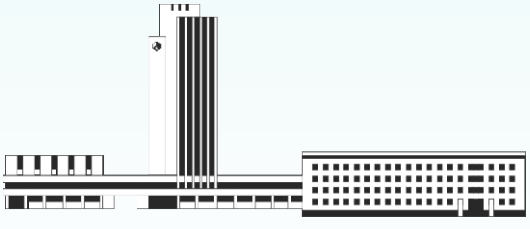
ISSN 1816-5230

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 22, ВИПУСК 4, 2024



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

НАНОСИСТЕМИ НАНОМАТЕРІАЛИ НАНОТЕХНОЛОГІЇ
NANOSYSTEMS NANOMATERIALS NANOTECHNOLOGIES

Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

«Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» ♦ 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii'
Щоквартальний збірник наукових праць ◊ Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ | **EDITORIAL BOARD**

В. А. Татаренко	***головний редактор***, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***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
Б. М. Мордюк	***заступник головного редактора***, д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***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
В. В. Лізунов	***відповідальний секретар редколегії***, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***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
С. А. Беспалов	д.т.н., с.н.с., СФТМН НОВ Президії НАН України	***S. A. Bespalov***	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, SPhTMS of Sci.-Org. Dept. of Presidium of the N.A.S. of Ukraine
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	***M. Ya. Valakh***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
Р. В. Вовк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Харківський національний ун-т імені В. Н. Каразіна МОН України	***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
П. П. Горбик	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України	***P. P. Gorbyk***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O. O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	***V. O. Zazhigalov***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лахдар, Батна, Алжир	***Beddiaf Zaidi***	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
В. Л. Карбівський	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***V. L. Karbivskyy***	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський академічний ун-т	***O. A. Kordyuk***	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
С. О. Котречко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***S. O. Kotrechko***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
М. П. Куліш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України	***M. P. Kulish***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України	***B. I. Lev***	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., M. M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
Є. Г. Лень	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***E. G. Len***	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Ю. А. Малєтін	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	***Yu. A. Maletin***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
С. І. Оковитий	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України	***S. I. Okovytyy***	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
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***V. Ye. Panarin***	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України	***R. R. Panchuk***	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
О. Д. Погребняк	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	***O. D. Pogrebnjak***	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Ю. І. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського національного ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України	***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
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України	***V. A. Prokopenko***	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	***O. A. Pud***	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
Т. М. Радченко	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***T. M. Radchenko***	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
П. Є. Стрижак	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України	***P. Ye. Strizhak***	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L. V. Pisarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
В. Й. Сугаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України	***V. J. Sugakov***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	***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
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	***V. M. Uvarov***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України	***O. M. Fainleib***	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України	***D. O. Kharchenko***	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. В. Хоменко	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	***O. V. Khomenko***	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2024

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 22, ВИПУСК 4



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2024

УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 22, вип. 4. — Київ: РВВ ІМФ, 2024. — XVIII с. + 296 с.

У збірнику наведено оригінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріялів, 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 наноматеріялів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діягностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ:

*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. Малєтін, 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*

ISSN 1816-5230

© ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2024

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ● ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. Курдюмова

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 22, вип. 4; 2024 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення

Інформація для передплатників IX
Інформація для авторів XI
Видавнича етика XV

Excitation of 2*D* Majorana Fermions in Two Chiral States of a Quantum Spin Liquid in $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ Manganites Controlled by External Magnetic Field
F. M. BUKHANKO 769

The Estimating Method for the Enhancement of the Magnetization in the Fe/Gd_2O_3 Nanostructure Resulting from the *f*–*d*-Exchange Interaction
A. M. KASUMOV, A. I. DMITRIEV, K. A. KOROTKOV, V. M. KARAVAIEVA, and A. I. IEVTUSHENKO 785

Фрактальна геометрія доменної стінки з Блоховою точкою в циліндричному феромагнетному нанодроті
А. Б. ШЕВЧЕНКО, О. Б. МЕЛЬНИК, О. В. ОЛІЙНИК 793

Structural and Magnetic Properties of Nanostructured $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ Alloy Powder
H. RAFAI, B. SMILI, E. SAKHER, M. SAKMECHE, A. BENSELHOUB, R. TIGRINE, R. PESCI, M. BOUOUDINA, and S. BELLUCCI 803

Surface Morphology of $ZnGa_2O_4$:Mn Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering on Quartz Substrates
O. M. BORDUN, I. I. MEDVID, I. Yo. KUKHARSKYY, I. O. BORDUN, M. V. PROTSAK, V. G. BIHDAY, I. S. KUZ, A. I. TYSLYUK, R. V. PAVLIUS, and D. S. LEONOV 823

Preparation and Characterization of Cermet MSZ/Ni–Al Coating Deposited by Flame-Spraying Technique
Mahmood M. SALEH, Hamadi KHEMAKHEM, Ishmael K. JASSEM, and Raed H. AL-SAQA 833

Inter/Intra-Chip Optical Wireless Communication with Robust Plasmonic Nanoantenna Design
T. R. SANGEETA and J. DENY 847

Augmented Optical Properties of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2024

Nanocomposites for Optoelectronics Fields
Ahmed HASHIM and Aseel HADI 873

Enhanced Optical Properties of PVA–CuO–Fe_2O_3 Nanocomposites for Optoelectronics Applications
Ahmed HASHIM and M. H. ABBAS 883

Preparation and Dielectric Properties of Polymer Nanocomposites for Dielectric Applications
Majeed Ali HABEEB, Rehab Shather Abdul HAMZA, and Idrees OREIBI 893

Enhancement of Structural and Dielectric Properties of PVA–$BaTiO_3$–CuO Nanostructures for Electronic and Electrical Applications
Majeed Ali HABEEB, Araa Hassan HADI, and Dhay Ali SABUR 903

Вплив вмісту нано-SiO_2 на оптичні властивості, демпфування та термостабільність поліуретанових композитів
Л. О. ВОРОНЦОВА, Н. В. БАБКІНА, О. І. АНТОНЕНКО, Л. Ф. КОСЯНЧУК, О. О. БРОВКО 915

Regulators of Formation and Properties of Nanofilled Polypropylene Threads
V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA 929

Resource-Efficient Methods for Obtaining Fibre Semi-Finished Products and Their Practical Application
I. V. TREMBUS, N. V. MYKHAILENKO, and A. S. HONDOVSKA 943

Структура та властивості композиційного матеріялу на основі карбіду Силіцію, армованого на мезорівні високоентропійним диборидом
Дуань МАНЬТАН, В. Т. МОСЯК, Д. Л. ПАЛАГЕЧА, К. В. КРИВЕНКО, С. Г. ПОНОМАРЧУК, Д. О. РЄЗНІК, Я. В. ЗАУЛИЧНИЙ, О. В. СТЕПАНОВ, Д. С. ЛЕОНОВ, М. Ю. БАРАБАШ, Ю. І. БОГОМОЛ 959

Структура наношаруватих композиційних матеріялів системи Cu–Fe, одержаних методом електронно-променевого випаровування–конденсації
М. І. ГРЕЧАНЮК, О. В. МАЦЕНКО, В. О. ШАПОВАЛОВ, В. Г. ГРЕЧАНЮК, І. М. ГРЕЧАНЮК, А. В. КОЗИРЄВ 973

Peculiarities of Nanostructured Fabrics for Operation Under Thermal Impact
O. V. KOLOSNICHENKO, N. V. OSTAPENKO, T. V. STRUMINSKA, M. Yu. BARABASH, D. S. LEONOV, N. V. SKLIARENKO, T. V. LUTSKER, T. V. REMENIEVA, H. M. OLIINYK, L. V. NAVOLSKA, and M. V. KOLOSNICHENKO 985

Термодинамічне моделювання структурних перетворень у високоентропійних стопах NiTiCoCuZrHf
О. Б. МЕЛЬНИК, А. Б. ШЕВЧЕНКО, О. В. ОЛІЙНИК 1001

«Суховодяні» вогнегасні порошки з Натрію бікарбонатом
В. В. ГОНЧАРУК, А. С. МАКАРОВ, Л. В. ДУБРОВІНА,

І. М. КОСИГІНА, І. М. КРУЧКО 1013
Investigation of the Dynamics of Electrochemical Dissolution of *n*-InP(111) in Various Electrolyte Compositions and Determination of Optimal Etching Conditions
Yana SYCHIKOVA, Sergii KOVACHOV, Ihor BOHDANOV, Ivan KOSOGOV, Daria DROZHCHA, Zhakyp T. KARIPBAYEV, and Anatoli I. POPOV 1025
Behaviour of Dispersed Particles in Water Treatment During Lime Softening and Acid Stabilisation Treatment
P. M. KUZNIETSOV, O. V. YAROSCHUK, O. O. BIEDUNKOVA, and A. M. PRYSHCHEPA 1039
Фізико-хемічні властивості куркуміну у водних розчинах етонію — фармакологічно активної катіонної димерної ПАР
Н. О. ЛІПКОВСЬКА, О. О. КАЗАКОВА, В. М. БАРВІНЧЕНКО 1053

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*
Відповідальний секретар редакційної колеґії — *В. В. Лізунов*
Редактори-коректори: *І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова*
Технічні редактори — *Д. С. Леонов, І. М. Заболотний*
Ориґінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Друкується за постановою редакційної колеґії 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.
Рішення Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 907 від 21.03.2024 р. про суб'єкт у сфері друкованих медіа (ідентифікатор медіа R30-03169)
Підп. до друку 26.12.2024 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф.
Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210; 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*

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE ● G. V. KURDYUMOV INSTITUTE FOR METAL PHYSICS

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 22, Issue 4 (2024)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Excitation of 2*D* Majorana Fermions in Two Chiral States of a Quantum Spin Liquid in $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ Manganites Controlled by External Magnetic Field *F. M. BUKHANKO*	769
	The Estimating Method for the Enhancement of the Magnetization in the Fe/Gd_2O_3 Nanostructure Resulting from the *f*–*d*-Exchange Interaction *A. M. KASUMOV, A. I. DMITRIEV, K. A. KOROTKOV, V. M. KARAVAIEVA, and A. I. IEVTUSHENKO*	785
	Fractal Geometry of a Domain Wall with a Bloch Point in a Cylindrical Ferromagnetic Nanowire *A. B. SHEVCHENKO, O. B. MEL'NYK, and O. V. OLIINYK*	793
	Structural and Magnetic Properties of Nanostructured $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ Alloy Powder *H. RAFAI, B. SMILI, E. SAKHER, M. SAKMECHE, A. BENSELHOUB, R. TIGRINE, R. PESCI, M. BOUOUDINA, and S. BELLUCCI*	803
	Surface Morphology of $ZnGa_2O_4$:Mn Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering on Quartz Substrates *O. M. BORDUN, I. I. MEDVID, I. Yo. KUKHARSKYY, I. O. BORDUN, M. V. PROTSAK, V. G. BIHDAY, I. S. KUZ, A. I. TYSLYUK, R. V. PAVLIUS, and D. S. LEONOV*	823
	Preparation and Characterization of Cermet MSZ/Ni–Al Coating Deposited by Flame-Spraying Technique *Mahmood M. SALEH, Hamadi KHEMAKHEM, Ishmael K. JASSEM, and RAED H. AL-SAQA*	833
	Inter/Intra-Chip Optical Wireless Communication with Robust Plasmonic Nanoantenna Design *T. R. SANGEETA and J. DENY*	847

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2024

Augmented Optical Properties of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 Nanocomposites for Optoelectronics Fields
Ahmed HASHIM and Aseel HADI 873

Enhanced Optical Properties of PVA–CuO–Fe_2O_3 Nanocomposites for Optoelectronics Applications
Ahmed HASHIM and M. H. ABBAS 883

Preparation and Dielectric Properties of Polymer Nanocomposites for Dielectric Applications
Majeed Ali HABEEB, Rehab Shather Abdul HAMZA, and Idrees OREIBI 893

Enhancement of Structural and Dielectric Properties of PVA–$BaTiO_3$–CuO Nanostructures for Electronic and Electrical Applications
Majeed Ali HABEEB, Araa Hassan HADI, and Dhay Ali SABUR 903

Effect of Nano-SiO_2 Content on Optical Properties, Damping, and Thermal Stability of Polyurethane Composites
L. O. VORONTSOVA, N. V. BABKINA, O. I. ANTONENKO, L. F. KOSYANCHUK, and O. O. BROVKO 915

Regulators of Formation and Properties of Nanofilled Polypropylene Threads
V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA 929

Resource-Efficient Methods for Obtaining Fibre Semi-Finished Products and Their Practical Application
I. V. TREMBUS, N. V. MYKHAILENKO, and A. S. HONDOVSKA 943

Structure and Properties of a Composite Material Based on Silicon Carbide Reinforced with High-Entropy Diboride at the Mesolevel
Duan MANTAN, V. T. MOSIAK, D. L. PALAHECHA, K. V. KRYVENKO, S. H. PONOMARCHUK, D. O. RIEZNIK, Ya. V. ZAULYCHNYI, O. V. STEPANOV, D. S. LEONOV, M. Yu. BARABASH, and Yu. I. BOHOMOL 959

The Structure of Nanolayered Composite Materials of the Cu–Fe System Obtained by the Electron-Beam Evaporation–Condensation Method
M. I. GRECHANYUK, O. V. MATSENKO, V. O. SHAPOVALOV, V. G. GRECHANYUK, I. M. GRECHANYUK, and A. V. KOZYREV 973

Peculiarities of Nanostructured Fabrics for Operation Under Thermal Impact
O. V. KOLOSNICHENKO, N. V. OSTAPENKO, T. V. STRUMINSKA, M. Yu. BARABASH, D. S. LEONOV, N. V. SKLIARENKO, T. V. LUTSKER, T. V. REMENIEVA, H. M. OLIINYK, L. V. NAVOLSKA, and M. V. KOLOSNICHENKO 985

Thermodynamic Modelling of Structural Transformations in High-Entropy NiTiCoCuZrHf Alloys
O. B. MEL'NYK, A. B. SHEVCHENKO, and O. V. OLIINYK 1001

'Dry Water' Fire Extinguishing Powders with Sodium Bicarbonate
V. V. GONCHARUK, A. S. MAKAROV, L. V. DUBROVINA, I. M. KOSYGINA, and I. M. KRUCHKO 1013

Investigation of the Dynamics of Electrochemical Dissolution of *n*-InP(111) in Various Electrolyte Compositions and Determination of Optimal Etching Conditions
Yana SYCHIKOVA, Sergii KOVACHOV, Ihor BOHDANOV, Ivan KOSOGOV, Daria DROZHCHA, Zhakyp T. KARIPBAYEV, and Anatoli I. POPOV 1025

Behaviour of Dispersed Particles in Water Treatment During Lime Softening and Acid Stabilisation Treatment
P. M. KUZNIETSOV, O. V. YAROSCHUK, O. O. BIEDUNKOVA, and A. M. PRYSHCHEPA 1039

Physicochemical Properties of Curcumin in Aqueous Solutions of Ethonium—a Pharmacologically Active Cationic Dimeric Surfactant
N. O. LIPKOVSKA, O. O. KAZAKOVA, and V. M. BARVINCHENKO 1053

Scientific Editor of the Issue—*V. A. Tatarenko*
Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*
Technical Editors—*D. S. Leonov, I. M. Zabolotnyy*
Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine
State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: Media Identifier R30-03169

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine
Telephone: +380 44 4241221, +380 44 4249042. Fax: +380 44 4242561
E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

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
ІПН 054173326066
Код призначення платежу: 25010100
Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ
Підстава: передоплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпортний банк України»:
«Отримувачу»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 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 Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 390 грн., тому — 1560 грн.;
для іноземних передплатників передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US$ (37 EUR), тому — 160 US$ (148 EUR).

✂ *Зразок для оплати річної передплати*

Рахунок-фактура

«Постачальник»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
«Отримувач»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11[б])
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313
Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ
«Платник»: .....
.....
Підстава: передоплата 100%

№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включаючи доставку поштою)	прим.	4	40 US$	160 US$
	Сума до сплати				160 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 Private limited company **'PresCentr Kyiv'** / **«ПресЦентр Київ»** (with address: UA-01019 Kyiv, Ukraine, P.B. 185, tel./fax: +380 44 5361180 / 44 5361175, and e-mails: **podpiska1@prescentr.kiev.ua**, **market7@prescentr.kiev.ua**, **ksl1@prescentr.kiev.ua**) or *via* Internet: **http://www.prescentr.kiev.ua/index.php?route=product/category&path=332_252_266**, as well as besides the subscription *via* **Subscription agency 'Mercury'** / **«Меркурій»** (with juridical address: UA-49000 Dnipro, 10 Slobozhansky Ave., Bldg. 2, apt. 51, postal address in Kyiv: UA-03056 Kyiv, 27 Vadym Hetman Str., tel.: +380 93 3935740 / 44 2210557, e-mails: **podpiska@mercury.net.ua**, **l.podbereznaja.mercury@gmail.com**), 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 of **160** US$ (or 148 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

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

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

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

Address of the Editorial Board Office:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine.
E-mail: **tatar@imp.kiev.ua** (with subject beginning by word 'nano').
Fax: +380 44 4242561.

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

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

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

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

Сборник ННН не публикует: статьи полемические, классификационные и узкоспециальные, содержащие решения стандартных задач; статьи описательные и методические (если метод не является принципиально новым); статьи, в которых излагаются отдельные этапы исследования или материал, разделённый на несколько последовательных публикаций; статьи о рядовых исследованиях, не представляющих общего интереса и не содержащих значимых выводов.

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

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

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

5. Электронная версия рукописи должна содержать **аннотацию** (200–250 слов) статьи (вместе с **5–6 ключевыми словами)** и **5–7 индексов PACS** (в последней редакции 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010'—http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition; см. **PACS numbers (imp.kiev.ua)**). 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 (цветные, черно-белые или полутоновые с градацией серого) должны быть 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 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/маркёры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, **выполненные на языке статьи**, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

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

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

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания **всех** соавторов цитированной работы и (в конце

каждой ссылки) её **цифрового 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, und 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] (Moskva: 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)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Ukrainian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:
http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf.

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

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

Рукописи можно направлять 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 (чи то українською) мовою. Ми підтверджуємо, що ця публікація **не** порушує авторського права інших осіб, установ або організацій.
Підписи авторів: ..... (ПРІЗВИЩЕ 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.

The Transactions does not publish: articles, which are polemical and classifying, have a restricted meaning, or contain the solutions of standard problems; descriptive and methodical articles (if the method is not basically new); articles presenting separate stages of studies or the material divided into several parts for subsequent publications; articles with trivial results, which are not of general interest and do not contain significant conclusions.

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 or **PACS numbers (imp.kiev.ua)**).

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, und 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] (Moskva: 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)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Ukrainian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti Zmis-*

hanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:
http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf.

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

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

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

Preparation: Figures submitted (black-and-white or greyscale 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 insert the colour illustrations into the PDF version of the article published on the Editorial Office site. (Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.)

Submission of Electronic Text with Figures: Authors should submit papers (with figures) by e-mail (**tatar@imp.kiev.ua**) or on a CD. The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting of 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 the 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 колеґія 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, ориґінальність, 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 плаґіятом.

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до національности, статі, сексуальної орієнтації, релігійних переконань, етнічної приналежности 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.
- Матеріяли, отримані для рецензії, є конфіденційними документами та рецензуються анонімно.
- Рецензент також зобов'язаний звертати увагу редактора на істотну або часткову подібність представленої статті з якою-небудь іншою роботою, з якою рецензент безпосередньо знайомий.

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимости.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізи досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви прирівнюються до неетичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати ориґінальні реґулярні 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.

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 769–784
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.769

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 71.10.Pm, 73.43.Qt, 75.30.Et, 75.30.Kz, 75.47.Gk, 75.47.Lx, 81.05.Zx

Excitation of 2*D* Majorana Fermions in Two Chiral States of a Quantum Spin Liquid in $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ Manganites Controlled by External Magnetic Field

F. M. Bukhanko

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

In this work, we investigated the evolution of the low-energy spinon-pairs' excitation in the first Landau zone in frustrated $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ manganites, caused by changes in the strength H of the measuring field. In samples $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$, an alternation of spiky double—peaks and truncated-hill—features of 'supermagnetization' $M(T)$, characteristic of two types of excitation of 2*D* Majorana fermions in hidden topological states CSL1 and CSL2 of quantum chiral spin liquid (CSL), was detected.

У даній роботі досліджено еволюцію збудження низькоенергетичних спінонних пар у першій зоні Ландау у фрустрованих манґанітах $La_{0,15}Sm_{0,85}MnO_{3+\delta}$, спричинену зміною напруженості H вимірювального поля. У зразках $La_{0,15}Sm_{0,85}MnO_{3+\delta}$ було виявлено чергування загострених подвійних, — піків і зрізаного пагорбу, — особливостей «наднамагнетованости» $M(T)$, характерних для двох типів збуджень 2*D* Майоранових ферміонів у прихованих топологічних станах CSL1 і CSL2 квантової хіральної спінової рідини.

Key words: quantum spin liquid, Majorana zero modes, Dirac semi-metal, chiral spin liquid, frustrated manganites.

Ключові слова: квантова спінова рідина, Майоранові нульові моди, Діраків напівметал, хіральна спінова рідина, фрустровані манґаніти.

(Received 5 December, 2023; in revised form, 24 January, 2024)

1. INTRODUCTION

The so-called Majorana bound states arising on point defects have attracted great interest [1–11]. They can be interpreted as own an-

tiparticles in the sense that, in the language of second quantization, the operator of creation and annihilation of bound states are equal to each other. This means that Majorana bound states carry both zero spin and zero charge. Majorana bound states arise exactly at zero energy and are separated from other ordinary quasi-particle excitations by a finite energy gap. For this reason, Majorana bound states are also often referred to as Majorana zero modes (MZM). It has been shown that MZMs in a $2D$ material obey quantum exchange statistics, which are neither fermionic nor bosonic [2–8]. MZMs are supposed to be an example of so-called non-Abelian anyons. This means that the replacement of two MZMs implements a non-trivial rotation of the degenerate subspace of the ground state, while subsequent rotations do not necessarily commute. This property makes non-Abelian anyons such as MZM promising potential building blocks for topological quantum computers, where logic gates would then be performed by exchanging anyons [9, 10].

However, not all anyons are useful in topological quantum computing. Only non-Abelian anyons are useful. The simplest realization of a non-Abelian anyon is a quasi-particle or a defect that maintains Majorana's zero mode. Zero mode refers to zero-energy mid-band excitations to which these localized quasi-particles typically correspond in a low-dimensional topological superconductor. This is a real fermionic operator commuting with the Hamiltonian. The existence of such operators guarantees the topological degeneracy of the system. These fermionic operators are real, just as the Majorana version of the Dirac equation is real. However, the key concept here is the non-Abelian anyon, and MZMs are a special mechanism, by which non-Abelian anyons, commonly referred to as Ising anyons, can be generated.

The simplest experimental result confirming the existence of MZM states is a zero-shift tunnelling conductivity peak in a semiconductor (InSb or InAs) nanowire in contact with a conventional metallic superconductor (Al or Nb), which appears only when a finite external magnetic field is applied to the wire.

Anyons can appear in two ways: as localized excitations or as defects in an ordered system. Fractionally charged excitations of Laughlin's quantum Hall fluid are an example of the former. Examples of the latter are the Abrikosov vortices in a topological superconductor. According to Ref. [1], the MZM is a fermionic operator γ quadratic to 1 (and hence necessarily self-adjoint) and commuting with the Hamiltonian H of the system: γ is a fermionic operator, $\gamma^2 = 1$, $[H, \gamma] = 0$. Any operator satisfying the first two conditions is called the Majorana fermionic operator. It is useful to note that propagating Majorana fermions of the neutrino type are supposed to be produced in any superconductor. However, localized

MZMs and their accompanying non-Abelian anyon entanglement are a much more interesting phenomenon. The existence of such operators implies the existence of a degenerate space of ground states in which quantum information can be stored. $2n$ MZM, γ_1, ..., γ_{2n} (they must come in pairs, since each MZM is, in some sense, half a fermion) satisfying the relation $\{\gamma_i, \gamma_j\} = 2\delta_{ij}$, then, the Hamiltonian can be diagonalized simultaneously with the operators $i\gamma_1\gamma_2$, $i\gamma_3\gamma_4$, ..., $i\gamma_{2n-1}\gamma_{2n}$. The ground states can be labelled with ± 1 eigenvalues of these n operators, resulting in $2n$-fold degeneracy. Each MZM pair has a two-state system associated with it. This should be contrasted with a set of spin-1/2 particles, for which there is a two-state system associated with each spin. In the case of MZM, we can connect them as we see fit; different pairs correspond to different choices of basis in the $2n$-dimensional ground state Hilbert space.

Unfortunately, the previous mathematics is too idealized for a real physical system. Instead, there may be self-adjoint Majorana fermionic operators γ_1, ..., γ_{2n} satisfying the anticommutation relations $\{\gamma_i, \gamma_j\} = 2\delta_{ij}$ and $[\mathrm{H}, \gamma_j] \sim e^{-x/\xi}$ where x is the length scale, which can be interpreted as the distance between two MZM in a pair, and ξ is the correlation length associated with the Hamiltonian H. In superconducting systems, ξ is the coherence length. All states above the $2n-1$-dimensional low-energy subspace have a minimum energy Δ. For this situation, to approach ideal, it must be possible to make x large enough that the exponent tends to zero quickly. This can happen, if the operators γ_i are localized at the points x_j. Then, γ_i commutates or anticommutates, up to corrections $\sim e^{-y/\xi}$, with all local bosonic or fermionic operators that can be written in terms of electron creation and annihilation operators, supported by the minimum distance y from some point x_i. The effective Hamiltonian for energies much smaller than Δ is the sum of local terms, which means that the products of operators such as $i\gamma_i\gamma_j$ must have exponentially small coefficients. Therefore, the condition $[\mathrm{H}, \gamma_j] \sim e^{-x/\xi}$ is then satisfied. The number of MZM-operators satisfying this condition must be even. Therefore, if we add a term to the Hamiltonian that relates a single zero mode operator to non-zero mode operators, the zero mode operator remains, since, zero modes can only exist in pairs. The exponential 'protection' of MZM, allowing their quantum degeneracy, is provided by an energy gap, which should be as large as possible for the efficient operation of topological quantum computers. In a broad sense, two marjorams together give a Dirac fermion. However, the MZMs must be spaced far apart for topological protection to be applied.

