lasting 1800 s: atrophy and atrophy + C₆₀—contraction of the atrophied *muscle soleus* without the introduction of C₆₀ fullerene and against the background of its introduction; * $p < 0.05$ compared to control; # $p < 0.05$ compared to the atrophy group.

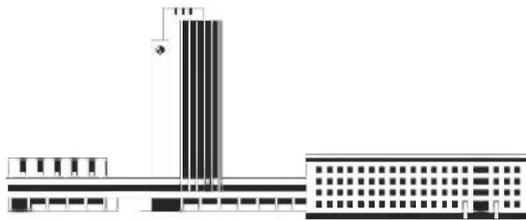
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 22
випуск 2
(2024)

Підписано до друку 27.06.2024. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 25,68. Обл.-вид. арк. 23,62.
Наклад 59 прим. Зам. № 2

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



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\$