As firstly shown in work [12], the chiral spin liquid (CSL) state spontaneously breaks time reversal symmetry (TRS), but retains other symmetries. There are two topologically different CSLs sepa-

rated by a quantum critical point. Interestingly, vortex excitations in topologically nontrivial CSLs obey non-Abelian statistics. Kitaev's model [13] on a 'triangular-honeycomb lattice' was studied and it was shown that its exact ground state is a quantum spin liquid (QSL), *i.e.*, a state that spontaneously breaks time reversal symmetry, but not rotational or translational spin symmetry, and has fractional excitations. It is shown that there are two topologically different QSL phases with even and odd Chern numbers, respectively, separated by a quantum phase transition. For a topologically nontrivial (trivial) QSL, vortex excitations obey non-Abelian (Abelian) statistics. The Kitaev's model on this lattice is invariant under time reversal. It is also invariant under lattice inversion and rotation of spins by 180° along the x, y, or z directions, *i.e.*, the spin–orbit interaction lowers the spin symmetry from $SU(2)$ to $D2$. The ground state does not violate either spin symmetries or any translational or point group symmetries of the lattice. The spin correlation function is exactly zero outside of nearest neighbours. However, in both topologically trivial and non-trivial states, the exact ground state spontaneously violates the TRS. As shown by Kitaev, this model can be mapped to a free Majorana model with conserved background Z_2 gauge fields in an enlarged Hilbert space. The physical states are obtained by implementing a set of gauge constraints. For a finite system, the energy difference between ground states with different global fluxes decays exponentially with the linear dimension of the system for gapped Majorana fermions. In the thermodynamic limit, for the Abelian CSL, the ground state degeneracy is fourfold coming from four possible values of the global fluxes, $\Phi_x = \pm 1$ and $\Phi_y = \pm 1$. However, for the non-Abelian CSL the ground state is threefold degenerate because the projection operator annihilates one global ground state. There are six bands $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ corresponding to six sites per unit cell. The spectrum is gapped except, when parameter $D(\mathbf{k}) \equiv \mathrm{Det}[\mathrm{H}(\mathbf{k})] = 0$. It is straightforward to show that $D(\mathbf{k}) = 0$, only when $\mathbf{k} = (\pi, -\pi/\sqrt{3})$ and $J' = \sqrt{3}J$. Thus, there is a quantum phase transition between two fully gapped phases, which occurs at $J' = \sqrt{3}J$. These two phases are topologically distinct as can be seen by directly computing the Chern number ν: for $J' > \sqrt{3}J$, $\nu = 0$, while, for $J' < \sqrt{3}J$, $\nu = \pm 1$. That $\nu = \pm 1$ for $J' < \sqrt{3}J$ can be understood as follows: as $J \to \infty$, the spectrum to first order in J' is gapless with Dirac-cones, as for graphene. Terms of second order in J'/J generate an effective Haldane mass term, which breaks TRS, gaps the Dirac cone, and gives $\nu = \pm 1$ [14].

In the usual QHE, the gap at the Fermi level results from the splitting of the spectrum into Landau levels by an external magnetic field. The scenario considered here is different, and involves a $2D$ semi-metal, where there is degeneracy at isolated points in the Bril-

louin zone between the top of the valence band and the bottom of the conduction band, that is associated with the presence of both inversion symmetry and time-reversal invariance. If inversion symmetry is broken, a gap opens and the system becomes a normal semi-conductor ($\nu = 0$), but, if the gap opens because time-reversal invariance is broken, the system becomes a $\nu = +1$ integer QHE state. If both perturbations are present, their relative strengths determine which type of state is realized. The quantum critical point is at $(J'/J)_c = \sqrt{3}$. For small values of J, the phase is a topologically trivial CSL with Abelian excitations, and for large J, the phase is a topologically nontrivial CSL with vortex excitations obeying Abelian statistics. The spectrum $J \to \infty$ is similar to the Dirac spectrum with a mass gap that vanishes at $J'2/J$. At $J'/J = 2\sqrt{3}/3$, there is a kink, where a jump in $\mathbf{k}$ occurs with minimal energy.

According to Ref. [15], at partial filling of a flat band, strong electronic interactions may favour gapped states harbouring emergent topology with quantized Hall conductivity. Emergent topological states have been found in partially filled Landau levels [16] and Hofstadter bands [17, 18]; in both cases, a large magnetic field is required to engineer the underlying flat band. The recent observation of quantum anomalous Hall (QAH) effects in narrow band moiré systems [19–24] has led to the theoretical prediction that such phases may be realized even at zero magnetic field [22–24]. An observation of Chern insulators at half-integer values of ν suggests spontaneous doubling of the superlattice unit cell, in addition to spin- and valley-ferromagnetism. This is confirmed by Hartree–Fock calculations, which find a topological charge density wave ground state at half filling of the underlying $C = 2$ band, in which the Berry curvature is evenly partitioned between occupied and unoccupied states. It was found the translation symmetry breaking order parameter is evenly distributed across the entire folded superlattice Brillouin zone, suggesting that the system is in the flat band, strongly correlated limit.

These findings show that the interplay of quantum geometry and Coulomb interactions in moiré bands allows for topological phases at fractional superlattice filling that spontaneously break time-reversal symmetry, a prerequisite in pursuit of zero magnetic field phases harbouring fractional statistics as elementary excitations or bound to lattice dislocations. In work [25], there were considered the theoretically predicted and experimentally confirmed topological nodal line semi-metals, focusing, in particular, on the symmetry protection mechanisms of the nodal lines in various materials. Three different protection mechanisms are discussed: a combination of inversion and time-reversal symmetry, mirror reflection symmetry, and non-symmorphic symmetry, and their robustness under

the effect of spin–orbit coupling. It was shown that Dirac semimetal is the result of two doubly degenerate bands crossing near the Fermi level at a discrete point in **k**-space, known as a Dirac point. Demanded by both inversion and time-reversal symmetry, the fourfold degenerate Dirac point has a band dispersion that is linearly dependent with **k**. Such a linearly dispersed band structure causes the low energy excitations near the crossing point to be Dirac fermions.

Previously, the formation of a broad continuum of spinon pair excitations in the $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ ($y = 0.85$, 1.0, $\delta \cong 0.1$) manganites in the 'weak magnetic field' regime $H = 100$ Oe, 350 Oe, 1 kOe in the FC mode was explained in the framework of the Landau quantization models of the compressible spinon gas with fractional values of the factor ν filling three overlapping bands with quantum numbers $n = 1$, 2, and 3 [26, 27]. In the regime of 'strong magnetic field' $H = 3.5$ kOe, the step-like quantum oscillations of temperature dependences of supermagnetization of incompressible spinon liquid were found.

The aim of this work is to establish the mechanisms of topological phase transitions in frustrated manganites $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ ($\delta \cong 0.1$) induced by an increase of the measuring magnetic field. We investigated the evolution of the low-energy spinon-pairs' excitation in the first Landau zone in $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ frustrated manganites caused by changes in the strength H of the measuring field. An alternation of spiky double—peaks and truncated hill—features of 'supermagnetization' $M(T)$, characteristic of two types of excitation of $2D$ Majorana fermions in hidden topological states CSL1 and CSL2 of quantum chiral spin liquid, was detected.

2. MATERIAL AND METHODS

Samples of self-doped manganites $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ ($\delta \cong 0.1$) were obtained from high-purity oxides of lanthanum, samarium and electrolytic manganese, taken in a stoichiometric ratio. The synthesized powder was pressed under pressure 10 kbar into discs of 6 mm in diameter, 1.2 mm thick and sintered in air at a temperature of 1170°C for 20 h followed by cooling at a rate of 70°C/h.

The resulting tablets were a single-phase ceramic according to x-ray data. X-ray studies were carried out with 300 K on DRON-1.5 diffractometer in radiation $NiK_{\alpha_1+\alpha_2}$. Symmetry and crystal lattice parameters were determined by the position and character splitting reflections of the pseudocubic lattice perovskite type. Temperature dependences of dc magnetization were measured using a VSM EGG (Princeton Applied Research) vibrating magnetometer and a nonindustrial magnetometer in FC mode.

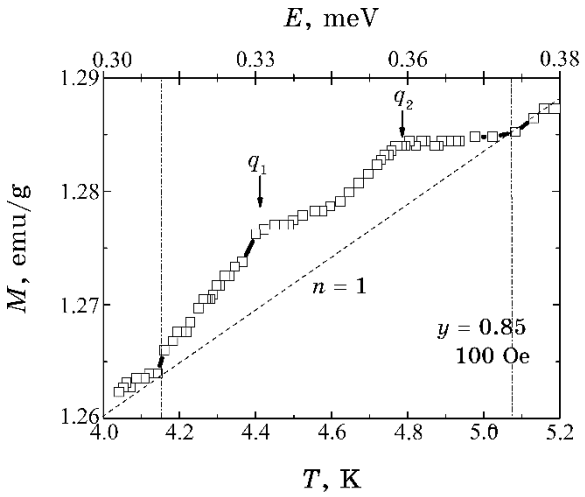


Fig. 1. The thermal excitation of two coupled Majorana zero modes with energy $E_{MZM} \cong 0.35$ meV in the form of a truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{MZM} \cong 4.6$ K of the temperature dependence of the magnetization in external magnetic field $H = 100$ Oe (CSL1 state).

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

In this work, the thermal excitation of two coupled Majorana zero modes with energy $E_{MZM} \cong 0.35$ meV in the form of two wide overlapping peak features of the temperature dependence of the magnetization has been discovered in the first Landau zone with $n = 1$ of the quantized spectrum of spinons in $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ in external magnetic field $H = 100$ Oe (Fig. 1). As can be clearly seen from this figure, the temperature dependence of the supermagnetization of the sample $M(T)$ in the first Landau zone in the magnetic field 100 Oe has the shape of a truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{MZM} \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on point defects [1–11]. A slight increase of the magnetic field up to 350 Oe led to a dramatic change in the shape of the temperature dependence of the magnetization of the sample: a singularity of supermagnetization $M(T)$ in a field $H = 350$ Oe has a distinct shape of two weak spiky peaks near the average temperature $T \cong 5$ K (Fig. 2).

According to Refs. [28, 29, 30], these spiky features in the magnetic response arise from excited states containing either only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states in which fermions are closely coupled to fluxes. The structural factor is significantly different in the Abelian and non-Abelian QSLs. Coupled fermion-flow composites appear only in the non-Abelian

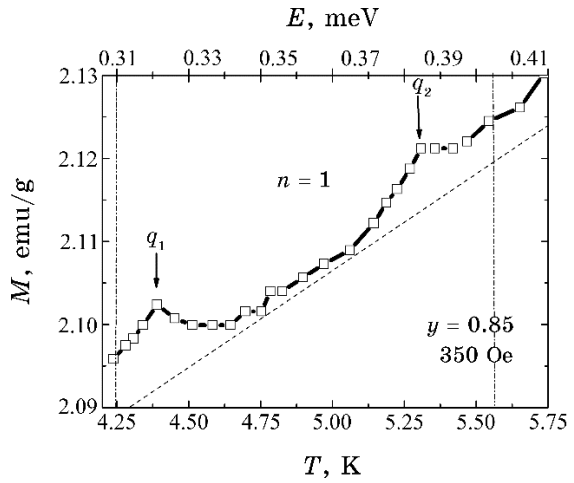


Fig. 2. The thermal excitation of spiky features in the magnetic response arise from excited states containing either only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to fluxes near average temperature $T \cong 5$ K in external magnetic field $H = 350$ Oe (CSL2 state).

phase. The main feature of the dynamical structure factor at the isotropic point of the non-Abelian phase is the presence of a pointed δ-component caused by Majorana fermions coupled to flow pairs and a broad hump-like component caused by fermion continuum excitation. In external magnetic field $H = 1$ kOe magnetic response appears in the first Landau zone in the shape of a truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{MZM} \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on point defects (Fig. 3).

An alternate permutation of the spiky double—peaks and truncated hill—features of the magnetization $M(T)$ in $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ may be explained by the existence in this material of two well-known in the literature hidden states CSL1 and CSL2 of the chiral spin liquid [1]. In external magnetic field $H = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of supermagnetization of incompressible quantum spinon liquid were found (Fig. 4).

It is of interest to consider in more detail the main results of previous theoretical works devoted to the excitation of low-energy Majorana excitations in two hidden states of a chiral quantum spin liquid. According to Ref. [31], in the classical limit, the dynamic structure factor of a spin system is closely related to the static susceptibility by the simple relation $S(\mathbf{k}) = T\chi(\mathbf{k}, \omega = 0)$. Near the quantum critical point, this relationship is much more complicated. In

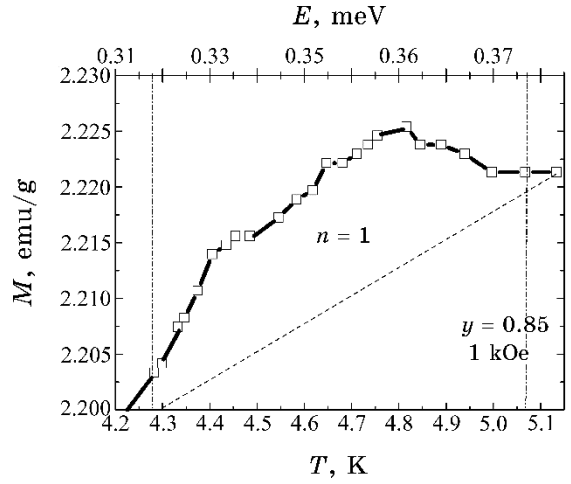


Fig. 3. The thermal excitation of two coupled Majorana zero modes with energy $E_{MZM} \cong 0.35$ meV in the shape of a truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{MZM} \cong 4.6$ K in external magnetic field $H = 1$ kOe (CSL1 state).

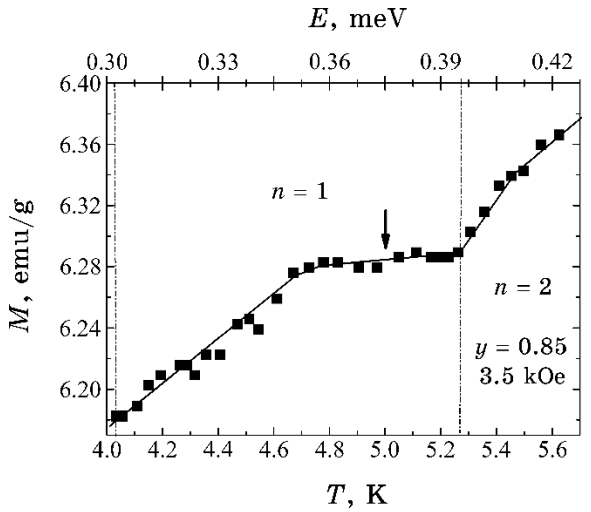


Fig. 4. The thermal excitation of a step-like feature of temperature dependence of supermagnetization of incompressible quantum spinon liquid near average temperature $T \cong 5$ K in external magnetic field $H = 3.5$ kOe.

the absence of structural disorder, static measurements cannot sense fluctuating order.

However, if the disorder is high enough, fluctuations can affect low-energy states. Weak structural disorder creates a low-frequency

quasi-elastic part of the spectral function $S(\mathbf{k}, \omega)$. In other words, disorder excludes the spectral gap from consideration, but changes the integral spectral function little. In the presence of weak structural disorder, the function $S(\mathbf{k}, \omega = 0)$ should exhibit dispersion similar to a pure system and therefore can be used to determine the nature of the ordered phase. Thus, the static magnetic susceptibility $\chi(\mathbf{k}, T)$ of a fluctuating spin system is related in the classical limit to the dynamic structure factor $S(\mathbf{k}, \omega = 0)$ by the simple relation $\chi(\mathbf{k}, T) = S(\mathbf{k})/T$. This allows suggest that measurements of static magnetic susceptibility in systems with low structural disorder can be used as a source of information about the integral spectral function of fluctuating spin phases. In the phase with quantum disorder, the presence of any order parameter makes obvious the connection of the system with an external influence that breaks its symmetry. In the case of charge stripes, the Fourier component $V_{\mathbf{k}}$ of the weak potential of the applied external field leads to a linear response $<\rho_{\mathbf{k}}> = \chi_{ch}(\mathbf{k})V_{\mathbf{k}} + ...$ of a charge stripe system with fluctuating quantum disorder. There is also the question of the reasons for the appearance of density of states waves of one type or another. It is shown that, during the formation of a SDW, here is no difference between the strong coupling limit, in which spin stripes can be considered as a phase separation into metal stripes of excess charge and almost non-conducting AFM bands between them, and the Hartree–Fock description of spin stripes in the weak coupling limit. In the limit of weak coupling, SDW appears because of the opening of small gaps on various segments of the phase transition with a good nesting.

An important consequence of Kitaev's model for QSL [13] is the splitting of electrons into a set of unusual quasi-particles—Majorana fermions, which leads to the appearance in the spectrum of magnetic low-energy excitations of the ground state of chiral spin liquids of several bands of Majorana fermions, the width of which significantly depends on magnetic gauge fluxes and external perturbations. Relatively recently, evidence of this splitting was discovered in α-$RuCl_3$ using neutron scattering techniques, which were explained in [28]. In Ref. [28], a theoretical study of the dynamic structure factor $S^{ab}(\mathbf{q}, \omega)$, a two-dimensional quantum spin liquid in gapless and gap phases was carried out within the framework of the Kitaev's model for a hexagonal spin lattice. The existence of unusual hump-like features of the structure factor caused by the excitation of the continuum of Majorana fermions and the appearance of gauge fluxes is shown. It was found that in both the gap and gapless phases of the QSL, the response disappears at excitation energy values below the gap value Δ, which is directly related to the appearance of the gauge field. A similar gap was found in the

modified Kitaev's model in the spectrum of circular excitation. At excitation energies higher than the gap energy Δ, nonzero contributions of fermions to the structure factor $S^{ab}(\omega)$ arise only from excited states with parity opposite to the parity of the ground state. As a result, two excitation modes of Majorana fermions are realized: mode I and mode II. Mode II contains a spiky response, while mode I has no spiky response. In case I, the ground state of the QSL has an odd number of excitations, while, in case II, either there are no magnetic excitations, or their number is even. In mode I, a wide hump-like magnetic response to external excitation is observed, while in case II, the response should be narrow. Responses may overlap or be separate. For case I, the energy-wide response ω is dominated by single-particle excitations, so it manifests itself only within the bandwidth of material fermions.

In Ref. [29], exact results were obtained for the structure factor in the gap and gapless, Abelian and non-Abelian phases of the QL. The structure factor has features when quasi-particles appear in the form of Majorana fermions and Z_2 gauge field flows. In addition to the broad hump-like continuum of fractional spin excitations, the authors found spiky features in the magnetic response. These spiky features arise from excited states containing both only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to the fluxes. The structure factor is significantly different in Abelian and non-Abelian QSL. Fermion-flow coupled composites appear only in the non-Abelian phase. The main feature of the dynamic structure factor at the isotropic point of the non-Abelian phase ($J_x = J_y = J_z$) is the presence of a pointed δ-component caused by Majorana fermions associated with flux pairs and a broad hump-like component caused by the excitation of the fermion continuum. The beginning of the broad magnetic response feature corresponds to the edge of the Majorana fermion zone. It should be noted that the width of the response of free fermions practically coincides with the width of the calculated density-of-states function $N(\omega)$ of Majorana fermions in the zero-flux phase.

According to Kitaev's model [13], a system of spins with $S = 1/2$ occupy nodes in a hexagonal lattice. The spins interact *via* anisotropic Ising exchange J_a between nearest neighbours, where the three directions designated $a = x, y, z$ select three valence bonds for a given lattice position. Kitaev's model was supplemented in Ref. [29] with a three-spin exchange interaction created by a weak external magnetic field. Circular three-spin exchange interactions break time symmetry and create a gap in the spectrum of Majorana fermions, which leads to an increase in non-Abelian excitations [32]. The first term of the Hamiltonian of the extended Kitaev's

model used in Ref. [29] sums up the (nn) Ising exchange interactions in the spin system between two neighbouring i, j nodes of the spin lattice in terms of the Pauli matrices σ_j^a. The additional Hamiltonian term, taken with the coefficient K, describes (nnn) exchange interactions between three spins σ_j^a, σ_j^c, σ_j^b combined with each pair of bonds $\langle ij\rangle_a$ and $\langle jk\rangle_b$ for node j of the crystal lattice. For $K = 0$, two stable phases can exist, known in the literature as gapless and gap Abelian quantum spin liquids. At $K \neq 0$, all these phases acquire a gap and the excitations for the QSL state that were previously gapless become non-Abelian. In all phases, the independent degrees of freedom are Z_2 gauge fluxes located in the cells of the crystal lattice and dynamic Majorana fermions located at lattice sites. The time evolution of Majorana fermions is generated by a Hamiltonian, the shape of which is determined by the particular configuration Z_2 of the gauge field. As noted in [29], different representatives of the family of Kitaev's Hamiltonians correspond to a set of qualitatively different responses. What all these responses have in common is that the spin correlations found are ultrashort [33]: the structure factor contains contributions from correlators only of local or nearest neighbours that have the same spin components. This is a consequence of the static nature of the emerging Z_2 gauge flows.

Only the dependences of the dynamic structure factor $S(\mathbf{q}=\mathbf{0}, \omega)$ on the excitation frequency were presented in the work [29]. In all cases, the dynamic response has a gap, regardless of the existence of a gap in the excitation spectrum of the quantum spin liquid. The minimum gap Δ corresponds to the case of the formation of flow pairs in the QL in adjacent cells of the crystal lattice. The plot of one of the broad components of the magnetic response $S(\mathbf{q}=\mathbf{0}, \omega)$ corresponds to the excitation of Majorana fermions. Its low-energy beginning corresponds to the gap Δ in phase with gapless Majorana excitations, while the end is in the gap Majorana phase. As shown in the work, this broad response occurs when one or two fermions are excited, depending on the spin component and the parameters of the Hamiltonian. In the case of $J_x/J_z = J_y/J_z$, there are only two response components—$S^{zz}(\omega)$ and $S^{xx}(\omega) = S^{yy}(\omega)$. For Abelian states of the QSL, it was found that in the isotropic model the response $S^{aa}(\omega)$ is not equal to zero at an excitation energy higher than the energy Δ required to create flux pairs. This dominant contribution arises from single excitations of Majorana fermions, but the tail extends to higher energies. Although the bandwidth of Majorana fermions mainly determines the magnetic response of a spin system to an external perturbation, the dependence of the response intensity is not related by a simple relation to the fermion density of states function since the response involves the multiplication of Ma-

jorana fermions in the presence of flux pairs. However, it reflects such characteristic features of the density function of Majorana states as, for example, the van Hove singularity. According to Ref. [34], the wide hump-like response of neutron scattering by a system of spins in the QL has several different reasons. Firstly, this is scattering, in which any movement of spins with a wave vector $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ requires the creation of many magnetic excitations. Secondly, this is not a simple excitation of magnons, since only fractional magnetic excitations are involved in it, which are created simultaneously and thus the scattering process is multiparticle. Thirdly, when describing the low-energy spectrum, quasi-particles do not come first, so the dispersion relation $\omega(\mathbf{q})$ is, in principle, not significant. In the case of a Z_2 spin liquid, in which the triplet excitation decays into a pair of $S=1/2$ spinons, fractional magnetic excitations are considered as magnetic moments within the quantum dimer model. In order to be observable, each individual spinon must behave like a coherent free particle in the limit of low excitation energies. However, it is still unclear in what energy range such long-lived well-defined fractional particles will exist. The case of symmetrical fragmentation into two particles is too simple a scenario. Apparently, many other quasi-particles additionally arise, which makes it possible to approach cartridge-structures of particles with a wide variety of different crushing schemes. Fractional quasi-particles are not required to have a wide continuous spectrum. Instead, they may form bound or localized states. There is the possibility of deconfinement of quantum chirality at the bicritical point of the phase diagram, which separates two phases with the presence of confinement of quantum spin liquid excitations [35, 36]. Deconfinement of bound states of fractional particles is accompanied by the expenditure of energy required for their decoupling. This does not exclude the possibility of the formation of new discrete composite states with finite binding energy. One of these cases is crushing with a very large excitation asymmetry, in which the flow can be very heavy and inactive, that is, have a very small zone width. Thus, it can interact with an arbitrary number of torques with almost constant energy and thereby produce a conservation of extremely inefficient torques. This leads to broad features of particle excitation, which is typical for photons [36]. The experimental results obtained in this work as well as interpretation of them are in a good agreement with the theoretical predictions discussed above.

4. CONCLUSION

The temperature dependence of the 'supermagnetization' $M(T)$ of $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ in the first Landau zone in the magnetic field 100

Oe has the shape of a truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{MZM} \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on point defects. A slight increase of the magnetic field up to 350 Oe led to a dramatic change in the shape of $M(T)$: a singularity of 'supermagnetization' in a field $H = 350$ Oe has a distinct shape of two weak spiky peaks near the average temperature $T \cong 5$ K. These spiky features in the magnetic response arise from excited states of the chiral QSL containing both only static magnetic fluxes and no mobile fermions or from excited states in which fermions are closely coupled to fluxes. Coupled fermion-flow composites appear only in the non-Abelian phase. In external magnetic field $H = 1$ kOe, magnetic response appears in the first Landau zone in the shape of a truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{MZM} \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on point defects. An alternate permutation of the spiky double—peaks and truncated hill—features of the magnetization $M(T)$ in $La_{0.15}Sm_{0.85}MnO_{3+\delta}$ may be explained by the existence in this material of two well-known in the literature hidden states of the chiral spin liquid. In external magnetic field $H = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of supermagnetization of incompressible quantum spinon liquid were found.

REFERENCES

1. K. Laubscher and J. Klinovaja, arXiv:2104.14459v2 [cond-mat.mes-hall] (13 Aug 2021).
2. G. Moore G and N. Read, *Nucl. Phys. B*, **360**: 362 (1991); doi:10.1016/0550-3213(91)90407-O
3. G. E. Volovik, *JETP Lett.*, **70**: 609 (1999); https://doi.org/10.1134/1.568223
4. N. Read and D. Green, *Phys. Rev. B*, **61**: 10267 (2000); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10267
5. T. Senthil and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. B*, **61**: 9690 (2000); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9690
6. D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 268 (2001); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.268
7. G. E. Volovik, *JETP Lett.*, **90**: 398 (2003); https://doi.org/10.1134/S0021364009170172
8. S. Huang, arXiv:2111.06703v2 [cond-mat.str-el] (16 Nov 2021).
9. A. Y. Kitaev, *Ann. Phys.*, **303**: 2 (2009); doi:10.1016/S0003-4916(02)00018-0
10. C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **80**: 1083 (2008); https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1083
11. S. D. Sarma, M. Freedman, and C. Nayak, arXiv:1501.02813v2 [cond-mat.str-el] (14 May 2015).
12. Hong Yao and S. A. Kivelson, arXiv:0708.0040v3 [cond-mat.str-el] (14 Dec 2007).

13. A. Y. Kitaev, *Annals of Physics*, **321:** 2 (2006); https://doi.org/10.1016/j.aop.2005.10.005
14. F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, **61:** 2015 (1988); http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.6 1.2015
15. H. Polshyn, Y. Zhang, M. A. Kumar, T. Soejima, P. Ledwith, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Vishwanath, M. P. Zaletel, and A. F. Young, arXiv:2104.01178v1 [cond-mat.str-el] (2 Apr 2021).
16. D. C. Tsui, H. L. Stormer, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.*, **48:** 1559 (1982); doi:10.1103/PhysRevLett.48.1559
17. L. Wang, Y. Gao, B. Wen, Z. Han, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Koshino, J. Hone, and C. R. Dean, *Science*, **350:** 1231 (2015); doi:10.1126/science.aad2102
18. E. M. Spanton, A. A. Zibrov, H. Zhou, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. P. Zaletel, and A. F. Young, *Science*, **360:** 62 (2018); doi:10.1126/science.aan8458
19. G. Chen, A. L. Sharpe, E. J. Fox, Y.-H. Zhang, S. Wang, L. Jiang, B. Lyu, H. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, Z. Shi, T. Senthil, D. Goldhaber-Gordon, Y. Zhang, and F. Wang, *Nature*, **579**: 56 (2020); doi:10.1038/s41586-020-2049-7
20. P. Stepanov, M. Xie, T. Taniguchi, K. Watanabe, X. Lu, A. H. MacDonald, B. A. Bernevig, and D. K. Efetov, arXiv:2012.15126 [cond-mat] (2020).
21. H. Polshyn, J. Zhu, M. A. Kumar, Y. Zhang, F. Yang, C. L. Tschirhart, M. Serlin, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. H. MacDonald, and A. F. Young, *Nature*, **588:** 66 (2020); doi:10.48550/arXiv.2210.06506
22. Y.-H. Zhang, D. Mao, Y. Cao, P. Jarillo-Herrero, and T. Senthil, *Phys. Rev. B*, **99:** 075127 (2019); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.075127
23. P. J. Ledwith, G. Tarnopolsky, E. Khalaf, and A. Vishwanath, *Physical Review Research*, **2:** 023237 (2020); https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.023238
24. C. Repellin and T. Senthil, *Physical Review Research*, **2:** 023238 (2020); doi:10.1103/PhysRevResearch.2.023238
25. Shuo-Ying Yang, Hao Yang, E. Derunova, Stuart S. P. Parkin, Binghai Yan, and Mazhar N. Ali, *Advances in Physics*: **X**, 1 (2017); doi:10.1080/23746149.2017.1414631
26. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Fizika Tverdogo Tela*, **63:** 639 (2021); doi:10.21883/FTT.2021.05.50814.006
27. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Fizika Tverdogo Tela*, **64:** 181 (2022); doi:10.21883/FTT.0000000000
28. J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. Lett.*, **112:** 207203-1 (2014); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.207203
29. J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. B*, **92:** 115127 (2015); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.115127
30. J. Knolle and R. Moessner, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **10:** 451 (2019); https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013401
31. S. A. Kivelson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald, *Rev. Mod. Phys.*, **75:** 1201 (2003); https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.1201
32. V. Lahtinen, *New J. Phys.*, **13:** 075009 (2011); doi:10.1088/1367-2630/13/7/075009

33. G. Baskaran, S. Mandal, and R. Shankar, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 247201 (2007); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.247201
34. J. Knolle and R. Moessner, arXiv:1804.02037v1 [cond-mat.str-el] (5 Apr 2018).
35. T. Senthil, A. Vishwanath, L. Balents, S. Sachdev, and Matthew P. A. Fisher, *Science*, **303**: 1490 (2004); doi:10.1126/science.1091806
36. Anders W. Sandvik, *Phys. Rev. Lett.*, **98**: 227202 (2007); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.227202

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 785–791
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.785

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 68.37.Hk, 73.40.Gk, 73.43.Qt, 75.47.-m, 75.50.Tt, 75.70.-i, 81.40.Rs

The Estimating Method for the Enhancement of the Magnetization in the Fe/Gd_2O_3 Nanostructure Resulting from the *f*–*d*-Exchange Interaction

A. M. Kasumov, A. I. Dmitriev, K. A. Korotkov, V. M. Karavaieva, and A. I. Ievtushenko

I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Sciences, N.A.S. of Ukraine,
3, Omeljan Pritsak Str.,
03142 Kyiv, Ukraine

The tunnelling magnetoresistance (*TMR*) effect in Fe/Gd_2O_3 nanostructure consisting of Fe island film deposited on Gd_2O_3 layer is investigated. In Fe, Co, Ni/rare earth metals (REM) oxide nanostructures, an exchange *f*–*d* interaction occurs in the region of their interface due to wave-functions' hybridization of *f*- and *d*-electrons with unfilled shells. This leads to an additional magnetization M_{f-d} and effective magnetic field H_{f-d} corresponding to it. The practical value of this enhancement of magnetic properties is that it is achieved in a nanoscale volume without the use of energy or amplification devices. For nanotechnology applications, this fact is important. A method is proposed to determine H_{f-d} and M_{f-d} based on the study of *TMR*(**H**) dependence, information about which is lacking. The hybridization propagation region in the Fe/Gd_2O_3 structure is shown to extend at least 70 nm deep in the REM oxide layer.

Досліджено ефект тунельного магнетоопору (*TMR*) в наноструктурі Fe/Gd_2O_3, що складається з острівцевої плівки Fe, нанесеної на шар Gd_2O_3. В наноструктурах оксидів Fe, Co, Ni/рідкісноземельних металів (РЗМ) в області їхньої межі поділу виникає обмінна *f*–*d*-взаємодія, зумовлена гібридизацією хвильових функцій *f*- і *d*-електронів з незаповненими оболонками. Це приводить до додаткової намагнетованости M_{f-d} і відповідного їй ефективного магнетного поля H_{f-d}. Практична цінність такого посилення магнетних властивостей полягає в тому, що воно досягається в нанорозмірному об'ємі без використання енергії або підсилювальних пристроїв. Для нанотехнологічних застосувань цей факт є важливим. Запропоновано метод визначення H_{f-d} і M_{f-d} на основі дослідження залежности *TMR*(**H**), інформація про яку відсутня. Показано, що область поширення гібридизації в структурі Fe/Gd_2O_3 простягається щонайменше на 70 нм углиб оксидного шару РЗМ.

Key words: tunnelling magnetoresistance, Fe, rare earth metals' oxide, exchange f–d interaction.

Ключові слова: тунельний магнетоопір, Fe, оксид рідкісноземельних металів, обмінна f–d взаємодія.

(Received 8 August, 2023)

1. INTRODUCTION

In nanostructures consisting of films of the iron group metals Fe, Co, Ni and rare earth metal (REM) oxides, f–d-exchange interaction occurs between atoms with unfilled f- and d-electron shells contained in the film in the region of their interface [1].

It has been shown by the anomalous Hall effect method [2] that such exchange f–d interaction leads to an increase of their magnetization by the value of M_{f-d}. In this case, many properties of the nanostructure related to magnetization are enhanced: magnetoresistance [3], Faraday effect [4], electron paramagnetic resonance [5], conductivity of MDM structures [6], and tunnelling magnetoresistance. The practical value of this property enhancement is that it is achieved at the nanoscale without energy consumption and without the use of amplifying devices. This fact is important for the application of nanotechnology.

The aim of the present work is the estimation of the magnitude of the effective magnetic field H_{f-d} and the magnetization M_{f-d} in Fe, Co, Ni/REM oxide nanostructures, for which no information is available.

In order to achieve this goal, a Fe/Gd_2O_3 nanostructure consisting of a Fe island film deposited on a Gd_2O_3 layer has been selected as the object of study. These materials were chosen because both Fe in the series of the iron group and Gd in the series of the lanthanides possess one of the largest effective magnetic moments $\mu_{Fe} = 7.13\mu_B$ and $\mu_{Gd} = 7.95\mu_B$ [7]. There is a high energy of exchange f–d interaction arising between islands of Fe film and the layer of Gd_2O_3, on which they are located, according to the theory [8].

The conductivity in island films is due to tunnelling transitions of electrons through small gaps of a few angstroms that separate the islands from each other [9]. A tunnelling magnetoresistance (*TMR*) effect realized by the simultaneous influence of the exchange f–d interaction between Fe and Gd_2O_3 occurs when an external magnetic field **H** is applied to the island film. The peculiarities of the *TMR*(**H**) field dependence under these conditions allow estimating H_{f-d} and M_{f-d}, as well as their dependence on structural layer thickness.

2. EXPERIMENTAL ENVIRONMENTS

The Fe and Gd_2O_3 films were deposited on a glass substrate by electron beam evaporation of targets with similar composition from chemically pure reactants. The deposition conditions were: Fe—vacuum $p = 3 \cdot 10^{-3}$ Pa, film growth rate $\upsilon = (5/10)$ nm/min, substrate temperature $t_{Sub} = (30/40)$°C; Gd_2O_3—O_2 partial pressure $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ Pa, film growth rate $\upsilon = (3/10)$ nm/min, substrate temperature $t_{Sub} = (30/50)$°C. The Fe/Gd_2O_3 film structures were prepared by sequentially depositing Gd_2O_3 and then Fe layer on the substrate. The Fe island layer thickness was of 30 nm for all samples, while Gd_2O_3 thickness varied between 45 nm and 70 nm. For comparison, a similarly thick Fe film was deposited on a glass substrate without Gd_2O_3. The ends of the Fe films were coated with Cu electrodes by thermal evaporation for soldering conductors.

To stabilize the resistivity of the Fe island films, which increases due to oxidation in air, the samples were kept in the atmosphere at room temperature for 3 days. The Fe islands were coated with a thin layer of oxide preventing further oxidation and resistance change, which allowed *TMR* measurement. The surface oxidation of Fe islands did not pose a threat to the achievement of the goal, since we have previously shown in Ref. [1] that the exchange f–d interaction occurs not only at the interface of oxides with Fe, but also with Fe_3O_4. Magnetite Fe_3O_4 is a semi-metal due to its conductivity. It does not prevent the tunnelling of electrons between islands.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Morphology of the Fe/Gd_2O_3 Nanostructure

Figure 1 shows an electron-microscope image of the Fe film (30 nm) on a layer of Gd_2O_3 (45 nm). It also shows an electronogram of this nanostructure. The image was acquired on a Tescan Mira SLMU scanning electron microscope.

The morphology of the Fe film corresponds to that of the island film. The islands have an asymmetric shape, apparently, due to oxidation in air. The average size of the islets ranges from 20–100 nm. The surface of the islands is inhomogeneous with cluster nanostructure.

Electronogram analysis shows that Fe film is polycrystalline, and the Gd_2O_3 film is amorphous. Electron phase analysis shows that 3 strong Fe lines each $d_1 = 2.0268$ Å, $d_2 = 1.4221$ Å, $d_3 = 1.1702$ Å [10] and Fe_3O_4 $d_1 = 2.967$ Å, $d_2 = 2.532$ Å, $d_3 = 1.616$ Å are present in the diagram [11]. Therefore, we can assume that the most likely model

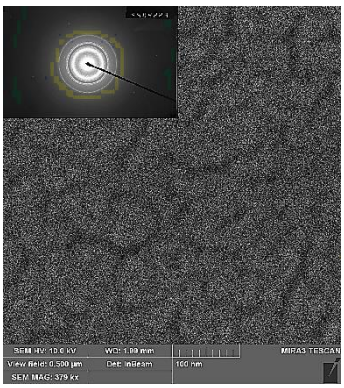


Fig. 1. Electron-microscopy image of a Fe film (30 nm) on a layer of Gd_2O_3 (45 nm) and an electronogram of this nanostructure.

for air-exposed iron islands is the core–shell configuration, where the core is Fe and the shell is Fe_3O_4 iron oxide. The average size of the coherent scattering regions of the Fe film determined from the electronogram by the Selyakov–Scherrer method is of 9.4 nm.

3.2. Estimated Value of the H_{f-d} and M_{f-d}

The *TMR* of Fe films deposited without and with Gd_2O_3 sublayer was calculated using the formula [9]

$$TMR = \frac{R(\mathbf{H}) - R(\mathbf{0})}{R(\mathbf{0})}, \qquad (1)$$

where $R(\mathbf{0})$ and $R(\mathbf{H})$ are resistances of the film without and under the influence of the external magnetic field **H**. The vector **H** was chosen perpendicular to both the Fe films surface and the vector of the current flowing through them.

Figure 2 shows the $TMR(H)$ dependence of 30 nm thick Fe island films deposited on a substrate without (curve *1*) and with (curve *2*) a Gd_2O_3 sublayer.

The $TMR(\mathbf{H})$ dependence for the two samples has some common features. First, *TMR* is a negative value, which is due to the influence of the magnetic field on the orientation of the electron spins in the islands: as *H* increases, more and more spins are oriented along the field direction, which facilitates the tunnelling of electrons between the islands without expending energy for spin rotation. In this case, the charge-transfer resistance decreases, and the *TMR* becomes negative.

The second feature is the appearance of a saturation region at

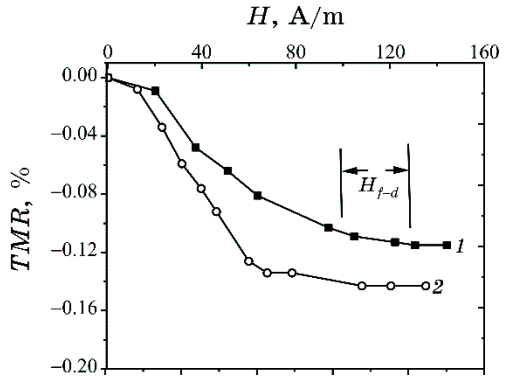


Fig. 2. *TMR* dependence on strength *H* for Fe (30 nm) (curve *1*) and Fe (30 nm)/Gd_2O_3 (70 nm) (curve *2*).

high field strength, which is a result of the all electron-spins' orientation in the islands along the direction of the vector **H**. At this point, the *TMR* no longer depends on the field strength *H*. For the Fe film on glass without a Gd_2O_3 sublayer (Fig. 2, curve *1*), the application of a much higher field strength $H_{\mathrm{Fe}}^{Sat} = 130.62$ A/m than for the Fe film on Gd_2O_3 (Fig. 2, curve *2*) $H_{\mathrm{Fe/Gd_2O_3}}^{Sat} = 108.02$ A/m, where H_{Fe}^{Sat} and $H_{\mathrm{Gd_2O_3}}^{Sat}$ are the external magnetic-field strengths required to reach the saturation region of the *TMR*(*H*) curve for Fe films without and with Gd_2O_3 sublayer, respectively. The reason for this difference cannot be due to the shielding of the strong magnetic field by the Gd_2O_3 layer, since it is paramagnetic with a relatively low value of magnetic permeability. The most likely reason for the decrease in the *H* value required to reach the *TMR* saturation state in the Fe/Gd_2O_3 structure (Fig. 2, curve *2*) compared to Fe without Gd_2O_3 (Fig. 2, curve *1*) could be the influence of the exchange *f*–*d* interaction between Fe and Gd_2O_3. This interaction leading to the appearance of an additional magnetization M_{f-d} and its corresponding effective field H_{f-d} should facilitate the achievement of the saturation state *TMR*(*H*) in Fe films due to the joint influence of the external field **H** and the effective magnetic field H_{f-d} on the Fe/Gd_2O_3 structure. In this case, the value of H_{f-d} is the difference between the saturation field values obtained in Fe films without and with the Gd_2O_3 layer (as shown in Fig. 2), *i.e.*,

$$H_{f-d} = H_{\mathrm{Fe}}^{Sat} - H_{\mathrm{Fe/Gd_2O_3}}^{Sat}, \qquad (2)$$

The obtained expression (2) can be used to determine the value of H_{f-d} based on the experimental *TMR*(*H*) dependence. In our case, $H_{f-d} = 22.6$ A/m.

Figure 3 shows the results of H_{f-d} calculations for the Fe/Gd_2O_3

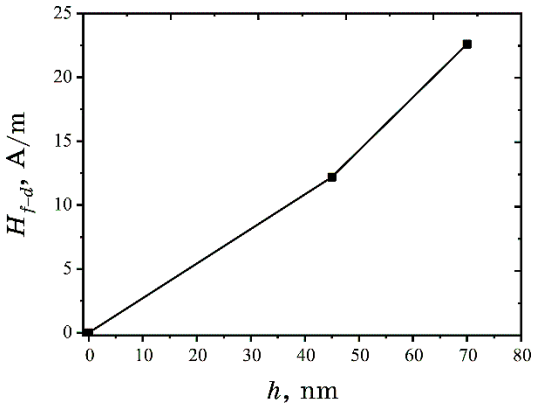


Fig. 3. Dependence of H_{f-d} on the thickness h of Gd_2O_3 film in Fe/Gd_2O_3 nanostructure.

structure as a function of Gd_2O_3 thickness.

As can be seen (Fig. 3), as the thickness of the Gd_2O_3 layer increases from 0 to 70 nm, the value of H_{f-d} reaches a value of 22.6 A/m, which is 20.9% of the saturation field value of 108 A/m in the Fe (30 nm)/Gd_2O_3 (70 nm) structure.

The effective magnetic field H_{f-d} is related to the magnetic flux M_{f-d} by the equation

$$H_{f-d} = \chi M_{f-d}, \tag{3}$$

where χ is the magnetic permeability as a function of the effective magnetic field strength. For the Fe (30 nm)/Gd_2O_3 (70 nm) structure, $M_{f-d} = 3.4 \cdot 10^5$ A/m. In estimating the value of M_{f-d}, it was assumed that the nature of the χ field dependence for the Fe (30 nm)/Gd_2O_3 (70 nm) structure is similar to the χ dependence of iron-ARMCO (technically pure iron) and insignificantly different in magnitude.

The influence of the exchange f–d interaction extends in Gd_2O_3 oxide to a significant distance ≥ 70 nm from the Fe interface. Large distances have been observed in other REM oxides too, while investigating other magnetic properties by nanostructures consisting of films of the iron-group metals (Fe, Co, Ni) and rare earth oxides [1].

4. CONCLUSIONS

A method is proposed to determine the effective magnetic-field strength H_{f-d} and the magnetization value M_{f-d} caused by the exchange f–d interaction. In Fe, Co, Ni/REM oxide nanostructures in

their interface region, an exchange f–d interaction occurs because of hybridization of wave functions of f- and d-electrons with unfilled shells. This results in an additional magnetization M_{f-d} and the corresponding effective field H_{f-d}. The method allows the determination of H_{f-d} and M_{f-d} and their dependence on the experimental conditions based on the TMR**(H)** study.

It is shown that the hybridization-propagation region in the Fe (30 nm)/Gd_2O_3 (70 nm) structure extends to a depth of at least 70 nm in the REM oxide layer. The maximum values of H_{f-d} and M_{f-d} obtained for Fe (30 nm)/Gd_2O_3 (70 nm) nanostructure are of 22.6 A/m and $3.4{\cdot}10^5$ A/m, respectively.

REFERENCES

1. A. M. Kasumov, A. I. Dmitriev, K. A. Korotkov, V. M Karavaeva, K. O. Vyshnevska, and A. I. Ievtushenko, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **13**, No. 4: 434 (2022); https://doi.org/10.15407/hftp13.04.434
2. A. M. Kasumov, A. I. Dmitriev, M. V. Radchenko, A. E. Baybara, O. I. Bykov, K. A. Korotkov, V. M. Karavaeva, K. O. Vyshnevska, O. I. Olifan, and A. I. Ievtushenko, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **13**, No. 1: 105 (2022); https://doi.org/10.15407/hftp13.01.105
3. A. M. Kasumov, V. M. Karavaeva, A. A. Mikitchenko, K. O. Shapoval, M. A. Perepelitsa, and G. V. Lashkarev, *Powder Metall Met. Ceram.*, **57**: 325 (2018); https://doi.org/10.1007/s11106-018-9985-x
4. A. M. Kasumov, V. M. Karavayeva, K. O. Shapoval, and G. V. Lashkarov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, Iss. 1: 181 (2018); https://doi.org/10.15407/nnn.16.01.181
5. A. M. Kasumov, A. I. Dmitriev, Yu. M. Bataiev, M. M. Bataiev, V. M. Karavaeva, and K. A. Korotkov, A. I. Ievtushenko, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **12**, No. 2: 144 (2021); https://doi.org/10.15407/hftp12.02.144
6. A. M. Kasumov, A. I. Dmitriev, Yu. M. Bataiev, M. M. Bataiev, V. M. Karavaeva, K. A. Korotkov, and A. I. Ievtushenko, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **12**, No. 2: 144 (2021); https://doi.org/10.15407/hftp12.02.144
7. G. V. Samsonov, *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* (New York: Springer: 1968); https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6066-7)
8. G. T. Trammell, *Phys. Rev.*, **131**: 932 (1963); https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.932
9. J. S. Moodera and G. Mathon, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, Nos. 1–3: 248 (1999); https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00515-6
10. *Powder Diffraction Files* (PDF [06-0696]). Powder Diffraction File™ (PDF®) Search; https://www.icdd.com/pdfsearch/
11. *Powder Diffraction Files* (PDF [19-629]). Powder Diffraction File™ (PDF®) Search; https://www.icdd.com/pdfsearch/

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 793–802
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.793

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 05.45.Df, 61.46.Km, 64.60.al,75.40.Mg, 75.60.Ch, 75.75.Fk

Фрактальна геометрія доменної стінки з Блоховою точкою в циліндричному феромагнетному нанодроті

А. Б. Шевченко, О. Б. Мельник, О. В. Олійник

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

В даній статті показано, що магнетна структура центральної площини доменної стінки, яка містить Блохову точку, циліндричного феромагнетного нанодроту формується у відповідності до фрактальної геометрії. Алґоритм розбудови фракталу визначається напрямками та кіральністю базисних векторів примітивної вихрової комірки, яку розташовано поблизу области локалізації ядра Блохової точки. Даний висновок обґрунтовує узагальнення результатів стосовно структурних властивостей та передбачених на їхній основі динамічних властивостей Блохової точки, що досліджувалися шляхом магнетного моделювання в різних нанодротах.

As shown, the magnetic structure of the central area of the domain wall that contains the Bloch point of a cylindrical ferromagnetic nanowire is formed in accordance with fractal geometry. The algorithm for constructing of fractal is determined by the directions and chirality of the basis vectors of a primitive vortex cell that located near the localization region of the core of the Bloch point. This conclusion justifies the generalization of the results on the structural properties and their-basis-obtained dynamic ones of the Bloch point, which were studied with magnetic modelling in various nanowires.

Ключові слова: циліндричний феромагнетний нанодріт, доменна стінка, Блохова точка, магнетна структура, примітивна вихрова комірка, фрактал.

Key words: cylindrical ferromagnetic nanowire, domain wall, Bloch point, magnetic structure, primitive vortex cell, fractal.

(Отримано 19 жовтня 2023 р.)

1. ВСТУП

Стрімкий розвиток сучасних нанотехнологій зумовлює дослідження протяжних феромагнетних матеріялів, серед яких особливе місце відіграють нанорозмірні циліндричні дроти. Використання даних систем визначає перспективи одержання модерних практик і приладів, якім властиві нові унікальні можливості. Так, зокрема, в циліндричних феромагнетних нанодротах (ФН), за певних умов (див. статті [2, 3]), можуть утворюватися нанорозмірні вихрові квазичастинки — скірміони [4–6], застосування яких відкриває шлях до посткремнійової електроніки та «зелених» центрів обробки інформації.

Зауважимо, що, поряд із скірміонами, у циліндричних ФН виникають також і Блохові точки (БТ), динамічна поведінка яких впливає на властивості скірміонів. З математичної точки зору БТ являє точковий солітон («магнетний їжак»), який за відсутности зовнішніх магнетних полів міститься у центрі доменної стінки (ДС) нанодроту та має (до речі, як і скірміон) циліндричну симетрію [7]. Крім того, магнетна структура БТ характеризується ядром і перехідною областю [8]. У такому випадку її можна класифікувати як магнетну наноцятку [9]. Це робить БТ саму по собі вельми цікавим об'єктом для використання в різних наномагнетних пристроях.

Отже, актуальною є задача вивчення властивостей БТ, насамперед, структурних і динамічних. Велика кількість робіт, присвячена цій проблематиці (див. бібліографію у [10]), ґрунтується на застосуванні чисельного методу 'micromagnetic simulation' щодо циліндричних нанодротів заданого хемічного складу. Одержані результати узагальнюються й на інші за складом і масштабами ФН. Вочевидь, що такий формалізм дослідження потребує відповідного обґрунтування, яке може бути здійснено в рамках фрактальної геометрії, позаяк саме цей підхід в силу свого міждисциплінарного характеру відображує найзагальніші принципи конструювання різноманітних систем, які, в свою чергу, визначаються відповідним алґоритмом. Побудові фрактального алґоритму формування магнетної структури ДС із Блоховою точкою у циліндричному ФН й присвячено дану роботу.

2. ПОСТАНОВКА ТА ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧІ

Будемо розглядати ДС з Блоховою точкою, використовуючи модель, який був запропонований і розвинутий в роботах [1, 7]. Даний модель визначає поведінку вектора намагнетованости $\mathbf{M}$ в площині центрального перерізу ДС (рис. 1) і в малому околі її центру вздовж довгої осі нанодроту.

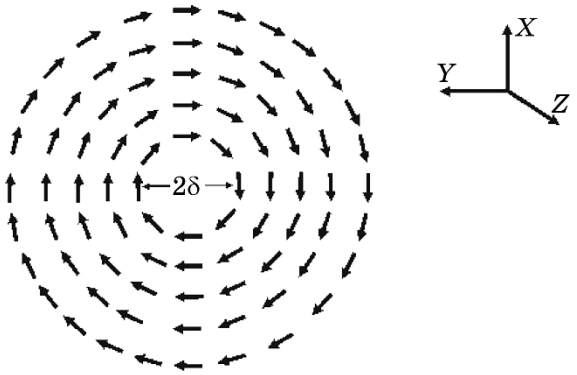


Рис. 1 [1]. Розподіл векторів намагнетованости в центральній площині ДС. Стрілочками вказано напрямки векторів **M**. Блохову точку локалізовано в центрі ДС; її характерний розмір — 2δ. Вісь *OZ* направлено вздовж довгої осі нанодроту. Подібні структури одержуються шляхом використання 'micromagnetic simulation' у різних за хемічним складом циліндричних ФН (див. роботи, вказані в монографії [10]).[1]

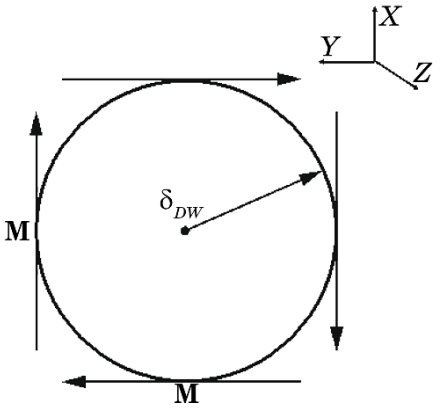


Рис. 2. [1]. Примітивна вихрова комірка ДС з Блоховою точкою. Напрямки її базисних векторів **M** визначають магнетну структуру та кіральність ДС. Осі *OX* і *OY* Декартової системи координат направлено вздовж просторових напрямків **M**. Параметер $\delta_{DW} = \delta/\sqrt{\pi}$ визначає область локалізації ядра БТ. Він збігається з параметром ширини ДС.[2]

Такий підхід до певної міри спрощує розгляд поставленої задачі. Разом з тим він уможливлює встановити фрактальну природу магнетної будови ДС з Блоховою точкою. Дійсно, як зазначено в роботі [1], розбудова магнетної структури у центральній площині ДС відбувається шляхом просторової трансляції в площині *XOY* базисних векторів намагнетованости примітивної вихрової комір-

ки (ПВК), яку розташовано між ядром і перехідною областю БТ (рис. 2), з подальшим розворотом векторів **M** між квадрантами осей Декартової системи координат. Така операція відображає вплив енергії розмагнетування циліндру на поведінку векторів намагнетованости. Напрямок розвороту **M** визначає кіральність Блохової точки [11, 12]. Врахуємо також обмінну енергію, характерний радіюс впливу якої дорівнює ефективному радіюсу Блохової точки δ, де $\delta = (A/M^2)^{1/2}$, A — стала обміну матеріялу нанодроту [7]. Це означає, що вектори намагнетованости знаходяться у центрах щільнопакованих комірок колової форми, радіюс яких складає δ. Вектор **M** спрямовано вздовж дотичної до кола, що проходить крізь центр комірки, з урахуванням кіральности базисних векторів ПВК.

Таким чином, нами сформульовано необхідні передумови для побудови фрактальної геометрії ДС з Блоховою точкою, у відповідності до яких перше ітераційне коло має вигляд, зображений на рис. 3. Неважко переконатися, що кількість комірок з векторами **M** складає 4. Напрямки векторів намагнетованости в даній комірці визначаються напрямками базисних векторів ПВК, тобто до певної міри перше коло фракталу відображає ПВК.

Подальші, достатньо прості геометричні міркування та нескладні обчислення уможливлюють нам установити характеристики наступних ітераційних кіл фракталу (див. табл., а також рис. 4 і рис. 5), кількість яких n пов'язана із величиною радіюса нанодроту a наступним чином:

$$a = (2n + 1)\delta . \tag{1}$$

У таблиці N — кількість нових комірок фракталу, яка визначалася за формулою

$$N = 4\left[\pi \Big/ \left\{4\mathrm{arctg}\left((2n)^{-1}\right)\right\}\right], \tag{2}$$

де квадратні дужки [...] означають цілу частину числа ..., $\varphi = 2\pi/N$ — азимутальний кут між центрами сусідніх комірок (рис. 5), а $R = 4n\delta \sin\varphi/2$ — відповідну віддаль.

Зауважимо, що після визначення N комірки рівномірно розташовуються у квадрантах кілець, утворених сусідніми ітераційними колами. Необхідний для цього просторовий надлишок виникає внаслідок операції знаходження цифр цілого числа. Саме таке розташування комірок і відображає кут φ.

Аналіза наведених у таблиці значень R показує, що ці величини утворюють немонотонну послідовність. Разом з тим, використовуючи формулу (2), неважко переконатися, що існує границя $\lim R \to 2\delta$ при $n >> 1$. У відповідності до засадничих положень

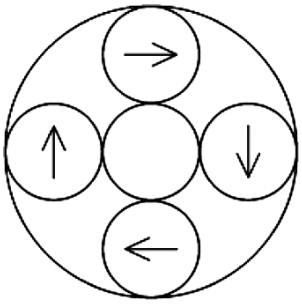


Рис. 3. Перше ітераційне коло фракталу; $n = 1$, $N = 4$.[3]

ТАБЛИЦЯ.[4]

n	N	φ	R
1	4	$\pi/2$	2.83δ
2	12	$\pi/6$	2.07δ
3	16	$\pi/8$	2.34δ
4	24	$\pi/12$	2.1δ
5	28	$\pi/14$	2.24δ
6	36	$\pi/18$	2.09δ

математичної аналізи це означає, що поза малим околом точки 2δ міститься скінченна кількість членів даної послідовности, частину з яких і представлено у таблиці.

Відмітимо, що у загальному випадку фрактальна геометрія задачі ускладнюється, характеризуючись вже кількома алґоритмами розбудови: один реалізується у центральній площині ДС, інший відповідає прилеглим до неї областям. Подібні структури класифікують як мультифрактальні. Їм властива низка поворотів і скейлінґових трансформацій та ієрархічність розбудови [13].

Визначимо розмірність фракталу. Для цього врахуємо, що ДС із Блоховою точкою утворюється у ФН, радіюс яких задовольняє співвідношенню $\ln a/\delta \geq \pi$ [7], тобто для $a >> \delta$ (для $a \geq \delta$ у циліндричному ФН реалізується поперечна ДС; див. роботи [14–17]). Таке наближення дає змогу нам розглядати комірки, в яких знаходяться вектори $\mathbf{M}$, у якості малих кіл, які щільно, відповідно до алґоритму (2) покривають задану множину точок. Тоді, у відповідності до монографії [18], визначаємо D_M — розмірність фракталу в сенсі Мінковського:

$$D_M = -\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln\left(N(\varepsilon)\right)}{\ln(\varepsilon)}, \qquad (3)$$

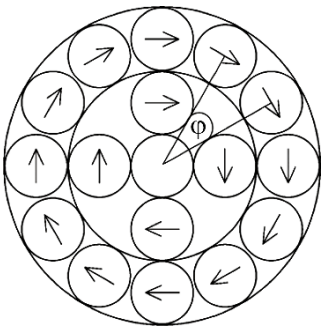


Рис. 4. Друге ітераційне коло фракталу; $n = 2$, $N = 12$. Кут φ утворено радіюсами-векторами центрів сусідніх комірок.[5]

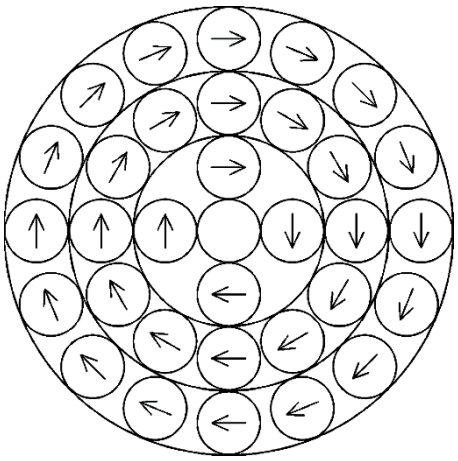


Рис. 5. Третє ітераційне коло фракталу; $n = 3$, $N = 16$.[6]

де $\varepsilon = \delta/a$.

Використовуючи співвідношення (1)–(3), знаходимо $D_M = 1$. Даний результат відображає особливості геометричної будови фракталу. Відсутність у нього перетворень масштабу на кшталт розтягу, стиску, вирізування, вставки та ін. У нашому випадку має місце лише трансляція ітераційних кіл і щільне компактування їх комірками з векторами **M** (у відповідності до кіральности ПВК), якому, у разі граничного переходу $a >> \delta$, відповідає топологічна розмірність, що дорівнює 1. Даний факт і проявляється в значенні D_M. Водночас, сам фрактал, звичайно, являє $2D$-геометричну множину точок.

Знайдемо щільність пакування η комірок у фракталі. Вочевидь, що її можна визначити наступним чином:

$$\eta = \lim_{\varepsilon \to 0} \left\{ N(\varepsilon) \Big/ \left(4/\varepsilon \right) \right\}. \tag{4}$$

Використовуючи співвідношення (1), (2), із (4) знаходимо:

$$\eta = \pi/4 \cong 0{,}75. \tag{5}$$

Одержане значення відповідає достатньо високій щільності пакування векторів **M** поблизу поверхні ФН. На це також вказує і величина віддалі між центрами сусідніх комірок: $\varepsilon \to 0$, $R \to 2\delta$ (див. вище). Такі значення R свідчать про наявність у даній області обмінної взаємодії Ізінґового типу між магнетними комірками. Її енергія разом із енергією розмагнетування нанодроту зумовлюють укладання векторів **M** вздовж поверхні нанодроту.

Слід також відмітити, що оцінка (5) є меншою за максимально можливу щільність пакування кіл на поверхні — 0,9, яка досягається розміщенням центрів кіл у вершинах правильного шестикутника [19].

Таким чином нами показано, що магнетна структура ДС з Блоховою точкою являє собою фрактал, розмірність і щільність пакування якого не залежать від матеріяльних характеристик ФН (радіюса нанодроту, намагнетованости, сталої обміну), тобто циліндричні ФН фізично подібні один до одного та не розрізняються за своїми властивостями. Це означає, що результати, одержані на основі моделювання магнетної структури ДС, яка містить Блохову точку, для відмінних за хемічним складом і розмірами нанодротів, зокрема й шляхом використання чисельного методу ‘micromagnetic simulation’, дійсно, розповсюджуються на всю царину циліндричних ФН.

Зауважимо, що даний висновок дає підставу для застосування принципу скейлінґової інваріянтности й до процесів динаміки БТ у різних за утворенням, але однакових за симетрією магнетних наносистемах. Наприклад, переміщення БТ вздовж скірміонної трубки циліндричного ФН можна розглядати як масштабне перетворення руху БТ вздовж ДС циліндричної магнетної домени [20], звичайно, з урахуванням можливих квантових ефектів [21]. На користь такого припущення вказує також і однаковість (за порядком величини) ефективних мас БТ в цих об’єктах (див. роботи [1] і [8]).

3. ВИСНОВКИ

Запропоновано фрактальний алґоритм розбудови магнетної структури ДС з Блоховою точкою в циліндричному ФН. Визначено розмірність і щільність пакування складових елементів фракталу. Даний формалізм узагальнює наявні результати чисельного

моделювання з означеного питання.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Andriy Shevchenko and Maksym Barabash, *Physica B: Condensed Matters*, **668**: 415117 (2023); https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415117
2. Hans-Benjamin Braun, *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 8: 6172 (1999); https://doi.org/10.1063/1.370034
3. Michalis Charilaou, *APL Mater*, **10**, No. 7: 071103 (2022); https://doi.org/10.1063/5.0097610
4. A. Bogdanov and A. Hubert, *JMMM*, **138**, No. 3: 255 (1994); https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90046-9
5. U. K. Rößler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleidere, *Nature*, **442**: 797 (2006); https://doi.org/10.1038/nature05056
6. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, and P. Böni, *Science*, **323**, No. 5916: 915 (2009); https://doi.org/10.1126/science.1166767
7. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 5: 1747 (2022); https://doi.org/10.1007/s13204-022-02397-7
8. Ю. А. Куфаев, Э. Б. Сонин, *ЖЭТФ*, **95**, № 4: 1523 (1989).
9. А. П. Пятаков, А. С. Сергеев, Е. П. Николаева, Т. Б. Косых, А. В. Николаев, К. А. Звездин, А. К. Звездин, *УФН*, **185**, № 10: 1077 (2015); https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201510k.1077
10. Andriy Shevchenko, Maksym Barabash, Anatolii Minitskyi, and Andrii Kushko, *Magnetic Solitons in Extended Ferromagnetic Nanosystems Based on Iron and Nickel: Quantum, Thermodynamic, and Structural Effects* (Cham, Switzerland: SpringerBriefs in Materials: 2023); https://doi.org/10.1007/978-3-031-40430-6
11. А. Малоземов, Дж. Слонзуски, *Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами* (Москва: Мир: 1982) (пер. з англ.).
12. O. V. Pylypovskyi and D. D. Sheka, *Phys. Rev. B*, **85**, No. 22: 224401 (2012); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.224401
13. С. В. Терехов, *Фракталы и физика подобия* (Донецк: Цифровая типография: 2011).
14. R. Wieser, U. Nowak, and K. D. Usadel, *Phys. Rev. B*, **69**, No. 6: 0644401 (2004); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.064401
15. R. Moreno, V. L. Carvalho-Santos, D. Altbir, and O. Chubykalo-Fesenko, *JMMM*, **542**: 168495 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168495
16. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, and I. M. Zabolotnyi, *Results in Phys.*, **16**: 102988 (2020); https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.102988
17. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, O. V. Oliinyk, and O. V. Stepanov, *Results in Phys.*, **44**: 106133 (2023); https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106133
18. А. Е. Кононюк, *Дискретно-непрерывная математика (Поверхности)*, (Київ: Освіта України: 2016), кн. **6**, ч. 2.
19. L. F. Tyth, *Math. Zeitschrift*, **48**: 676 (1943).
20. V. L. Dorman, V. L. Sobolev, and A. B. Shevchenko, *JMMM*, **124**, Nos. 1–2: 221 (1993); https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)90091-F
21. А. Б. Шевченко, *Успехи физ. мет.*, **2**, № 2: 115 (2018);

doi:10.15407/ufm.19.02.115

REFERENCES

1. Andriy Shevchenko and Maksym Barabash, *Physica B: Condensed Matters*, **668**: 415117 (2023); https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415117
2. Hans-Benjamin Braun, *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 8: 6172 (1999); https://doi.org/10.1063/1.370034
3. Michalis Charilaou, *APL Mater*, **10**, No. 7: 071103 (2022); https://doi.org/10.1063/5.0097610
4. A. Bogdanov and A. Hubert, *JMMM*, **138**, No. 3: 255 (1994); https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90046-9
5. U. K. Rößler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleidere, *Nature*, **442**: 797 (2006); https://doi.org/10.1038/nature05056
6. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, and P. Böni, *Science*, **323**, No. 5916: 915 (2009); https://doi.org/10.1126/science.1166767
7. A. B. Shevchenko and M. Yu. Barabash, *Appl. Nanosci.*, **12**, No. 5: 1747 (2022); https://doi.org/10.1007/s13204-022-02397-7
8. Yu. A. Kufaev and E. B. Sonin, *Sov. Phys. JETP*, **68**, No. 4: 879 (1989).
9. A. P. Pyatakov, A. S. Sergeev, E. P. Nikolaeva, T. B. Kosykh, A. V. Nikolaev, K. A. Zvezdin, and A. K. Zvezdin, *Phys. Usp.*, **58**, No. 10: 981 (2015); https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201510k.1077
10. Andriy Shevchenko, Maksym Barabash, Anatolii Minitskyi, and Andrii Kushko, *Magnetic Solitons in Extended Ferromagnetic Nanosystems Based on Iron and Nickel: Quantum, Thermodynamic, and Structural Effects* (Cham, Switzerland: SpringerBriefs in Materials: 2023); https://doi.org/10.1007/978-3-031-40430-6
11. A. P. Malozemoff and J. C. Slonzuski, *Domennyye Stenki v Materialakh s Tsillindricheskimi Magnitnymi Domenami* [Magnetic Domain Walls in Bubble Materials] (Moscow: Mir: 1982) (Russian translation).
12. O. V. Pylypovskyi and D. D. Sheka, *Phys. Rev. B*, **85**, No. 22: 224401 (2012); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.224401
13. S. V. Terekhov, *Fraktaly i Fizika Podobiya* [Fractals and Similarity Physics] (Donetsk: Tsifrovaya Tipografiya: 2011) (in Russian).
14. R. Wieser, U. Nowak, and K. D. Usadel, *Phys. Rev. B*, **69**, No. 6: 0644401 (2004); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.064401
15. R. Moreno, V. L. Carvalho-Santos, D. Altbir, and O. Chubykalo-Fesenko, *JMMM*, **542**: 168495 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168495
16. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, and I. M. Zabolotnyi, *Results in Phys.*, **16**: 102988 (2020); https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.102988
17. A. B. Shevchenko, M. Yu. Barabash, O. V. Oliinyk, and O. V. Stepanov, *Results in Phys.*, **44**: 106133 (2023); https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106133
18. A. E. Kononyuk, *Diskretno-Nepreryvnaya Matematika (Poverkhnosti)* [Discrete-Continuous Mathematics (Surfaces)] (Kyiv: Osvita Ukrainy: 2016), vol. **6**, pt. 2 (in Russian).
19. L. F. Tyth, *Math. Zeitschrift*, **48**: 676 (1943).
20. V. L. Dorman, V. L. Sobolev, and A. B. Shevchenko, *JMMM*, **124**, Nos. 1–

2: 221 (1993); https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)90091-F
21. A. B. Shevchenko, *Usp. Fiz. Met.*, **2**, No. 2: 115 (2018) (in Russian); doi:10.15407/ufm.19.02.115

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

[1] **Fig. 1** [1]. Magnetization vectors distribution in the central plane of the *DW*. The arrows indicate the directions of the vectors **M**. Bloch point is located in the centre of the *DW*; its characteristic size is 2δ. The axis *OZ* is directed along the long axis of the nanowire. Similar structures are obtained with using 'micromagnetic simulation' in cylindrical ferromagnetic nanowires of various chemical compositions (see the works pointed out in the monograph [10]).
[2] **Fig. 2** [1]. Primitive vortex cell of the *DW* with Bloch point. The directions of its basis vectors **M** determine the magnetic structure and chirality of the *DW*. The *OX* and *OY* axes of the Cartesian co-ordinate system are oriented along spatial directions of vectors **M**. Parameter $\delta_{DW} = \delta/\sqrt{\pi}$ determines the localization area of Bloch point core. It coincides with the *DW*-width parameter.
[3] **Fig. 3.** The first iterative circle of the fractal; $n = 1$, $N = 4$.
[4] **TABLE.**
[5] **Fig. 4.** The second iterative circle of the fractal; $n = 2$, $N = 12$. The angle φ is formed by the radius-vectors of neighbouring cells.
[6] **Fig. 5.** The third iterative circle of the fractal; $n = 3$, $N = 16$.

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 803–822
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.803

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 68.37.Hk, 75.50.Tt, 75.60.Ej, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 81.40.Rs

Structural and Magnetic Properties of Nanostructured $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ Alloy Powder

H. Rafai[1], B. Smili[1], E. Sakher[1,2], M. Sakmeche[2], A. Benselhoub[3], R. Tigrine[1,4], R. Pesci[5], M. Bououdina[6], and S. Bellucci[7]

[1]*Laboratory of Energy Environment and Information System (LEEIS), Department of Material Sciences, University of Adrar, National Highway No. 06, 01000 Adrar, Algeria*
[2]*Laboratory of Saharan Natural Resources (LRNS), Department of Hydrocarbons and Renewable Energies, University of Adrar, National Highway No. 06, 01000 Adrar, Algeria*
[3]*Environmental Research Center (C.R.E) sis at Alzone, 23000 Annaba, Algeria*
[4]*Laboratory of Physics and Quantum Chemistry, M. Mammeri University of Tizi Ouzou, BP 17 RP, 15000 Tizi-Ouzou, Algeria*
[5]*ENSAM-Arts et Métiers Sciences et Technologies, Université de Lorraine, LEM3 UMR CRNS 7239, 4 Rue Augustin Fresnel, 57078 Metz Cedex 3, France*
[6]*Department of Mathematics and Sciences, Faculty of Humanities and Sciences, Prince Sultan University, 11586 Riyadh, Saudi Arabia*
[7]*INFN–Laboratori Nazionali di Frascati, Via E. Fermi 54, 00044 Frascati, Italy*

Mechanical alloying (MA) with a high-energy planetary ball mill is used to create nanostructured $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$-alloy samples from pure elemental powders. The powders obtained are analysed using x-ray diffraction, scanning electron microscopy, and vibrating-sample magnetometry techniques to investigate the microstructure, morphology, particle-sizes' distribution, and

magnetic properties as functions of milling time. The results show that x-ray diffraction analysis suggests the formation of nanostructured f.c.c. solid solutions, f.c.c.-NiCo(Mo), which become the dominant phase after 6 h of MA, with decreasing crystallite sizes ranging from 15.1 nm to 9.78 nm and increasing microstrain (0.41–0.66%) with increasing milling time to 72 h. Morphological observations utilizing scanning electron microscopy validate the production of nanocomposite and reveal a progressive refinement in particle size with milling time and a narrow particle-sizes' distribution with an irregular shape for longer milling. The milling process induces significant changes in the magnetic properties, where the magnetism of the combination is lost due to the combined effects of crystallite-size reduction. After milling, the remanence ratio M_r/M_s ($\cong 4.1 \cdot 10^{-3}$) and coercive field ($\cong$ 10.87 Oe) are found to be declining. The findings indicate that the alloy has reached its maximum level of magnetization and displays a very weak magnetic response.

Для створення наноструктурованих зразків стопу $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ з чистих елементарних порошків використовували механічне леґування за допомогою високоенергетичного планетарного кульового млина. Одержані порошки аналізували за допомогою методів рентґенівської дифракції, сканівної електронної мікроскопії і магнетометрії з вібрувальним зразком для дослідження мікроструктури, морфології, розподілу частинок за розміром і магнетних властивостей як функцій часу помелу. Результати показують, що рентґенівська дифракційна аналіза припускає утворення наноструктурованих ГЦК-твердих розчинів (ГЦК-NiCo(Mo)), які стають домінувальною фазою після 6 год механічного леґування, зі зменшенням розмірів кристалітів у діяпазоні від 15,1 нм до 9,78 нм і збільшенням мікродеформації (0,41–0,66%) зі збільшенням часу помелу до 72 год. Морфологічні спостереження з використанням сканівної електронної мікроскопії підтвердили виробництво нанокомпозиту та виявили проґресивне подрібнення розміру частинок із часом помелу та вузький розподіл розмірів частинок із неправильною формою для тривалого помелу. Процес помелу викликає значні зміни в магнетних властивостях, де магнетизм комбінації втрачається через комбінований ефект зменшення розміру кристалітів. Після подрібнення було виявлено, що коефіцієнт залишкової напруги M_r/M_s ($\cong 4{,}1 \cdot 10^{-3}$) і коерцитивне поле ($\cong$ 10,87 Oe) зменшуються. Висновки показали, що стоп досяг максимального рівня намагнетованости та демонструє дуже слабкий магнетний відгук.

Key words: nanomaterials, mechanical alloying, particles' morphology and size, x-ray diffraction, magnetic properties.

Ключові слова: наноматеріяли, механічне леґування, морфологія та розмір частинок, рентґенівська дифракція, магнетні властивості.

(Received 1 November, 2023; in revised form, 20 February, 2024)

1. INTRODUCTION

The field of nanomaterials has expanded rapidly due to their supe-

rior properties compared to traditional materials. These properties arise from their high surface area and unique directional properties, which allow them to exhibit enhanced mechanical, electronic, optical, or magnetic properties [1]. Among the various types of nanomaterials, soft magnetic nanomaterials (SMNs) have gained considerable attention due to their distinctive characteristics, offering exciting possibilities in magnetic applications [2].

One group of SMNs that has been receiving a lot of attention in recent years is 3*d*-transition metal alloys. Owing to their unique physical and chemical properties, these metals have garnered significant interest in various fields. Notably, elements such as nickel (Ni) and cobalt (Co) possess exceptional ferromagnetic, quantum, and electrical resistance properties [3]. Furthermore, when combined with molybdenum (Mo) or other non-ferromagnetic elements, these transition metals offer the desired characteristics at a substantially lower cost compared to their rare-element counterparts [4]. This cost-effective advantage has led to a surge in researchers' interest in studying and characterizing nanostructured metal alloys in recent years.

Mechanical alloying (MA) is one of the most effective methods for producing nanocrystalline SMNs. This process involves severe plastic deformation of particles leading to particle size refinement and shape changes [5]. It is effective in producing materials far from their thermodynamic equilibrium, including amorphous alloys and extended solid solutions. In recent years, nanocrystalline SMNs synthesized through MA have gained significant development.

Nanocrystalline SMNs offer several advantages over their conventional counterparts, including lower power loss, higher magnetic permeability, and higher saturation magnetization [6]. These properties make them highly desirable for use in various magnetic applications such as magnetic sensors, magnetic data storage, and magnetic refrigeration [7].

One such nanomaterial that has been studied in recent years is NiCoMo. Produced through mechanical alloying, this nanomaterial offers promising possibilities for magnetic applications. Investigations into the influence of milling time on its properties are currently underway [8].

In 2011, the nanostructure CoNi was examined at various time intervals, observing the transformation of cobalt structure from hexagonal close-packed (h.c.p.) one to face-centred cubic (f.c.c.) one. As was completed, it was that refinement of particle size and the formation of Co(Ni) and Ni(Co) solid solutions, alloy powder exhibits a soft ferromagnetic property, where the magnetic parameters are susceptible to milling time [9].

In another study, the researchers employed the electrodeposition

technique to fabricate effectively Ni–Co alloys, featuring various morphologies, on porous Ni substrates. The results demonstrated that the nanocone Ni–Co alloys supported on porous Ni outperformed other morphologies in terms of edge structures, surface oxidation, and metallic states [10].

In a study conducted by Hossein Raanaei and colleagues in 2020 [11], a nanostructured Fe–Co–Mn–Ti–B alloy was synthesized using the ball milling method. The smallest grain size was observed after 80 hours of milling, while an increase in grain size values was noted between 80 and 100 hours of milling time. A sharp decline in saturation magnetization after 60 hours of milling could potentially be attributed to the diffusion of non-ferromagnetic atoms into the iron or cobalt structures.

In a study by Tuncay Şimşek *et al.* in 2021 [12], nanocrystalline NiFeCoMo alloys were successfully synthesized through mechanical alloying using elemental powders of Fe, Co, Ni, and Mo. Milling all elements together in stoichiometric quantities for 60 hours resulted in the formation of 95Mo5 and 90Mo10 alloys. In the first set of alloys, it was observed that an increase in Mo content led to a reduction in crystallite size and lattice strain. The addition of Mo in the alloy appeared to modify the particle morphology, transforming particle shapes from irregular to layered one. As expected, Mo also decreased the alloy saturation magnetization, with the saturation magnetization of the alloy diminishing as the proportion of Mo increased [12, 13].

In a study by M. Triki and colleagues in 2022, nanostructured powder of the Ni_2MnCo ternary alloy was successfully synthesized using the mechanical alloying process. Structural analysis revealed the formation of a solid solution within the face-centred cubic structure phase. Furthermore, it was noted that milling for 24 hours did not influence the particle size, suggesting that the mixture had achieved homogeneity by this point. Magnetic characterizations conducted at room temperature led to the observation of a newly emerged paramagnetic phase, which was influenced by the antiferromagnetic behaviour of manganese [14].

In this work, we present an investigation of the production of magnetic nanomaterials through mechanical alloying (MA), which is an advantageous method to produce solid solutions and new nanostructured materials [15]. the impact of the milling time on the microstructure and magnetic properties of the mechanically alloyed powder mixtures by tracking the development of its microstructure, analysing the impact of crystallite size reduction on magnetic characteristics, and observing the dissolution of an antiferromagnetic element (Mn) [16]. To accomplish this, we used x-ray diffraction (XRD) to identify precisely the formed phase and the crystal struc-

ture, followed by the development of the morphology and microstructural changes of the particle powder by SEM–EDX, evaluated the particle size distribution by laser diffraction, and, finally, examined the magnetic properties using a vibrating-sample magnetometer (VSM).

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

In an argon atmosphere at room temperature, Ni–Co–Mo polycrystalline samples were produced using a planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 7). As starting materials, high-purity elemental powders of nickel (99.999%), cobalt (99.99%), and molybdenum (99.98%) were purchased from Sigma Aldrich Chemical Company, Inc., USA, by atomic weight calculations, these powders were weighed and combined in a stoichiometric ratio using balls and jars of hardened steel. The ball/mass ratio of the powder was about 15:1, and the rotation speed was 350 rpm. The synthesis was done in 30-minute cycles of milling with 15-minute breaks to avoid an excessive rise in temperature inside the vials. For each milling time, the jars are opened only after a cooling period of 20 to 60 min. X-ray diffraction (XRD) was used to track the microstructural and structural evolution of the mixture using a high-resolution diffractometer model, the Bruker D8, in a geometry of (–2) Bragg–Brentano and with CuK radiation (= 0.15406 nm). The ICDD-PDF 4 + database and the PANalytical X'Pert HighScore Plus software were used to identify the phases. Using the Williamson–Hall method, the crystallite size (Cs) and internal microstrains (ε) of the samples were determined, followed by Rietveld refinement. The morphology and chemical composition of the milled powder mixture were investigated using a JEOL 6300 scanning electron microscope (SEM) operating at voltage of 20 kV and equipped with an electron dispersion spectrometer (EDS, also abbreviated EDX or XEDS) for chemical composition [14]. The magnetic measurements were performed at room temperature using a PCM MicroMag 3900 vibrating-sample magnetometer (VSM) with a magnet of 1 Tesla.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural and Microstructural Analysis

X-ray powder diffraction (XRD) examined samples' phase structures. Figure 1 shows the XRD patterns made of typical $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ alloy without any impurities. The process was carried out in high-power planetary ball mill. Diffraction peaks, where 11 initially

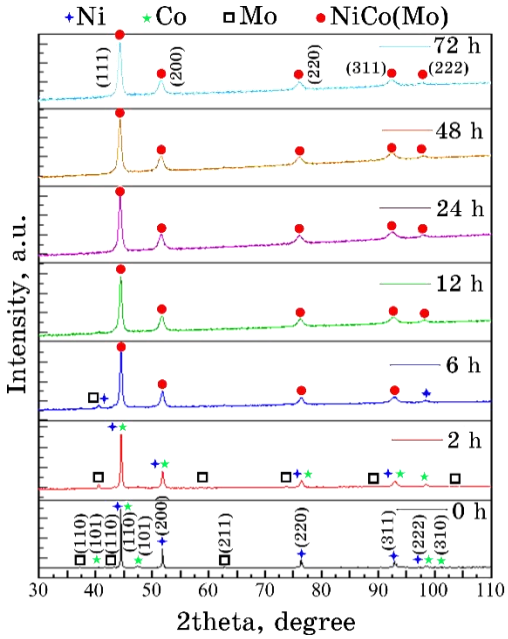


Fig. 1. Evolution of the XRD patterns of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture as a function of milling time.

sharp peaks were found for the composite samples at 37.231°, 40.486°, 44.475°, 51.828°, 65.433°, 68.665°, 73.740°, 75.846°, and 76.348°, 92.890°, 98.384°, can be indexed well for (111), (110), (111), (200), (220), (531), (211), (220) and (220), (311), (222) $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ aircraft with cubic hull centre (JCPDS No. 00-004-0850 and 00-015-0806). We observe the presence of overlapping peaks originating from the fact that f.c.c. Ni, Co, and Mo phases have similar lattice parameters.

It is evident that a solid-state reaction takes place as the milling time progresses. Additionally, the diffraction peaks are observed to broaden and their relative intensity diminishes with an increase in milling time. This is attributed to the persistent reduction in particle size and the introduction of lattice strain. Consequently, all elemental diffraction peaks vanish following the solid-state substitution process, wherein Mo and Co atoms replace their positions within the Ni host lattice.

The vanishing of the Mo peaks becomes increasingly apparent after 24 hours of milling, while the solid Ni–Co phase starts to emerge distinctly at the locations of the diffraction peaks at 2θ: 44.319°, 51.671°, 76.161°, 92.521°, and 97.920°. These peaks correspond to the Miller indices of (111), (200), (220), (311), and (222),

respectively. Through continuous observation, the diffraction peak's position reveals a progressive shift towards smaller angles, accompanied by a reduction in intensity and a broadening of the peak. This evolution is attributed to the conversion of a heterogeneous microcrystalline blend into a homogeneous nanocrystalline mixture, ultimately yielding a uniform single-phase Ni80Co17Mo3 alloy. This alloy exhibits a face-centred cubic (f.c.c.) structure and belongs to the $Fm3m$ (No. 225) space group.

In Figure 2, it is clear that the lattice modulus (a) increases with milling time from 2.673 Å initially before milling to 3.539 Å. This is justified by the progressive formation of a homogeneous NiCo alloy during milling a process characterized by an increase in the lattice parameter of the f.c.c. structure because of an increase in the degree of the solid solution of Mo and Co atoms in the Ni host lattice. The growth of the lattice parameter is reflected by the shift of the diffraction peaks towards small angles. Moreover, this is clear from Mo being an element with a larger atomic radius and, a low amount of in alloy system. The dissolution of Mo in the Ni lattice is more stable. This is the most probable reason why the solid solution process showed gradual peak shifts to lower angles as the milling continued [14, 18].

The crystal size and lattice strain in the milled powders were determined jointly from the diffraction spectra related to the different milling times using the famous Williamson–Hall equation, which is expressed as follows: $\beta\cos\theta = K\lambda D^{-1} + \varepsilon\sin\theta$, where λ is the wavelength of the x-rays used, K is a constant whose value is approximately 0.9, θ is the Bragg angle, β is the full width at half

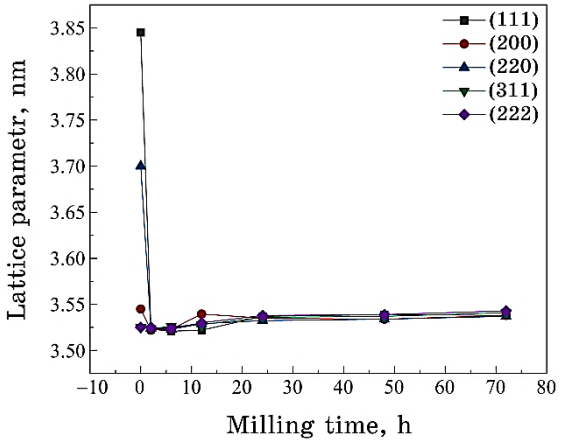


Fig. 2. Evolution of the lattice parameter a of the f.c.c. cubic lattice for each (hkl) as a function of milling time.

maximum (*FWHM*) of a diffraction peak (usually, the most intensive peak).

The evolution curve (see Fig. 3) of crystallite size refers to the changes in the crystal structure and properties of a material over time as it undergoes grinding or other forms of processing. In this case, the material being studied is a $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powder mixture, and the size of the crystals and the value of the microstrain are being tracked over time. As can be seen, the crystallite size sharply decreased during the initial period of milling and then increased and stabilized due to the predominant crushing and welding processes, which were often used in repeated grinding [16]. The value of the microstrain (ε) is also being tracked, and it is stated that the value of ε initially decreased, as the powder mixture was ground, suggesting a more uniform crystal structure was being formed.

After the milling process, the crystal size of the face-centred cubic (f.c.c.) phase NiCo(Mo) was found to be of 9.78 nm. This reduction in size is associated with an increase in microstrain, which is a

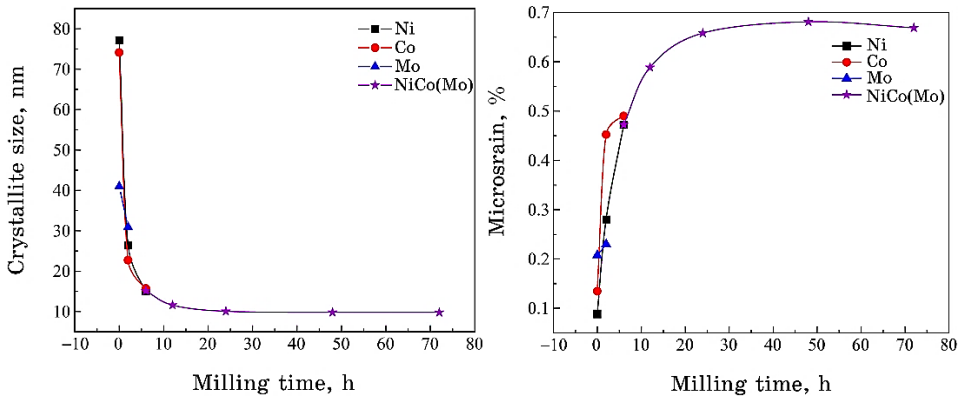


Fig. 3. Evolution of crystallite size and microstrain of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powder mixture as functions of milling time.

TABLE 1. Rietveld refinement *R*-factors of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture.

Milling time, h	R_p	R_{wp}	R_{exp}	Chi-square (GOF)
0	1.811	2.696	1.835	1.468
2	0.606	0.9	0.900	1.000
6	0.697	0.934	0.915	1.020
12	1.581	3.176	1.706	1.861
24	1.606	3.113	1.830	1.700
48	1.586	3.089	1.838	1.680
72	2.192	3.588	3.109	1.153

result of the high-energy collisions between the balls and the recurring events of cold welding, fracturing, and re-welding. In summary, the crystal evolution curve for the $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powder mixture demonstrates that the milling process substantially influences the materials' crystal structure and properties, leading to alterations in crystal size, volume, and microstrain. The specific consequences of the observed changes in the materials' properties depend on the intended use of the $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powder mixture. The Rietveld refinement technique was employed to analyse x-ray diffraction (XRD) patterns using the PANalytical X'Pert High Score Plus software [19]. The refinement procedure was as follows. The background, displacement of the specimen, and scale factor were all considered. The dimensions of unit cells, atomic coordinates, and procedural parameters were then considered. The quality of the Rietveld fitting was assessed (Table 1) after each iteration using reliability *R*-factors, including the expected *R*-factor (R_{exp}), profile *R*-factor (R_p), and weighted profile *R*-factor (R_{wp}) [20].

The initial cell parameters, space group, and atomic coordinates are obtained by matching reference patterns generated using a crystallographic database. The Fourier series involves twelve refinable coefficients, and the profile sharp refinement is characterized by the pseudo-Voigt function. The pseudo-Voigt function, which is a linear combination of Lorentzian and Gaussian functions, is employed to determine peak shapes. This function is particularly useful for resolving strain and size contributions to peak broadening, as it can effectively model a range of peak shapes that arise due to various factors influencing the diffraction patterns. A good refining model should accurately reproduce the matched peak positions and intensities. As illustrated in Fig. 4. There is a strong agreement between the observed and computed patterns. The goodness of fit is evaluated based on peak shape, peak position, structure, and background, as shown in Table 1. The effectiveness of the refinement process is further validated by comparing the current and refined models, in line with the findings reported by various researchers [19, 21].

3.2. Morphology Observation of Particles by SEM

The examination of powder particles was conducted using scanning electron microscopy, which provided insights into particle morphology, shape, size, and distribution, as illustrated in Fig. 5. It was determined that the repetitive milling and welding actions involved in the milling process tend to increase the contact surface between the two components being ground, resulting in the formation of solid solutions at lower temperatures.

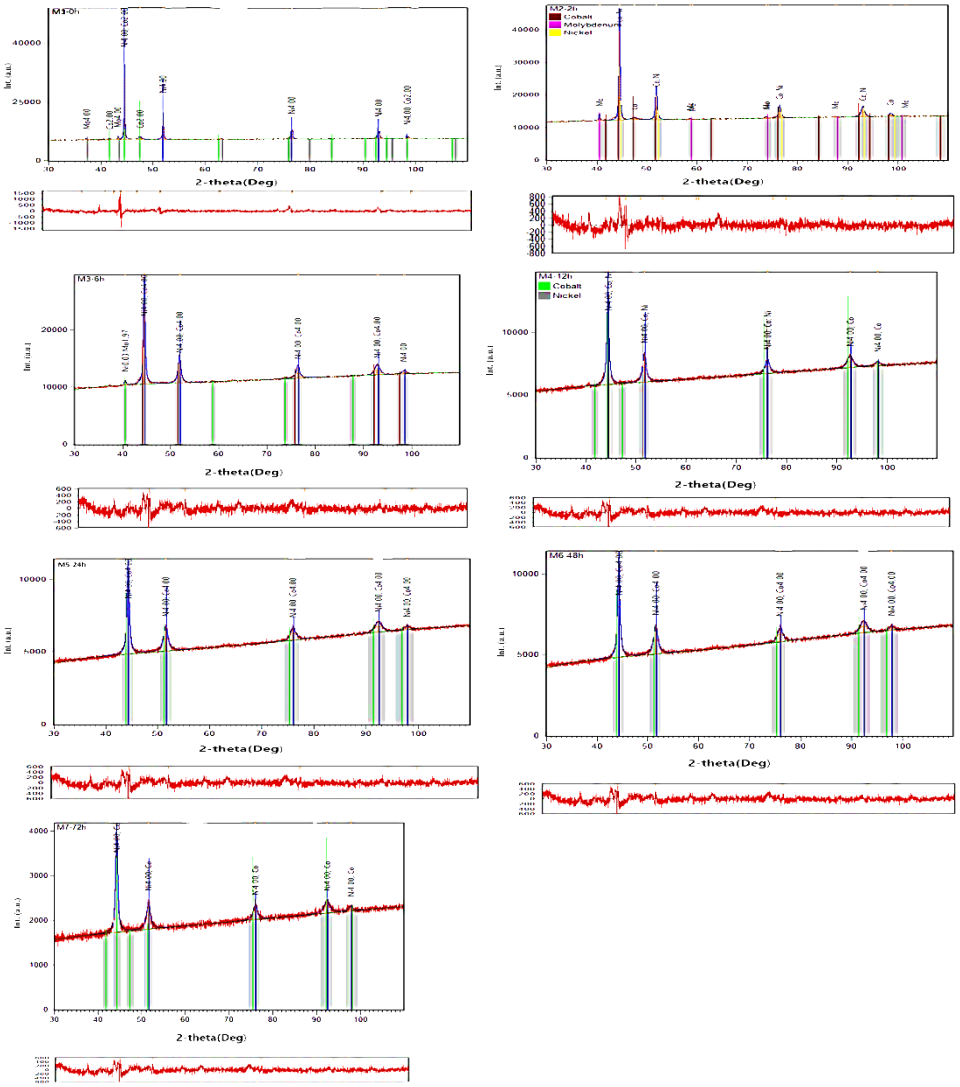


Fig. 4. Rietveld refinements of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture as a function of milling time.

Prior to milling, the nickel powder particles exhibit a spherical shape, while cobalt particles appear smoother, and molybdenum particles are highly round and fine. After 72 hours of intermittent milling, the composite particles ($Ni_{80}Co_{17}Mo_3$) display a distinct shape, featuring a cap structure with some white regions. This cap structure is a well-known characteristic of nickel particles. Additionally, the emergence of $Fe_{1-x}Cr_x$ crystal powders is observed after

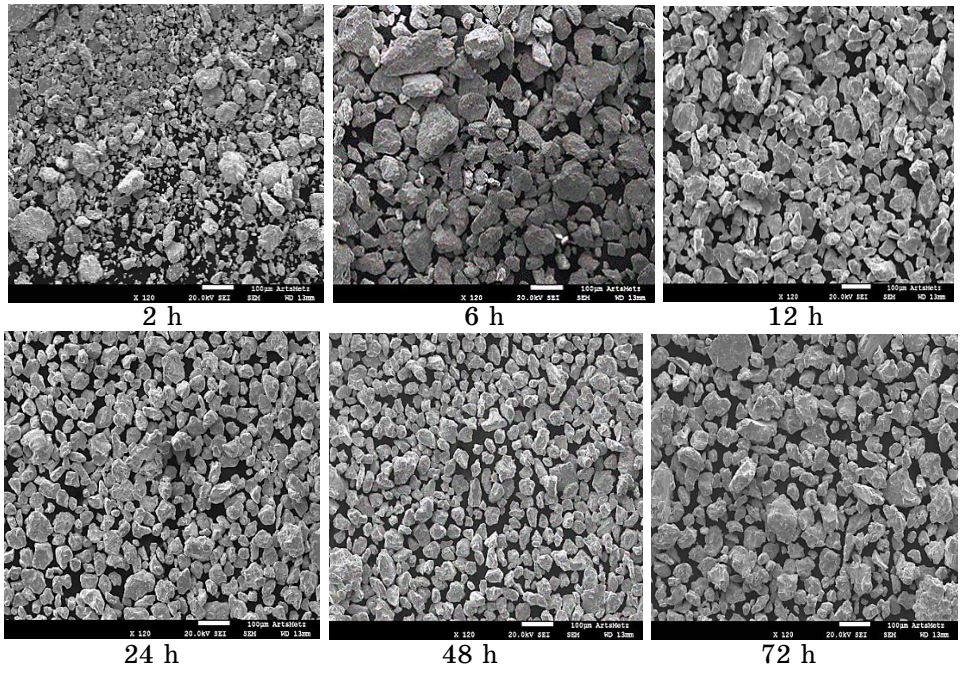


Fig. 5. SEM micrographs of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture at a different time of milling.

other formulations, which are produced by high-energy milling processes.

Figure 6 illustrates the evolution of the morphology of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powder particles as a function of milling time. During the initial two hours, the powder particles exhibit various dimensions, indicating the presence of two processes: welding and fracturing. The fracturing occurs due to ball–powder–ball and ball–ball powder–wall collisions. During the milling process, welding is likely as the powder particles appear large, which can be attributed to their high plasticity, softness, and low-pressure shape, resulting in a propensity to fuse and form larger particles.

Moreover, the presence of a laminar structure is observed. This lamellar microstructure is typically seen in Ni-based compounds produced by high-energy mechanical milling, and it arises from the intermingling of pure elements and the relatively large proportion of nickel, which is known for its flexible structure.

After 6 hours of milling, the powder particles display various irregular shapes and sizes. The presence of large particles suggests that the welding process is more dominant than the fracturing process. As the milling time increases to 12 hours, a reduction in par-

ticle size is observed, with some coarse particles remaining. This change indicates the predominance of the fracturing process and a significant decrease in particle size. Milling after 24 hours reveals that the welding process is suppressed, and some fractured powder particles exhibit inclusions. Following an additional 48 hours of milling, the particle shapes become relatively homogeneous, reaching a stable state characterized by a balance between fracturing and welding. After intermittent milling for 72 hours, the welding process is observed at this stage, where the powder particles appear polished and regular, with an average size of approximately 22 μm, as shown in Fig. 7, displaying semi-oval forms.

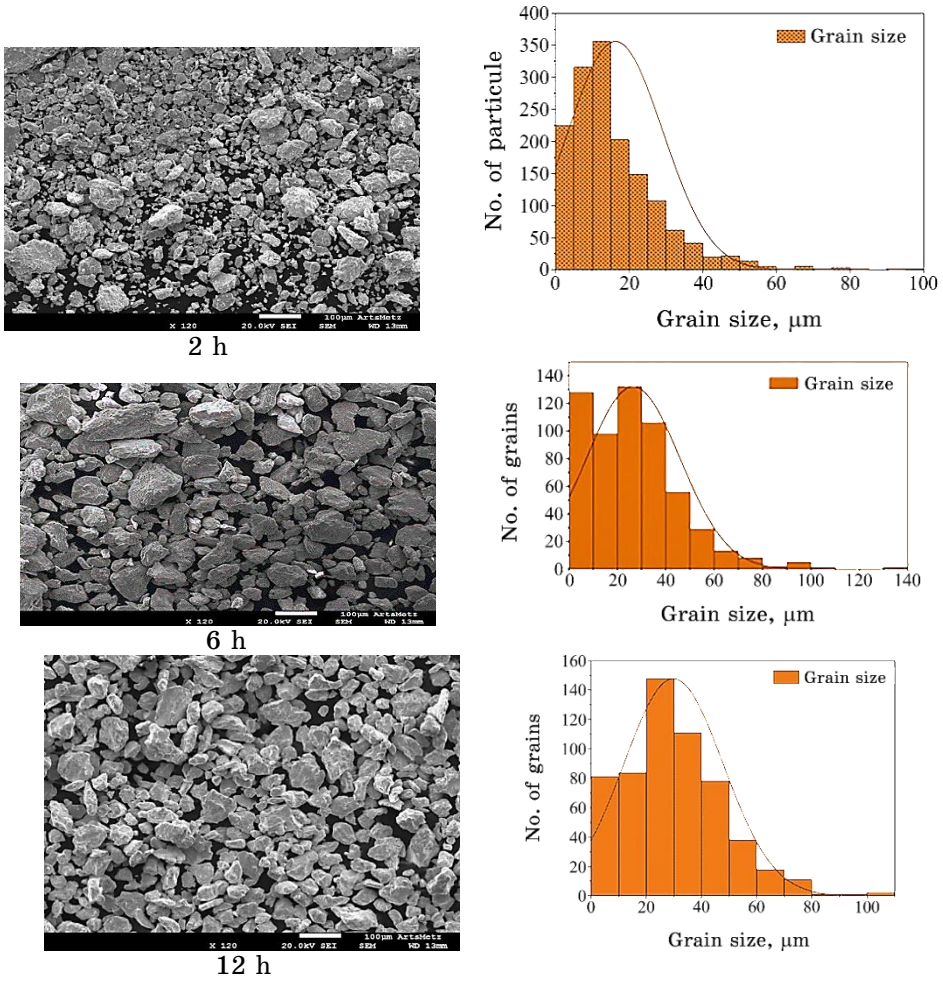
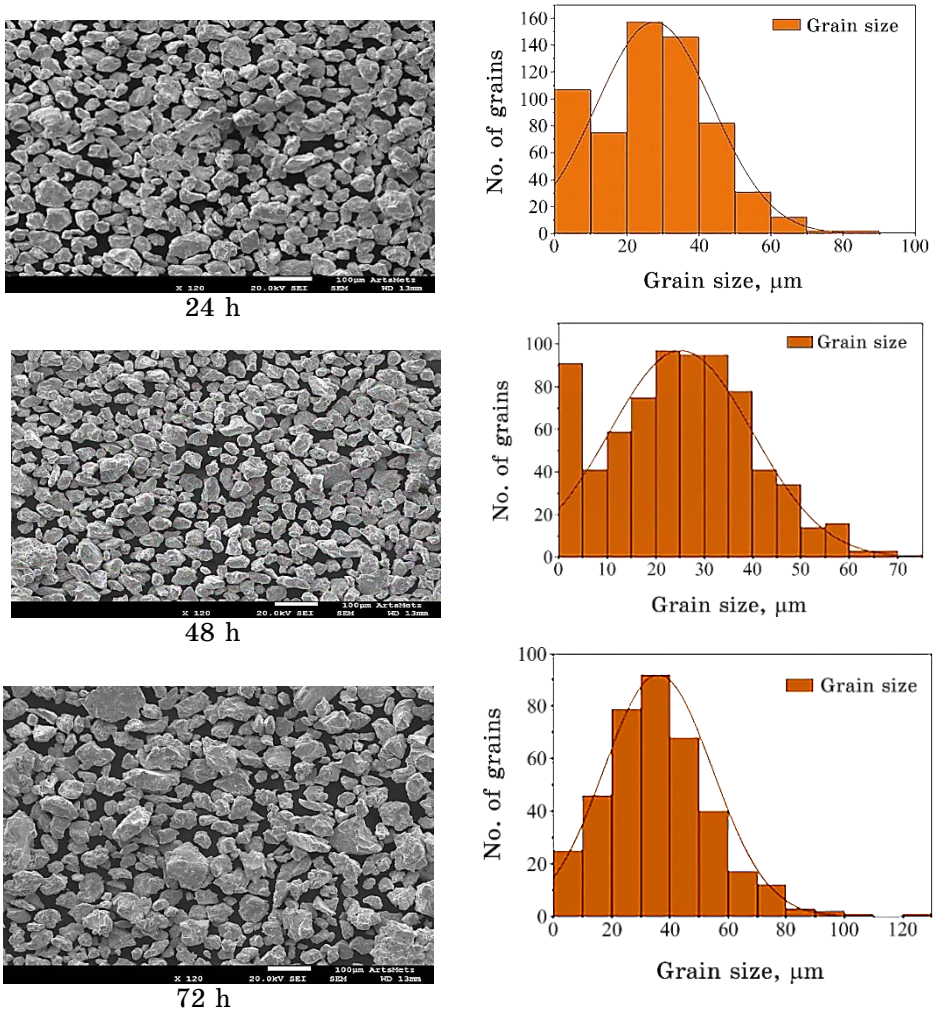


Fig. 6. SEM micrographs and corresponding histograms of particle-sizes' distribution of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture as functions of milling time.



Continuation Fig. 6.

3.3 ANALYSIS BY EDS

Table 2 presents the evolution of the weight percentage of the nickel–cobalt–molybdenum alloy in the FeSoNiZo system after several intermittent milling sessions. It is observed that additional peaks appear after 24 hours of milling, attributed to iron and chromium. However, these peaks disappear after 48 hours, suggesting that their presence may be due to impurities introduced during the milling process. Subsequently, no other peaks are detected, except for those corresponding to the elements initially present in the powder.

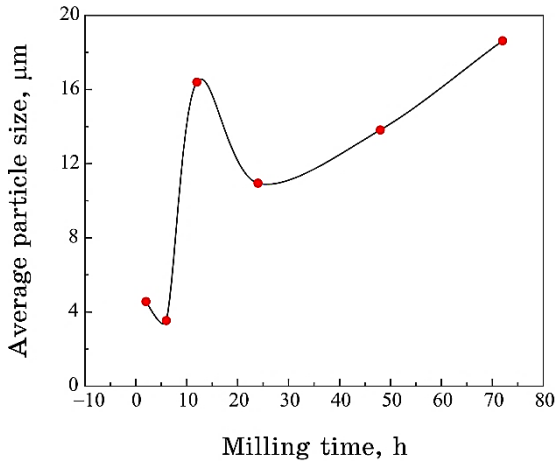


Fig. 7. Average particle size of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture as a function of milling time.

TABLE 2. Evolution of the chemical composition of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture as a function of milling time.

Milling time	Mass, %	σ	Element
	73.7	0.1	Ni($K_{\alpha 1}$)
2	22.7	0.1	Co($K_{\alpha 1}$)
	3.6	0.1	Mo($L_{\alpha 1}$)
	77.9	0.2	Ni($K_{\alpha 1}$)
6	19.6	0.1	Co($K_{\alpha 1}$)
	2.5	0.1	Mo($L_{\alpha 1}$)
	78.1	0.2	Ni($K_{\alpha 1}$)
12	19.6	0.1	Co($K_{\alpha 1}$)
	2.3	0.1	Mo($L_{\alpha 1}$)
	78.4	0.2	Ni($K_{\alpha 1}$)
24	19.2	0.1	Co($K_{\alpha 1}$)
	2.4	0.1	Mo($L_{\alpha 1}$)
	78.5	0.1	Ni($K_{\alpha 1}$)
48	19.2	0.1	Co($K_{\alpha 1}$)
	2.4	0.1	Mo($L_{\alpha 1}$)
	78.8	0.2	Ni($K_{\alpha 1}$)
72	19.0	0.1	Co($K_{\alpha 1}$)
	2.2	0.1	Mo($L_{\alpha 1}$)

The quantitative spectrometry results depicted in Fig. 8 reveal that the chemical composition of the ($Ni_{80}Co_{17}Mo_3$) powders closely resembles the starting composition, with a 5% increase in nickel content and a slight decrease in the other elements. This observa-

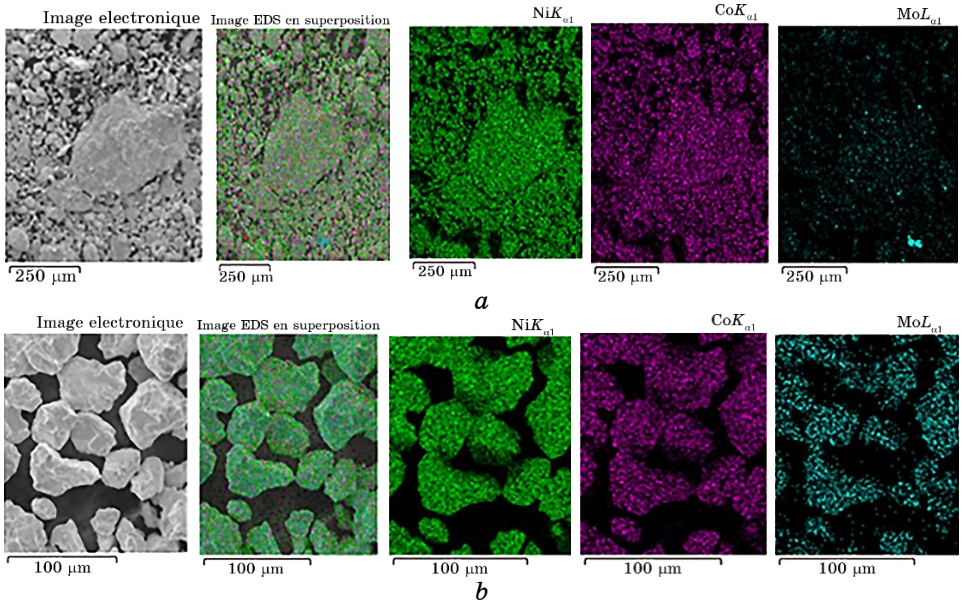


Fig. 8. EDS mapping of $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powdered mixture of (*a*) milled for 2 h and (*b*) milled for 72 h.

tion indicates the absence of impurities and the minimal possibility of contamination during the milling process, either from the milling balls or from the internal walls of the jars. Therefore, the final composition obtained after 72 h of milling closely represents the quantities initially introduced into the mill.

3.4. Magnetic Properties

Figure 9 presents hysteresis loops obtained from vibrating-sample magnetometer (VSM) studies, or $M-H$-loop studies, for the milled $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ powder as a function of milling time. The evaluation of saturation magnetization, coercivity, and retentivity at room temperature using a vibrating sample reveals hysteresis. The value increases after two hours of milling and then gradually decreases. This change can be attributed to structural distortions within the particles. The weak ferromagnetic behaviour indicates the presence of a small amount of Mo phase in the sample, which is not clearly visible in the XRD pattern. The presence of molybdenum in a material can influence magnetic hysteresis by modifying the magnetic properties of the material. Mo can interact with the magnetic domains, causing alterations to magnetic anisotropy and magnetic saturation. This interaction can result in changes to the shape and

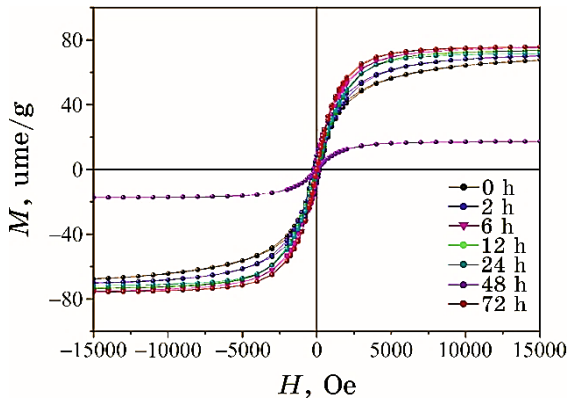


Fig. 9. Evolution of M–H-hysteresis loops as a function of milling time recorded at $T = 300$ K. The inset is enlargement of low-filed region.

size of the hysteresis loop, as well as modifications to other magnetic properties, such as magnetic permeability and magnetism. The precise effect of molybdenum on magnetic hysteresis depends on various factors, including the type of material, the concentration of molybdenum, and the processing conditions. In some instances, Mo can enhance the magnetic properties of a material, such as steel, by increasing magnetic saturation and permeability. In other cases, molybdenum can influence magnetic hysteresis, leading to reductions in magnetic saturation and magnetic permeability [22, 23]. Generally, small hysteresis losses are desirable properties for materials used in magnetic applications.

Figure 10 illustrates the variations in coercivity force as a function of the ball milling time. The coercivity curve for the $Co_{50}Ni_{50}$ alloy exhibits a peak value of 214.07 Oe after two hours of milling, followed by a rapid decline from 131.65 Oe to 10.87 Oe. The decrease in H_c reaches its minimum value after 72 hours of milling. This reduction is attributed to the influence of small crystal size, which supersedes the impact of microstrains as the powder particles increase in size.

The particle size, observed by SEM to increase with milling time, may also contribute to the low H_c values. Coercivity (H_c) can be influenced by numerous factors, including magnetic domain motion, exchange interaction, magnetic anisotropy, demagnetization effects, surface conditions, and material structure [24, 25]. These parameters are influenced by crystalline alloys, microstrain, grain size, dislocation density, and grain boundaries, as well as amorphous alloys' residual stresses, free volumes, and microstructure [26, 27]. Furthermore, the substantial deformation of powder particles leads to the formation of numerous nanocrystalline defects (primarily

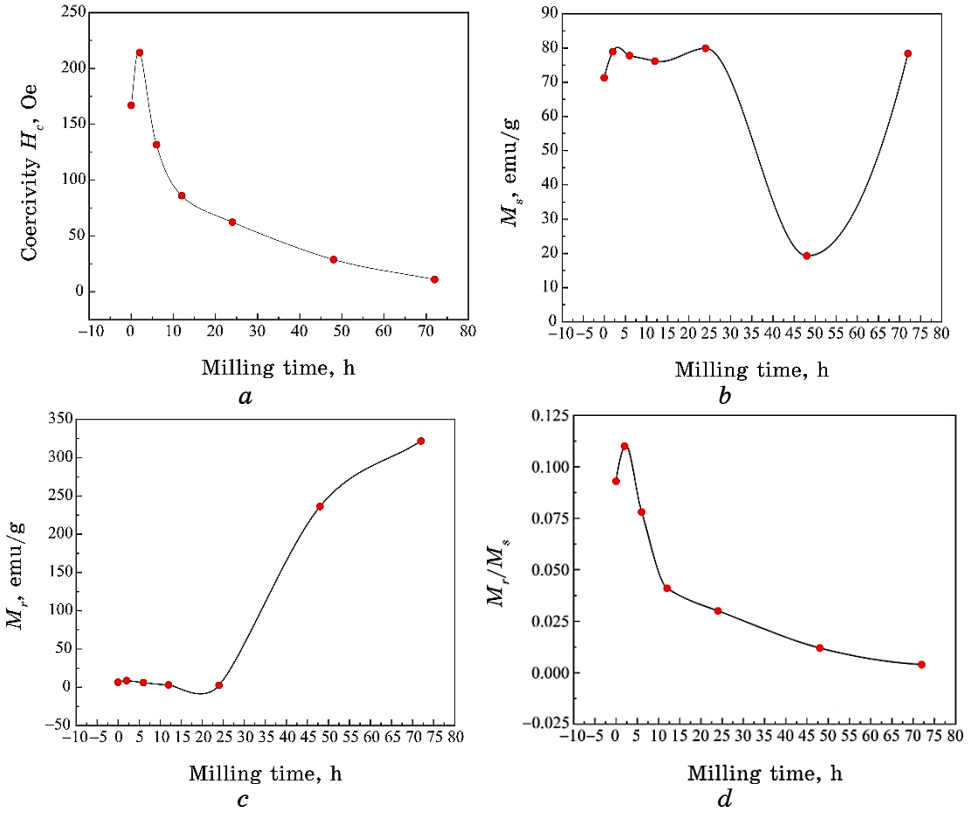


Fig. 10. Evolution of magnetic properties of powdered mixture as functions of milling time: (*a*) coercivity; (*b*) saturation magnetization; (*c*) remanent magnetization; (*d*) remanence-to-saturation ratio M_r/M_s.

stacking faults) within the primary structure, which subsequently reduces coercivity [14, 28]. Loudjani *et al.* [9] made a similar noteworthy observation following a magnetic study on the $Ni_{50}Co_{50}$ binary alloy produced through mechanical alloying.

Figure 10, *a*, *b* display the progression of saturation magnetization (M_s) and remanent magnetization (M_r) as functions of milling time. In the initial stage of the curve for both M_s and M_r, it is observed that M_s increases in value and then stabilizes. This trend can be attributed to the reduction in magnetocrystalline anisotropy caused by the refinement of crystallite size, which facilitates the rotation of the magnetic vector and suggests the formation of a crystalline magnetic phase. Meanwhile, M_r remains relatively constant throughout the process. In the first hours of milling, M_r increases after 24 hours, reaching a value of 321.686 emu/g, accompanied by a decrease in the value of M_s to 19 emu/g after 48 hours

of milling. This reduction in M_s may be attributed to the decrease in crystallite size, as suggested by previous research [29, 30]. Amils *et al.* demonstrated that the ball-milling process generates a high density of defects [31]. In our study, the decrease in the coercive field as a function of milling time could be ascribed to the influence of the extremely small grain size. Subsequently, the value of M_s is increasing to 78.382 emu/g after 72 hours of milling that may be associated with the crystallite size resulting from the milling process, by correlating this finding with the XRD results. The variations in domain structure, average particle size, and crystal anisotropy can also be employed to elucidate the difference in crystallite size. Figure 10, *d* presents M_r/M_s, another important magnetic parameter, as a function of milling time. During the initial hours of milling, M_r/M_s experiences a slight increase and subsequently decreases, attaining a value of approximately 0.004 after 72 hours of milling.

The observed behaviour, which is contrary to what is typically expected in polycrystalline materials, may likely be attributed to the small magnetic particles that are generally single domains. These particles exhibit an extremely low remanence ratio and nearly zero coercive field [14]. This intriguing observation has also been reported in previous studies [32]. From these findings, it can be inferred that the nanostructured $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ alloy demonstrates highly soft magnetic behaviour. Such materials are commonly utilized in electronic components where low coercive fields and superior magnetic permeability are desired, such as inductors, transformers, and electric motors [33].

4. CONCLUSION

In this research, $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ nanostructured powder mixtures were produced through high-energy mechanical alloying (MA) at different times, and subsequently analysed using XRD, SEM, and VSM techniques. The structural investigation unveiled the formation of the solid solution, which was achieved after 24 hours of milling, resulting in the development of a face-centred cubic structure phase. The SEM and EDS analysis confirmed the refinement of the milled particles as a consequence of the milling time, demonstrating that a homogenous mixture is formed from uniformly sized and rounded agglomerations of grains. This study observed a notable reduction in particle and crystallite size, along with an increase in lattice parameter and microstrain, as the milling time increased.

As a result of magnetic characterizations carried out at room temperature, a new paramagnetic phase emerged, influenced by the antiferromagnetic activity of manganese. On the other hand, it was

found that the reduction in grain size also affected the magnetic behaviour of the mixture due to a significant increase in magnetic disorder states and the appearance of single domains. Based on these findings, the magnetic properties and behaviour of the nanostructured $Ni_{80}Co_{17}Mo_3$ become magnetically saturated as a function of milling time, which is essential in magnetic materials processing for potential large-scale industrial production in the future.

The authors would like to thank Prince Sultan University for their support.

REFERENCES

1. M. Amiri, M. Salavati-Niasari, and A. Akbari, *Advances in Colloid and Interface Science*, **265**: 29 (2019); https://doi.org/10.1016/J.CIS.2019.01.003
2. Y. Zhao, Z. Zhang, Z. Pan, and Y. Liu, *Wiley Online Library*, **1**, No. 3: 0089 (2021); https://doi.org/10.1002/EXP.20210089
3. H. Ahmadian Baghbaderani, S. Sharafi, and M. Delshad Chermahini, *Powder Technology*, **230**: 241 (2012); https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2012.07.039
4. K. H. J. Buschow, *Reports on Progress in Physics*, **40**, No. 10: 1179 (1977); https://doi.org/10.1088/0034-4885/40/10/002
5. N. Abu-warda, M. V. Utrilla, M. D. Escalera, E. Otero, and M. D. López, *Powder Technology*, **328**: 235 (2018); https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2018.01.028
6. X. Mao, J. Xu, and H. Cui, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **8**, No. 6: 814 (2016); https://doi.org/10.1002/WNAN.1400
7. V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, *Annual Review of Materials Research*, **42**: 305 (2012); https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MATSCI-062910-100356
8. S. Chandrasekaran, L. Yao, L. Deng, C. R. Bowen, Y. Zhang, S. Chen, Z. Lin, F. Peng, and P. Zhang, *Chemical Society Reviews*, **48**, No. 15: 4178 (2019); https://doi.org/10.1039/C8CS00664D
9. N. Loudjani, N. Bensebaa, S. Alleg, C. Djebbari, and J. M. Greneche, *physica status solidi (a)*, **208**, No. 9: 2124 (2011); https://doi.org/10.1002/PSSA.201026723
10. X. Zhang, Y. Li, Y. Guo, A. Hu, M. Li, T. Hang, and H. Ling, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, No. 57: 29946 (2019); https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.09.193
11. H. Raanaei, M. Rahimi, and V. Mohammad-Hosseini, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **508**: 0166870 (2020); https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2020.166870
12. T. Şimşek, Ş. Akgül, Ö. Güler, I. Özkul, B. Avar, A. K. Chattopadhyay, C. A. Canbay, and S. H. Güler, *Materials Today Communications*, **29**: 102986 (2021); https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2021.102986.
13. R. R. Shahi and R. K. Mishra, *High Entropy Alloys* (CRC Press: 2020); https://doi.org/10.1201/9780367374426-22
14. M. Triki, H. Mechri, H. Azzaz, and M. Azzaz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **541**: 168514 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168514

15. J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius, and H. J. Meyer, *Powder Technology*, **105**, Nos. 1–3: 149 (1999); https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00130-8
16. A. Abuchenari and M. Moradi, *Journal of Composites and Compounds*, **1**, No. 1: 10 (2019); https://doi.org/10.29252/JCC.1.1.2
17. I. Constantinides, M. Gritsch, A. Adriaens, H. Hutter, and F. Adams, *Analytica Chimica Acta*, **440**, No. 2: 189 (2001); https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01061-3
18. T. Gouasmia, N. Loudjani, M. Boulkra, M. Benchiheub, K. Belakroum, and M. Bououdina, *Applied Physics A*, **128**, No. 10: 935 (2022); https://doi.org/10.1007/s00339-022-06074-y
19. T. Ramkumar, M. Selvakumar, R. Vasanthsankar, A. S. Sathishkumar, P. Narayanasamy, and G. Girija, *Journal of Magnesium and Alloys*, **6**, No. 4: 390 (2018); https://doi.org/10.1016/J.JMA.2018.08.002
20. D. L. Bish and J. E. Post, *American Mineralogist*, **78**, Nos. 9–10: 932 (1993).
21. S. Verma, S. Rani, S. Kumar, and M. A. M. Khan, *Ceramics International*, **44**, No. 2: 1653 (2018); https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.10.090
22. P. Tandon, R. Sahu, and A. Mishra, *Journal of Materials Science*, **57**, No. 41: 19631 (2022); https://doi.org/10.1007/s10853-022-07808-2
23. M. Hossain, B. Qin, B. Li, and X. Duan, *Nano Today*, **42**: 101338 (2022); https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101338
24. Z. Hedayatnasab, F. Abnisa, and W. M. A. Wan Daud, *Materials & Design*, **123**: 174 (2017); https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.03.036
25. J. Fidler and T. Schrefl, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **33**, No. 15: R135 (2000); https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/15/201
26. X. Fang, G. Jin, X. Cui, and J.-N. Liu, *Surface and Coatings Technology*, **305**: 208 (2016); https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.042
27. A. L. Ortiz, J. W. Tian, J. C. Villegas, L. L. Shaw, and P. K. Liaw, *Acta Materialia*, **56**, No. 3: 413 (2008); https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2007.10.003
28. Y. Xu, Y. Sun, X. Dai, B. Liao, S. Zhou, and D. Chen, *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, No. 3: 2486 (2019); https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.02.007
29. M. D. Chermahini, M. Zandrahimi, H. Shokrollahi, and S. Sharafi, *Journal of Alloys and Compounds*, **477**, Nos. 1–2: 45 (2009); https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2008.10.163
30. R. Hamzaoui, S. Guessasma, O. Elkedim, and E. Gaffet, *Materials Science and Engineering: B*, **119**, No. 2: 164 (2005); https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2005.02.049
31. X. Amils, J. Nogués, S. Suricach, and M. D. Bary, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **203**, Nos. 1–3: 129 (1999); https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00211-5
32. J. J. Sucol, A. González, J. Saurina, L. Escoda, and L. Fernández Barquín, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, Nos. 8–10: 865 (2007); https://doi.org/10.1016/J.JNONCRYSOL.2006.12.108
33. William Hopkins, *The Davenport Electric Motor: A Look at How the First Electric Motor Can Teach the Fundamentals of Magnetism and Motion* (Ed. John A. Goulet) (Worcester Polytechnic Institute: 2022).

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 823–832
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.823

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.Mm, 68.37.Ps, 68.55.J-, 79.60.Dp, 81.15.Cd, 81.40.Ef

Surface Morphology of $ZnGa_2O_4$:Mn Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering on Quartz Substrates

O. M. Bordun[1], I. I. Medvid[1], I. Yo. Kukharskyy[1], I. O. Bordun[1], M. V. Protsak[1], V. G. Bihday[1], I. S. Kuz[1], A. I. Tyslyuk[1], R. V. Pavlius[1], and D. S. Leonov[2]

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

Thin films of $ZnGa_2O_4$:Mn are obtained by means of the radio-frequency ion-plasma sputtering in an argon atmosphere on amorphous υ-SiO_2 substrates. The study of the surface morphology of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films by means of atomic force microscopy shows that heat treatment in an air atmosphere increases the average grain diameter from 113 nm in an unannealed film to 274 nm in an annealed sample. Additionally, the root-mean-square (RMS) roughness of the thin-film surface is increased from 3.8 nm to 6.2 nm, respectively. The analyses of the distributions of crystallites in diameter and volume are carried out, and it is shown that the process of heat treatment of thin films leads to grain growth due to the processes of growth and sintering.

Методом високочастотного йонно-плазмового розпорошення в атмосфері арґону на аморфних підкладинках υ-SiO_2 одержано тонкі плівки $ZnGa_2O_4$:Mn. Дослідження морфології поверхні тонких плівок методом атомно-силової мікроскопії показали, що термооброблення тонких плівок $ZnGa_2O_4$:Mn у атмосфері повітря приводить до зростання середніх діяметрів зерен від 113 нм для невідпаленої плівки до 274 нм для відпаленого зразка та середньоквадратичної шерсткости поверхні тонких плівок від 3,8 нм до 6,2 нм відповідно. Проведено аналізу розподілів кристалітів за діяметром і за об'ємом; показано, що процес термооброблення тонких плівок приводить до зростання зерен за рахунок процесів росту та спікання.

Key words: zinc gallate, magnesium activator, thin films, crystallites, surface morphology, atomic force microscopy, annealing of films.

Ключові слова: ґалат Цинку, маґнійовий активатор, тонкі плівки, кристаліти, морфологія поверхні, атомно-силова мікроскопія, відпал плівок.

(Received 15 November, 2024)

1. INTRODUCTION

In recent years, many scientists have been studying the properties of $ZnGa_2O_4$ thin oxide films, both pure and doped with various impurities, due to the widespread use of these compounds in instrumentation and optoelectronics. In particular, thin films based on $ZnGa_2O_4$ are used in field emission displays, gas sensors, electronic devices, and these compounds are promising for the creation of deep ultraviolet photodetectors (DUV PDs), which are potentially used in optical communications, for detecting missile threats, as well as for monitoring ozone holes, x-ray photodetectors (XPDs), which can be used in medical imaging, for quality control in the food industry, and environmental monitoring [1–10]. In addition, due to its electrical properties, $ZnGa_2O_4$ is a potentially promising material for the manufacture of transistors, voltage converters, and high-performance Schottky diodes [11].

The development and improvement of the properties of thin-film materials based on $ZnGa_2O_4$ to expand the possibilities of their use remains an important task. In general, the issue of the physical properties of thin films is complicated by the fact that their structure is often far from perfect. Obtaining the required and stable reproducible properties of polycrystalline films is limited by the presence of intergranular boundaries. The physical properties of polycrystalline thin films largely depend not only on the material characteristics but also on the energy levels that arise due to the presence of intergranular boundaries. It is clear that these levels are determined by the size of the crystallites that form the thin films. This led to the study of the surface morphology of $ZnGa_2O_4$ thin films doped with Mn using atomic force microscopy (AFM). Thin-film samples were obtained by the method of radio-frequency ion-plasma sputtering, which is optimal for obtaining homogeneous semi-conductor and dielectric films [12].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of $ZnGa_2O_4$:Mn with a thickness of 0.6–1.0 μm were obtained by RF ion-plasma sputtering on amorphous substrates of fused quartz υ-SiO_2. The RF sputtering was carried out in an argon atmosphere in a system using the magnetic field of external sole-

noids for compression and additional ionization of the plasma column. The starting material was a mixture of ZnO and Ga_2O_3 oxides of stoichiometric composition of the 'ОСЧ' grade (extra pure). The concentration of the Mn activator was 1 mol.%. After the films were deposited on υ-SiO_2 substrates, they were subjected to heat treatment in an air atmosphere at 1000–1100°C.

The structure and phase composition of the obtained films were studied by x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600). X-ray diffraction studies have shown the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (022), (113), (004), and (333) planes. The characteristic diffractograms of $ZnGa_2O_4$ thin films were presented earlier in Ref. [13].

During the analysis of the obtained films, elemental analysis of the samples was performed at several points on the surface of the films using an OXFORD INCA Energy 350 energy dispersive spectrometer. The x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method was also used to analyse the elemental composition of the surface of the obtained thin films. The x-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Phoibos 150, Specs) spectra were recorded using a monochromatic x-ray source AlK_α (1486.6 eV). The binding energy was calibrated from the signal from C1*s* at 285.0 eV.

The surface morphology of the films was studied using an INTEGRA TS-150 atomic force microscope (AFM). The image of the surface of thin films was recorded in semi-contact mode.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Microphotographs of the surface of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films obtained by RF ion-plasma sputtering on fused quartz υ-SiO_2 substrates without heat treatment and after heat treatment in the air atmosphere are shown in Fig. 1.

Based on the AFM images of the surface morphology of the samples under study, a number of standard parameters were calculated for areas of the same size (5000×5000 nm): root-mean-square roughness, average grain diameter, average grain area and volume, and grain height at the maximum number of grains. The characteristic parameters of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates without heat treatment and after heat treatment in the air atmosphere are given in Table. As can be seen from the obtained results, heat treatment in the air atmosphere of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates has a significant effect on the size of crystal grains and the surface roughness of the films.

The analysis of AFM images (Fig. 1) and crystal grain parameters (Table) of the surface of $ZnGa_2O_4$:Mn films shows that the size of

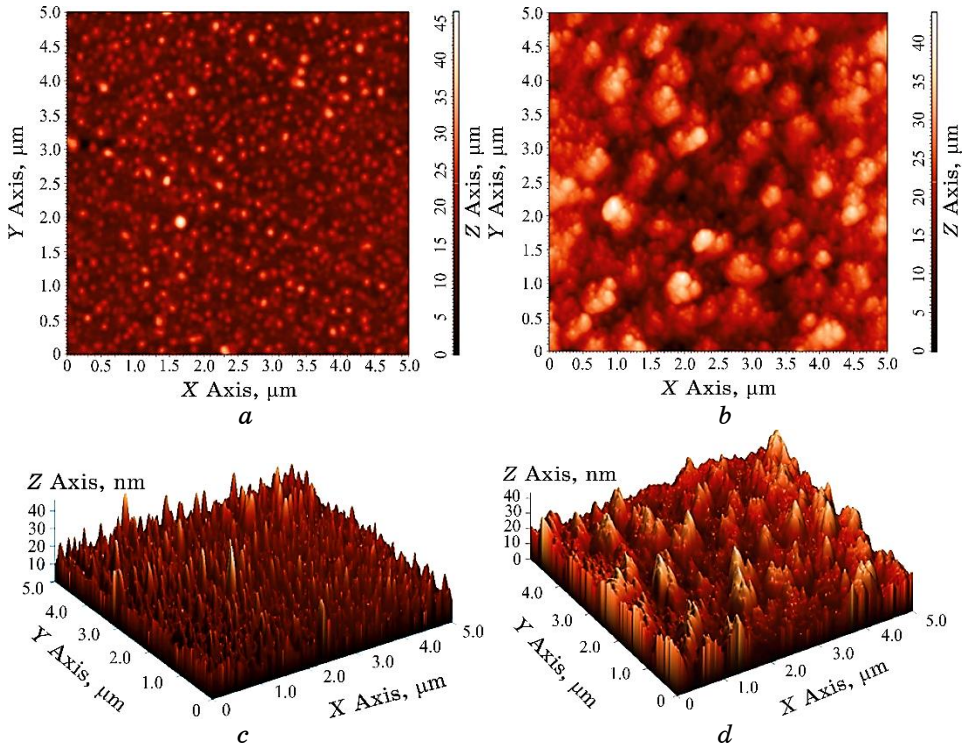


Fig. 1. Surface-morphology images of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates: (*a*, *c*) without thermal treatment and (*b*, *d*) after thermal treatment in an air atmosphere. Images (*a*) and (*b*) are two-dimensional; (*c*) and (*d*) are three-dimensional.

TABLE. Parameters of crystal grains of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films.

Parameter	Without heat treatment	Heat treatment in the air
Average grain diameter, nm	113	274
RMS roughness, nm	3.9	6.2
Grain height with maximum number of grains, nm	13	18
Average grain area, nm^2	4730	23900
Average grain volume, nm^3	11400	65700

crystallites of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films sputtered on a υ-SiO_2 substrate after heat treatment within the air atmosphere increases significantly compared to the sample without heat treatment.

An increase in the size of crystallite grains and, in particular, an

increase in the average grain diameter and RMS roughness indicates a complication of the surface structure of thin films.

Comparison of the histograms of the distribution of grain heights (Fig. 2) shows that the heat treatment of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films in the air atmosphere affects the increase in grain height compared to unannealed films. In particular, if we compare the RMS surface roughness of thin films, it is much higher for films deposited on quartz substrates that have been heat-treated in an air atmosphere than for films without heat treatment. Annealing films in an air atmosphere leads to an increase in this parameter by about 1.6 times compared to unannealed films.

The heat-treatment process affects the morphology of the surface of thin films, since an increase in the size of crystalline grains and a simultaneous decrease in the concentration of grains for $ZnGa_2O_4$:Mn thin films after their heat treatment are observed (Table) that indicates the possibility of transition of the film surface to a more nanostructured state due to the crystallization of the surface layer.

It is worth noting that the annealing temperature and the annealing atmosphere in which the heat treatment of thin films takes place are important, as they have different effects on the formation of the surface morphology of thin films. As noted in Ref. [14], annealing of thin films at high temperatures leads to the appearance of an additional Ga_2O_3 phase in addition to the existing $ZnGa_2O_4$ phase, since Zn atoms diffuse from the film surface at high annealing temperatures. In Ref. [15], the influence of the annealing atmosphere on the formation of surface morphology was analysed for $ZnGa_2O_4$:Cr thin films obtained by RF ion-plasma sputtering and it

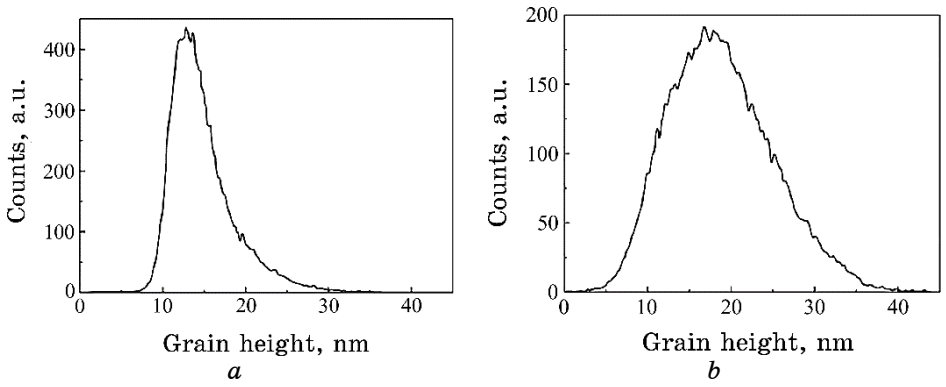


Fig. 2. The distribution of grain height in AFM images of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates: (*a*) without thermal treatment and (*b*) after thermal treatment in an air atmosphere.

was shown that the annealing atmosphere affects the size of crystallites, from which the obtained thin films are formed. The formation of the $ZnGa_2O_4$ film is also influenced by the method of obtaining thin films, as evidenced by the results obtained in Ref. [16].

The characteristic distributions of grain-diameter sizes in $ZnGa_2O_4$:Mn thin films depending on the presence of heat treatment are shown in Fig. 3.

According to a thorough review [17], polycrystalline thin films with a thickness of up to 1 μm often have 2*D*-like structures, which are typical for our $ZnGa_2O_4$:Mn films. In such structures, most grain boundaries are perpendicular to the film surface. For most of the materials analysed in Ref. [17], films are formed from nonequilibrium grains with sizes smaller than the film thickness and form two-dimensional structures only after annealing. Based on numerical results, authors of Ref. [17] also concluded that the formation of grains in thin films is difficult to describe accurately using modelling or comparison with experiments that described the study of foam or monolayers. In general, grain sizes in polycrystalline films are lognormally distributed in size. In some cases, further grain growth is observed due to 'anomalous' growth or preferential growth of several grains, which usually have specific crystallographic orientation relations relative to the surface plane of the substrate. Our results show that such a situation is most likely characteristic of the $ZnGa_2O_4$:Mn films obtained by us. When the number of growing grains leads to a 'matrix' of grains beyond the static boundaries, a bimodal grain-size distribution develops, which is called secondary-grain growth [18]. Grains that grow abnormally often have a limited or homogeneous texture. The growth of sec-

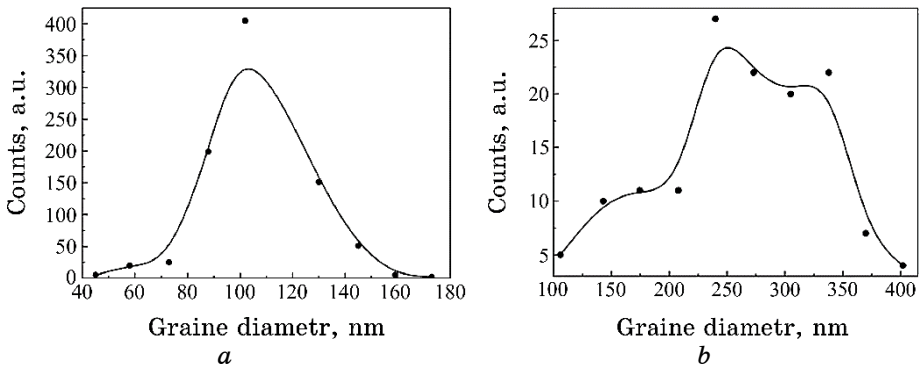


Fig. 3. The distribution of grain diameter sizes and the calculated approximate diameter distribution in AFM images of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates: (*a*) without thermal treatment and (*b*) after thermal treatment in an air atmosphere.

ondary grains in thin films typically involves an evolution in the distribution of grain textures as well as an evolution in the grain size distribution.

Our results on the distribution of grain-diameter sizes in $ZnGa_2O_4$:Mn thin films (Fig. 3, *a*) indicate that, when these films are deposited on amorphous υ-SiO_2 substrates, a unimodal distribution of diameters with a maximum in the region of 105 nm is observed. A more complex shape of the diameter distribution is formed, when thin films of $ZnGa_2O_4$:Mn are annealed in an air atmosphere (Fig. 3, *b*). For such films, the diameter distribution shows three maxima in the region of 170 nm, 250 nm, and 325 nm, indicating the appearance of a trimodal diameter distribution. The diameter distributions (Fig. 3) and the values of the average diameter sizes (Table) indicate that during the heat treatment, grain growth occurs due to the processes of growth and sintering. It should be noted that a similar situation is observed during RF deposition on υ-SiO_2 substrates and for thin films based on β-Ga_2O_3 [19, 20]. The growth of secondary and tertiary grains was observed in these films during both RF sputtering and heat treatment.

For a more detailed analysis, let us consider the distribution of grain volumes in $ZnGa_2O_4$:Mn thin films. The characteristic distributions of grain-volume sizes in $ZnGa_2O_4$:Mn thin films depending on the presence of heat treatment are shown in Fig. 4.

As can be seen from Fig. 4, when thin films of $ZnGa_2O_4$:Mn are deposited on a υ-SiO_2 substrate, the distribution of grains in volume is quite well described by a normal logarithmic law. This situation is typical for the distribution of grains by diameter in polycrystalline films [21]. For $ZnGa_2O_4$:Mn thin films on υ-SiO_2 substrates after annealing in the air atmosphere, a downward distribution is observed without local maxima that can be explained by the formation of nonequilibrium grains on the amorphous substrate, since the annealing was carried out at high temperatures.

Analysis of the XPS spectrum recorded for the unannealed $ZnGa_2O_4$:Mn thin film obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates (Fig. 5) showed the presence of peaks corresponding to Zn($2p^3$), Ga($3d^5$), and O($1s$) atoms. The peak for the Mn atom is not observed in the recorded spectrum, which can be explained by the low concentration of the dopant. The presence of the Mn dopant was observed in the recorded cathodoluminescence spectra, as evidenced by the characteristic emission peak of manganese.

In addition to the peaks corresponding to the peaks of the elemental composition of the film, the spectrum shows a peak corresponding to the C($1s$) atom at a binding energy of 285.0 eV, against which the spectrum was calibrated, and a peak corresponding to the Si($2p^3$) atom observed due to the used amorphous υ-SiO_2 substrate

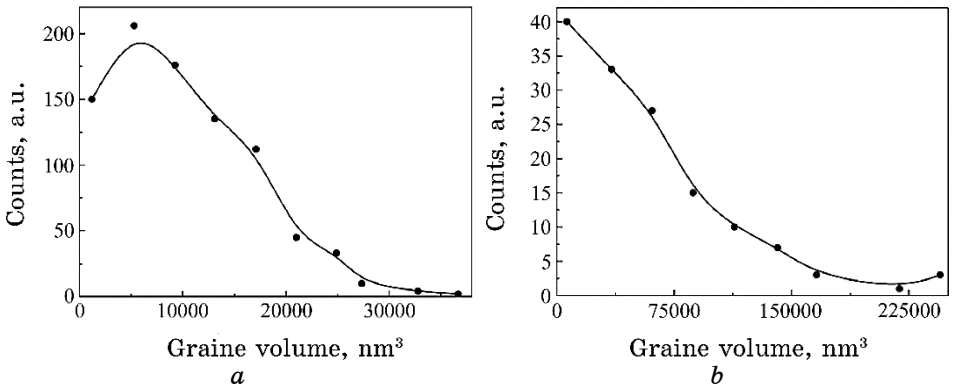


Fig. 4. The grain-size distribution and calculated approximated-volume distribution in AFM images of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates: (*a*) without thermal treatment and (*b*) after thermal treatment in an air atmosphere.

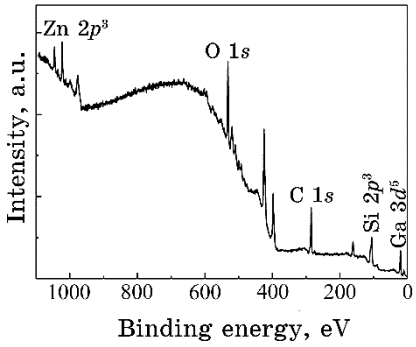


Fig. 5. XPS spectrum of an unannealed $ZnGa_2O_4$:Mn thin film obtained by RF sputtering on υ-SiO_2 substrates.

during RF sputtering of $ZnGa_2O_4$:Mn thin films.

4. CONCLUSIONS

It has been established that, during RF ion-plasma sputtering on amorphous υ-SiO_2 substrates, thin films of $ZnGa_2O_4$:Mn are formed from nanometer grains. Based on the AFM images, it is shown that the average diameters of the crystallites of unannealed $ZnGa_2O_4$:Mn films on υ-SiO_2 substrates are of 113 nm. The heat treatment of films in an air atmosphere leads to an increase in average grain diameters up to 274 nm and an increase in RMS roughness from 3.9 nm to 6.2 nm. Based on the analysis of the results of the diameter-

size distribution, it is shown that, for unannealed films, a unimodal distribution with a maximum in the region of 105 nm is observed, and for annealed films within the air atmosphere, a distribution with three maxima at 170 nm, 250 nm, and 325 nm is observed. Based on the analysis of the results of the distribution of grain-diameter sizes, it is shown that the heat-treatment process of thin films leads to grain growth due to the processes of growth and sintering.

REFERENCES

1. Dongyang Han, Kewei Liu, Qichao Hou, Xing Chen, Jialin Yang, Binghui Li, Zhenzhong Zhang, Lei Liu, and Dezhen Shen, *Sens. Actuators A Phys.*, **315**: 112354 (2020); https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112354
2. Chengling Lu, Qingyi Zhang, Shan Li, Zuyong Yan, Zeng Liu, Peigang Li, and Weihua Tang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**: 405107 (2021); doi:10.1088/1361-6463/ac1465
3. Jia-Hang Liu, Lei Li, Fan Zhang, Ya-Ping Qi, Zhen-Ping Wu, and Wei-Hua Tang, *Phys. Scr.*, **99**: 055538 (2024); doi:10.1088/1402-4896/ad3b4f
4. Ray-Hua Horng, Chiung-Yi Huang, Sin-Liang Ou, Tzu-Kuang Juang, and Po-Liang Liu, *Cryst. Growth Des.*, **17**: 6071 (2017); https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01159
5. Si-Han Tsai, Yuan-Chu Shen, Chiung-Yi Huang, and Ray-Hua Horng, *Appl. Surf. Science*, **496**: 143670 (2019); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143670
6. Weiwei Zhang, Junying Zhang, Yuan Li, Ziyu Chen, and Tianmin Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, No. 14: 4702 (2010); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.077
7. Anoop Kumar Singh, Shiau-Yuan Huang, Po-Wei Chen, Jung-Lung Chiang, and Dong-Sing Wuu, *Nanomaterials*, **11**: 2316 (2021); https://doi.org/10.3390/nano11092316
8. Mohammad M. Afandi and Jongsu Kim, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **8**, No. 1: 100531 (2023); https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100531
9. Wanmin Lin, Dan Zhang, Sixian Liu, Yuqiang Li, Wei Zheng, and Feng Huang, *Mater. Lett.*, **283**: 128805 (2021); https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128805
10. Ray-Hua Horng, Peng-Hsuan Huang, Yun-Sheng Li, Fu-Gow Tarntair, and Chih Shan Tan, *Appl. Surf. Sci.*, **555**: 149657 (2021); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149657
11. Yi-Siang Shen, Wei-Kai Wang, and Ray-Hua Horng, *Journal of the Electron Devices Society*, **5**, No. 2: 112 (2017); doi:10.1109/JEDS.2017.2653419
12. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, and Hideaki Adachi, *Thin Film Materials Technology. Sputtering of Compound Materials* (William Andrew Inc.: 2004).
13. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and V. G. Bihday, *J. Appl. Spectrosc.*, **78**, No. 6: 922 (2012); https://doi.org/10.1007/s10812-012-9555-9
14. Wei-Kai Wang, Kuo-Feng Liu, Pi-Chuen Tsai, Yi-Jie Xu, and Shih-Yung

Huang, *Coatings*, **9**: 859 (2019); doi:10.3390/coatings9120859
15. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. I. Medvid, M.V. Protsak, I. Yo. Kukharskyy, V. G. Bihday, I. M. Kofliuk, I. Yu. Khomyshyn, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 709 (2023); https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.709
16. O. M. Bordun, V. G. Bihday, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. M. Kofliuk, I. Yu. Khomyshyn, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 403 (2023); https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.403
17. Carl V. Thompson, *Sol. State Phys.*, **55**: 269 (2001); https://doi.org/10.1016/S0081-1947(01)80006-0
18. Carl V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **58**: 763 (1985); https://doi.org/10.1063/1.336194
19. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. I. Polovynko, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 159 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.159
20. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. I. Medvid, M. V. Protsak, I. Yo. Kukharskyy, K. L. Biliak, D. M. Maksymchuk, I. M. Kofliuk, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **22**, Iss. 1: 1 (2024); https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.001
21. J. E. Palmer, C. V. Thompson, and Henry L. Smith, *J. Appl. Phys.*, **62**, No. 6: 2492 (1987); http://dx.doi.org/10.1063/1.339460

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 833–846
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.833

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.37.Hk, 68.55.J-, 68.60.Dv, 81.05.Mh, 81.15.Rs, 81.40.Pq

Preparation and Characterization of Cermet MSZ/Ni–Al Coating Deposited by Flame-Spraying Technique

Mahmood M. Saleh[1], Hamadi Khemakhem[1], Ishmael K. Jassem[2], and Raed H. Al-saqa[1]

[1]*Department of Physics,*
Faculty of Sciences,
University of Sfax,
Route de l'Aéroport Km 0.5, BP 1169,
3029 Sfax, Tunisia
[2]*College Education of Pure Science,*
Tikrit University,
Tikrit, Iraq

10MgO–ZrO_2/Ni–Al cermet powders are sprayed by flame-spray technique onto low-carbon steel substrates' type (API 5L) used commonly in oil industrial. The present study is aimed to investigating the influence of thermal-treatment behaviours on the structural, mechanical, and microstructure evolution properties to check the thermal phase stability at high temperatures. The free-standing cermet samples (of 1.85 mm thick) are heat-treated in air at 1000, 1100, 1200, 1300, and 1350°C, for a 2-hours' ageing time. The test properties are characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), wear loss, and Vickers hardness. The results show the deposited cermet coating became thicker and have ideal phase stability with the best mechanical attributes, when the heat treatment is at 1300°C for 2 hours of sintering. Above that, at 1350°C, the microstructural surface shows split-up cracks and pores across the layers, which is not reliable for longer thermal stability. The results also show that zirconium oxide (ZrO_2) has a significant change from cubic (f.c.c. ZrO_2), tetragonal (t-ZrO_2) and monoclinic (m-ZrO_2) structures through the various temperature degrees. These results also show that the wear loss value of the cermet coating is so lower, depending strongly on the porosity and hardness values. Finally, we can say that the heat treatment at 1300°C (2 hours) has a typical uniform lamellar structure and high hardness values, which is reliable for longer thermal stability.

Порошки металокераміки 10MgO–ZrO_2/Ni–Al напорошували методом полуменевого розпорошення на підкладинки з низьковуглецевої криці (API 5L), що зазвичай використовується в нафтовій промисловості. Це

дослідження було спрямовано на дослідження впливу поведінки під час термічного оброблення на еволюцію структурних, механічних і мікроструктурних властивостей для перевірки термічної фазової стабільности за високих температур. Окремо стоячі зразки металокераміки (товщиною у 1,85 мм) піддавалися термічному обробленню на повітрі за температур у 1000, 1100, 1200, 1300 і 1350°C упродовж 2 годин старіння. Тестові властивості були охарактеризовані за допомогою рентґенівської дифракції, сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії, втрати на зношення та твердости за Віккерсом. Результати показали, що нанесене металокерамічне покриття стало товщим і мало ідеальну фазову стабільність із найліпшими механічними властивостями, коли термічне оброблення відбувалося за 1300°C упродовж 2 годин спікання. Вище цього, за 1350°C, мікроструктурна поверхня показує розколоті тріщини та пори вздовж шарів, що не є надійним для тривалої термічної стабільности. Результати також показують, що оксид цирконію (ZrO_2) має значні зміни від кубічної (ГЦК-ZrO_2), тетрагональної (t-ZrO_2) і моноклінної (m-ZrO_2) структур через різних ґрадусів температури. Ці результати також показують, що значення втрат на зношення металокерамічного покриття настільки нижчими, що сильно залежать від значень пористости та твердости. Нарешті, ми можемо сказати, що термічне оброблення за 1300°C (2 години) має типову рівномірну пластинчасту структуру та високі значення твердости, що є надійним для більш тривалої термічної стабільности.

Key words: thermal-ageing treatment, cermet coating, MSZ/Ni–Al system, thermal-spray coating, mechanical properties.

Ключові слова: оброблення термічним старінням, металокерамічне покриття, система MSZ/Ni–Al, термічне напорошення покриття, механічні властивості.

(Received 18 October, 2023; in revised form, 29 December, 2023)

1. INTRODUCTION

Thermal barrier ceramic coatings are an attractive combination of structural and mechanical properties, including good thermal stability at high temperatures [1, 2]. The usage of thermal ceramic coatings can be useful in a wide range of applications to enhance the service life of hot parts, oxidation resistance, and protection of the consumed parts by adding thick coatings, especially on oil tubes in refineries [3, 4]. Partially stabilized zirconia ceramic (ZrO_2) exhibits sterling electrical and mechanical properties like good wear resistance, high toughness, high melting point, and excellent thermal resistance stability [5, 6]. Several researchers have regarded that self-bonding metals such as Ni, Al, Cr, Co, or alloys mixing with ceramic metal oxides like Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, WC, and SiC have significant exothermic reactions between them, improving the bond strength, which gives a high adhesion force to the deposited coating,

generally called generally a cermet composite material [7]. The flame spray coating technique is the most ideal and superior method to deposit thick cermet coatings and can be used for several engineering implementations, such as a high stability operating temperature on turbine blades, oil pipe protection, and thermal insulation [8]. The previously studied effort by using the yttria partially stabilized zirconia system (YSM) with self-bonding (Ni–Co–Al) metals does not encourage succeeding results for high temperature actuation [9, 10].

In this work, ceramic powders consisting of 10MgO–ZrO_2 mixed with bond (Ni_{50}–Al_{50}) metal powders by ball milling process, getting a nanoparticle size of cermet composite of 10MgO–ZrO_2/Ni–Al which is named the MSZ/Ni–Al composite system, were sprayed by using flame coating technique under optimum parameters to investigate the effect of heat treatment on the phase stability, microstructure, and wear resistance properties.

2. MATERIALS AND TECHNIQUES

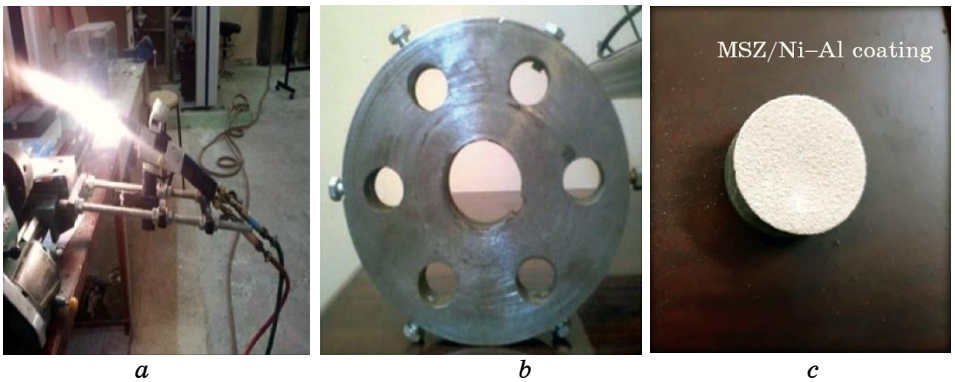
In this study (API 5L), low-carbon steel pipes used in the oil industry are preferred as substrates. Pipes were cut as square-shaped coupons (26.5×26.5 mm with a thickness of 3.51 mm) as substrate pieces. The substrate contains the chemical elements listed in Table 1. Substrates were sand blasting with (Al_2O_3) of particle size of 6 μm at a pressure of 5 bar. The 'blistering' is achieved at a 70° angle and a 20 cm distance to make sure it creates a good roughness with the best adhesion force. The substrates were initially cleaned with alcohol, acetone, distilled water, and hot air drying. The flame spraying technique was carried out immediately after the cleaning type (Rototec 80, Castoline, Eutectic Switzerland) was used, as shown in Fig. 1, *a*.

The sample number six was fixed to holes by turning a holder made from steel, as shown in Fig. 1, *b*. The commercial powders used for the fabrication of the cermet coatings, the oxide ceramic (10MgO–ZrO_2) powders, supplied by the Sulzer–Metco company, with a 40–50 μm particle size and partially stabilized by MgO, were used as ceramic coating materials. In addition, nickel–aluminium powder of 55-μm average particle size was used as a bonding Ni_{50}–Al_{50} type (Amdry No. 995). Before spray coatings, the initial morphology of both powders was determined, as shown in Fig. 2, *a*, *b*, by scanning electron microscopy (SEM). The raw cermet of composite 10MgO–ZrO_2/Ni–Al powders, with a purity 99.6%, was ball milling technique using a high-energy planetary (Home Madel) consisting of stainless-steel jars and 40 balls with a diameter of 10 mm. The rotation speed was 137 rpm. The ball-to-powder weight ratio was set at 40:1 gm. The new product sample for 1 hour of milling was 60 nm in size.

The ideal parameters in the cermet coating process, resulting in

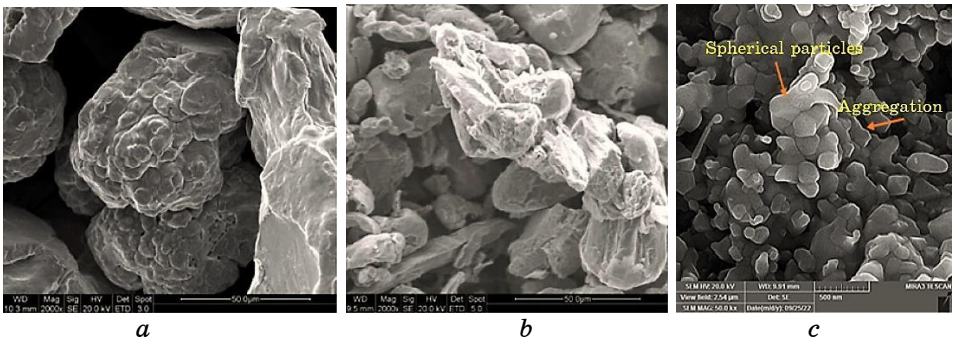
TABLE 1. Chemical elements of oil pipe substrate.

Element	C	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
Weight, %	0.30	1.20	0.05	0.045	0.40	0.40	0.40	0.15	0.08



a *b* *c*

Fig. 1. The flame-spray process during coating: *a*—flame spray device; *b*—turning holder; *c*—sample product.



a *b* *c*

Fig. 2. SEM morphology for initial powders used: *a*—ceramic $MgO–ZrO_2$; *b*—$Ni_{50}–Al_{50}$ alloy bond; *c*—cermet coating of $MgO–ZrO_2$/Ni–Al at RT by flame spring method.

optimized results, are presented in Table 2.

The cermet coating samples were isothermally heat treated in a high-temperature chamber furnace (HTK 20/17, Bremen, Germany) at various temperatures starting from 1000, 1100, 1200, 1300, and 1350°C, respectively, for a 2-hour ageing time. The samples were heated at about 10°C/min to the target temperature and then cooled naturally in the side furnace to room temperature.

TABLE 2. The ideal flame-spray parameters of the cermet coating MSZ/Ni–Al.

No.	Operating parameters	Values
1.	Spray distance	20 cm
2.	Flame-spray temperature	≈ 3000°C
3.	Maximum thickness	1.850 mm
4.	Particle size of $MgO–ZrO_2$	40–50 μm
5.	Particle size of $Ni_{50}–Al_{50}$	55 μm
6.	Oxygen pressure	5–6 bar
7.	Acetylene pressure	2–3 bar
8.	Angle of sand blasting	70°
9.	Rotation number	5
10.	Oxy–Acetylene mixing	3:1

The cermet coating sample was also heat-treated at 1300°C for 6 hours in the furnace to check the influence of time ageing on the thermal phase stability and mechanical properties. The thermal stability was also examined by scanning colorimetry (DSC) (Netszch 404, Germany) with a rate of 5°C min^{-1} up to 1750°C. The structural and phase transformations were carefully studied by x-ray diffraction (XRD) in a Philips diffractometer using philtred CuK_α radiation ($\lambda = 1.540$ Å). The goniometer was set at a scan rate of 0.05°/sec over a 2Θ range. The microstructure and morphology of cermet composite powder particles and as-sprayed coatings at various temperature ranges were investigated using scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive x-ray analyser (EDAX). The SEM type (Jeol JIB-46 IOF) was used. The microhardness of surface coating values (*HV*) was determined by the average of five tests at a loading of 100 gm during the 15-second period. The microhardness type (Leitz Wetzlar, Germany) was used after the preparation of smoothing and polishing the coating surface. Finally, the wear test method of pin-on-disc sliding was used. The steel rotating disc of 40-*HV* hardness under constant (9 N) load and (1200 cm/min) sliding distances was used as shown in Fig. 3, *a*, *b*. The samples were weighted before and after each test using an electronic balance with an accuracy of 0.002 gm, and losses were recorded.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The composition used of both feed stock materials was investigated initially before spray coating, as shown in Fig. 2, *a*, *b*, *c*. It shows the SEM microstructure of $10MgO–ZrO_2$ powder and $Ni_{50}–Al_{50}$ pow-

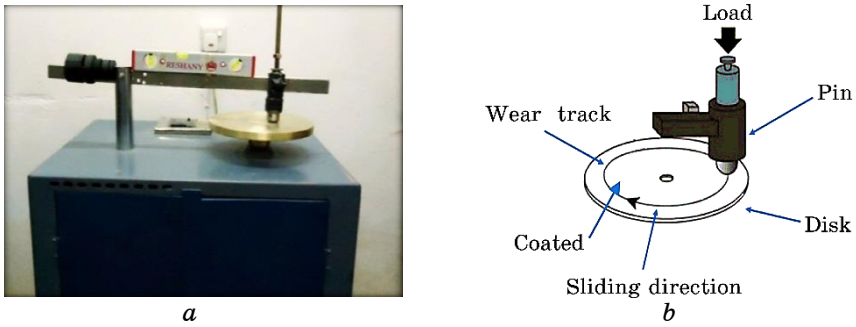


Fig. 3. Wear test of cermet coating MSZ/Ni–Al [11]: *a*—wear pin-on-disk machine; *b*—schematic diagram of the wear test.

der, respectively. Figure 2, *a* shows large agglomerates of spherical particles, shaped in a uniform homogenous condition, while Fig. 2, *b* appears to have sub-angular particles, whose size of Ni_{50}–Al_{50} is of around 50–55 μm, while that of 10MgO–ZrO_2 is of about 40–50 μm. Figure 2, *c* shows the micrograph of the cermet coating after ball milling at 1 hour. As shown, MSZ/Ni–Al particles are spherical-shaped and of uniform size, when the spray distance is of 20 cm.

Figure 3, *a*–*e* shows SEM micrographs of MSZ/Ni–Al surface cermet coating at different heat-treatment high-temperature values 1000, 1200, 1300, 1350°C, respectively, for 2-hr sintering time. Figure 4, *a* shows the morphology of the cermet surface coating under heat treatment of 1000°C at the sintering time of 2 hr. The surface coating show a high uniform spherical particle distribution of ZrO_2 grains are formed agglomerates with a grain size of around 45–55 μm. The grains of MgO, Ni–Al and ZrO_2 are appears strongly sintered at 1000°C. In addition, the results at heat-treated sample at 1100°C (Fig. 4, *b*) show that the surface coating is similar than as at 1000°C treatment. It shows that most MSZ/Ni–Al particles are also spherical uniformed as agglomeration everywhere on the surface coating, which looks like homogenous condition [12].

When the heat treatments are performed at 1200°C, we have observed that grains are also homogeneously distributed, a good small and large agglomerated microstructure among all grain sizes of MgO, Ni–Al and ZrO_2 particles is shown in Fig. 4, *c*. For further high treatment at 1300°C, as shown in Fig. 4, *d*, it gives the high increment of grain growth significantly different from other treated samples. No any significant of any trace of pores or cracks appeared. It is clear that the steady state for size distribution of particles has been nearly achieved balance more uniform particle size and formed agglomerated strongly as can be seen in Fig. 4, *d*. Above that at 1350°C treatment, spallation, visible pores and cracks

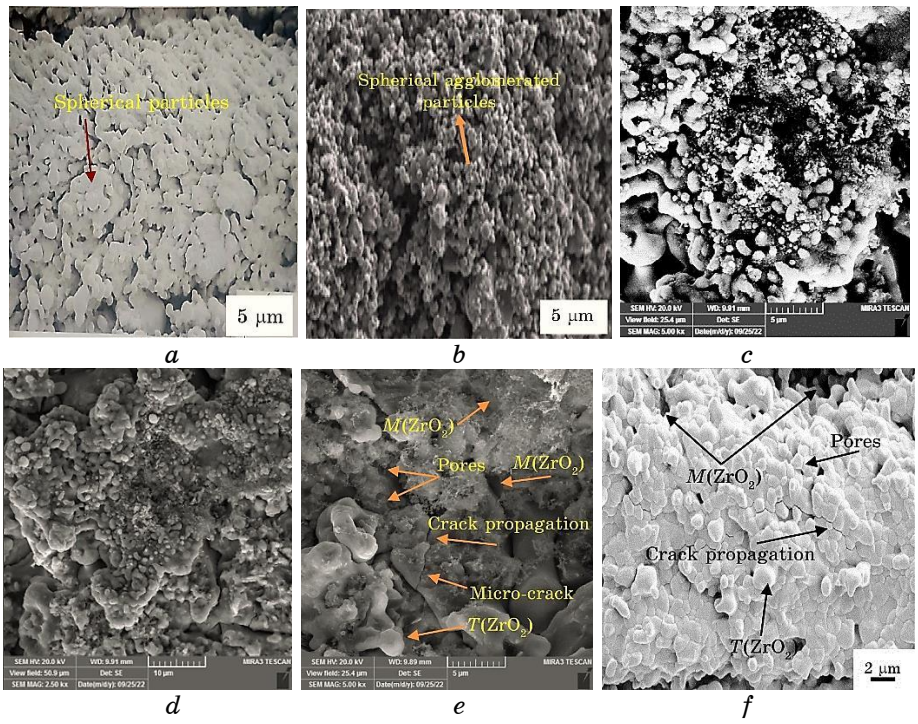


Fig. 4. SEM micrographs of MSZ/Ni–Al surface cermet coatings at different temperature values for 2-hr sintering time. *a*—1000°C; *b*—1100°C; *c*—1200°C; *d*—1300°C; *e*—1350°C, scale 5 μm; *f*—1350°C, scale 2 μm.

observed at the surface coating, as shown clearly in Fig. 4, *e*. In Figure 4, *f*, SEM morphology structure of the cermet coating MSZ/Ni–Al system at small scale of 2-μm size was taken for more accuracy, which shows the spallation and surface defects clearly [13].

The results also show that the grain size growth started to increase gradually, during the increasing the heat treatment until 1350°C and then dropped suddenly, due to the surface splitting and arising several pores with crack propagation on the top surface cermet coating as shown in Fig. 5, *a*–*b*. These results can be compared between 1000°C and 1300°C that refers obviously the effect of heat treatment on formation high growth rate [14]. In Figure 5, *a* too, we noticed that the grain sizes of cermet coating of MSZ/Ni–Al composite during treated at 1300°C is bigger than, when heated at 1000°C, about more than twice (2.478), which indicates that using treated sample at 1300°C is significantly improved in a uniform microstructure, high adhesion force between layers with high thickness ≤ 1.85 mm, which gives a great advantage especially at

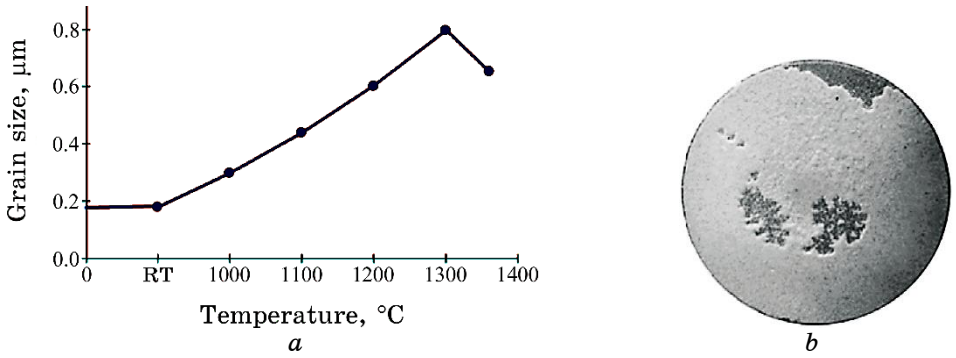


Fig. 5. *a*—The relationship between the grain sizes and heat-treatment temperatures of surface composite MSZ/Ni–Al coating; *b*—photographs of seceding samples treated at 1350°C for 2-hr sintering time.

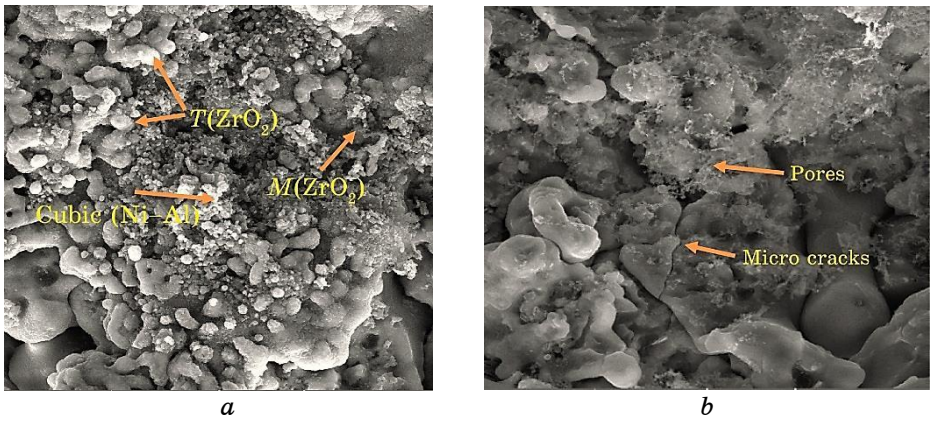


Fig. 6. SEM micrographs of cermet MSZ/Ni–Al surface coatings after treated at 1300°C as a function of sintering time at: *a*—6 hours; *b*—7 hours.

high thermal-stability applications [14, 15].

Some other attempts have been tested again at a heat-treatment temperature of 1300°C for 6–7 hours to see the effect of sintering time on the microstructure properties of the cermet coating of the MSZ/Ni–Al system, as shown in Fig. 6, *a*, *b*. The results showed that, after 6 hours of sintering, the cermet coating had an atypical structure without any trace of surface defects, as shown in Fig. 6, *a*. For heat treatment for 7 hours, sintering time was used to check the thermal stability of the sample. It appears that degeneration occurs in the surface coating with micropores, which are dominated as result in a long sintering time (7 hr) effect, as shown in Fig. 6, *b*.

Energy dispersive x-ray analysis (EDX) experiments have been

conducted on the cermet coating samples at various thermal treatment temperatures of 1000°C and 1350°C, respectively, as shown in Fig. 7, *a*, *b* and Table 3.

It is clearly seen that only the peaks of Zr, Mg, Ni, Al, and O with trace Cr are observed for both samples. Actually, the existence of Cr elements is coming from a production company to increase the adhesion force between the elements of cermet coating [16]. The results also noted that the weight percentages (wt.%) for all elements in both treated samples are very close. This means that the raw materials used in this search are of high pure quality, and the accuracy of the tests is high. In comparison between both samples treated at 1000–1300°C, we found that the samples have agglomerated spherical particle distributions, as shown in Fig. 6. This aggregation may cause a more homogenous structure due to the interaction between the $MgO–ZrO_2$/Ni–Al particles, providing much improved mechanical and structural properties. Indeed, the sample treated at

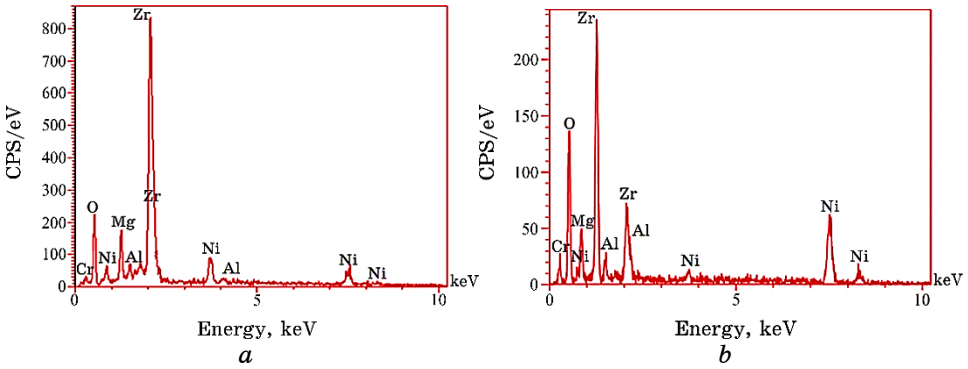


Fig. 7. EDX patterns for cermet coating MSZ/Ni–Al system at various temperatures: *a*—1000°C; *b*—1300°C.

TABLE 3. Analysis of elements by EDX processing at 1000°C and 1350°C for MSZ/Ni–Al coating.

Temperature, °C	Element	Energy level	Weight percentage, %	Total
1000	O	*K*	27.95	99.97%
	Zr	*L*	51.21	
	Mg	*K*	9.67	
	Ni	*K*	5.18	
	Al	*K*	5.96	
1300	O	*K*	29.66	99.51%
	Zr	*L*	55.12	
	Ni	*L*	7.91	
	Al	*L*	6.82	

1300°C for 6 hours of sintering time provided more successfully a strong thermal stability [17].

The structural properties of the cermet coating under different heat-treatment temperatures by XRD RT, 1000, 1100, 1200, and 1300°C for a 2-hour sintering time are investigated as shown in Fig. 8, *a*–*f*, respectively. Figure 8, *f* shows the sample treated at 1300°C for 6 hours of sintering to see the effect of sintering time on the structural properties of MSZ/Ni–Al coating. Before coating, the cermet powders (RT) show that four phases are indicated, obviously, corresponding to the cubic (f.c.c.-ZrO_2) phase and the tetragonal (*t*-ZrO_2) phase. The other two phases belong to the cubic (f.c.c.-MgO) and (f.c.c.-self-bonding Ni–Al) phases. All peaks are clearly small in intensity, with broader peaks as shown in Fig. 8, *a*. The powder samples after coating and treatment at 1000°C for 2 hours of sintering time show that the peaks at high 2Θ angles are still wider with small intensity, but, at small angles at $2\Theta \approx 35°$, they show a high intensity of (*t*-ZrO_2) phase at all the various heat treatments used. The diffraction peaks related to the f.c.c.-ZrO_2 and *t*-ZrO_2 phases are still dominant during the heat treatment until 1300°C for a 2-hour sintering time, as shown in Fig. 8, *b*–*f*.

The results also show that phases increase noticeably with increasing heat-treatment temperatures. The peak intensity of the cermet MSZ/Ni–Al coating at $2\Theta \approx 35.30°$ with the *t*-ZrO_2 phase looks like much stronger intensity than the other phases. Moreover, interest is in studying the effect of sintering time in order to check the thermal stability at high temperatures (1300°C) as a function of the sintering time (6 hr), as shown in Fig. 8, *f*. It shows that a split

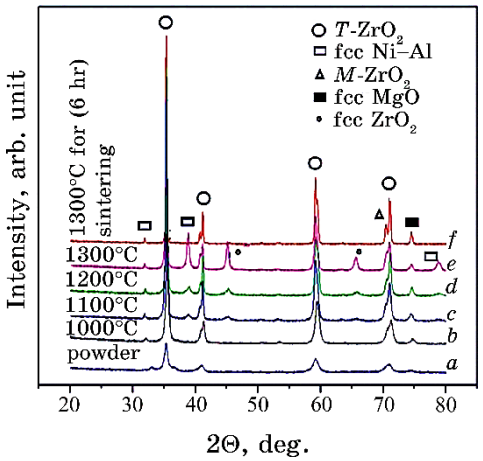


Fig. 8. The XRD structural peaks at various heat treatment of cermet coating MSZ/Ni–Al as functions of treatment temperatures at 2-hr sintering.

peak at a high angle around ($2\Theta \approx 71°$) starts increasing from the initial treatment 1000°C until the severalty state at 1300°C treatment at a sintering time of 6 hours, as shown in Fig. 8, *f*. This splitting phenomenon was observed and accompanied by losing totally the f.c.c.-ZrO_2 phase at the position angles (2Θ) of 45° and 65°, respectively, as shown in Fig. 8, *e*–*f*. The splitting peak actually has two peaks sitting in the same position. As shown by x-ray analysis, it was accompanied by appearing new monoclinic phase *m*-ZrO_2 with *t*-ZrO_2 together, as shown clearly in Fig. 8, *f* [18]. This may be due to the treatment at 1300°C for 6 hours of sintering, which is enough treatment to intensify two (*t*-ZrO_2 and *m*-ZrO_2) phases, giving the best thermal stability [19]. Finally, the x-ray peaks for all measured patterns under several treatments do not show any trace of strange elements, as impurity phases were noticed. This result is actually identical to the results of the EDX test, which also shows no impurities.

Finally, the results of the effective variable heat-treatment temperatures at 2-hr sintering time on the mechanical properties (hardness, grain size, porosity, wear loss) of the cermet 10MgO–ZrO_2/Ni–Al (MSZ/Ni–Al) coating are shown in Table 4. The results of microhardness (*HV*) clearly show that there is no big change, when varying the heat treatment from 1000°C to 1300°C at a 2-hr sintering time, probably, due to the fact that all particles of the composite cermet coating are formed and totally melted in a homogeneous structure [12, 19]. The results also observed at the same time (Table 4) showed a small change in the magnitude of thickness and porosity percentage values during the treatment processes, which were around 1.854-mm thickness and 7.480% porosity, when treated with the cermet the sample at 1300°C for 2 hours of sintering. This means that a thick cermet coating can improve the structural and mechanical properties of the low-carbon steel substrate of oil pipes used in this search, when exposed to an erosive environment at 1300°C, that is proved as most suitable to give the best thermal stability and is ideal for longer temperature life [18, 20].

The microhardness actually depends directly on the porosity percentage, which was found to be about 7.48% after heat treatment

TABLE 4. The wear loss with a sliding distance at 9-N normal load.

Temperature, °C	Porosity, %	Microhardness, *HV*	Grain size, μm
1000	9.86	46.88	0.322
1100	8.89	46.98	0.412
1200	8.04	47.46	0.605
1300	7.48	47.85	0.798
1350	13.77	25.27	0.491

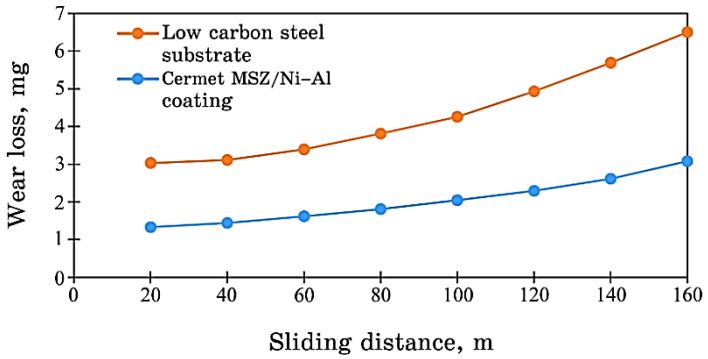


Fig. 9. The wear loss relation to the sliding distance at 9-N normal load effect.

at 1300°C sintering. This may be due to the presence of oxides related to MgO, ZrO_2, NiO, and Al_2O_3 oxides between the coating layers [21]. As the heat temperature continued to increase to 1350°C, a significant reduction in the hardness value was noticed. We believed that the increased cracks, porosity, and other surface defects led to a reduction in the hardness value, as shown in the SEM results (Fig. 4), which show many defects with porosity [22]. The results also clearly show the influence of the heat treatment on the grain sizes of MSZ and Ni–Al samples, as shown in Table 4. It is obviously noticed that grain-size growth started to increase during the increasing thermal treatment until 1300°C, which refers to the effect of high treatment on the formation of high growth. This may be related to the reduction in porosity values accompanied by increases and improvements in structural, microstructural, and mechanical properties [23]. The wear loss amount is related to the sliding distance at 9-N load effect on the oil pipe substrate, low-carbon steel, and into the cermet coating 10MgO–ZrO_2/Ni–Al sample, as shown in Fig. 9. The results show that the wear loss value of the simple cermet coating is lower on the substrate; probably, this is because the hardness value of the low-carbon steel substrate is very lower than that of the cermet coating sample. In our wear loss results for the cermet coating, we found a very strong wear loss depending on the porosity percentage and hardness values. The highest hardness value of 47.85 *HV* with the lowest porosity around 7.48%, having the lowest wear loss roughly of ($3 \cdot 10^{-3}$ mg) at the 9-N normal load, was observed as shown in Fig. 9.

4. CONCLUSIONS

Cermet mixtures of ceramic 10MgO–ZrO_2 oxide powder with bond

metal $Ni_{50}Al_{50}$ alloy powder were deposited by using the flam spray technique. The cermet samples $10MgO–ZrO_2 + Ni–Al$ coating were subjected to heat treatment sintering for 2 hours at various temperatures 1000, 1100, 1200, 1300, and 1350°C with the objective of studying the influence of high temperature ranges on the structural, microstructural, and mechanical properties. Four phases identified by XRD show that the cermet (MSZ/Ni–Al) powders before coating (RT) contain four phases: f.c.c.-MgO, f.c.c.-Ni–Al, f.c.c.-ZrO_2 and the tetragonal phase t-ZrO_2 during different initial temperatures at a 2-hour sintering time. The thermal stability at high temperatures 1300°C was checked by increasing the sintering time to 6 hours. The splitting peak at high angle was observed with the f.c.c.-ZrO_2 phase losing totally and a new monoclinic (m-ZrO_2) phase sharing with t-ZrO_2 phase giving the best thermal stability. The micrograph (SEM) of MSZ/Ni–Al surface coating shows high uniform spherical particle distributions that form agglomerate until 1300°C. Above that, at 1350°C, treatment, spallation, pores, and cracks were clearly observed. The effect of variable heat treatment on mechanical properties has also been observed, with no significant change in microhardness when the heat treatment temperature is varied up to 1300°C. In addition, at 1350°C treatment, a sudden reduction in hardness value to 25.27 *HV*. The thickness and porosity values during the heat treatment at 1300°C are of 1.854 mm and 7.480%, respectively. In addition, we noticed the highest hardness value of 47.85 *HV* with the lowest wear loss of roughly ($3 \cdot 10^{-3}$ mg) at 9-N normal load. Finally, this result means that the cermet coating (MSZ/Ni–Al) composite system at 1300°C for 6 hours of sintering can improve its structural and mechanical properties to protect the low-carbon steel of oil pipes at higher temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

The researchers, thanks to the North Refineries Company, Baiji, Iraq, have been done sharing work with the University of Tikrit for permitting the use of the necessary facilities in the materials engineering laboratory. Working over the past more than two years, special thanks are given to technical supports, especially engineer Khamis and Mr. Salam in the department of mechanical and rotating equipment, we also wish to thank the Ministry of Science and Technology in Iraq for the opportunity to carry on using the flame-spray technique, SEM, EDX, XRD, and microhardness equipment.

REFERENCES

1. R. Hughes, *Deposition Technologies for Films and Coatings*, **53**, No. 9: (2008);

https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00001-6
2. P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. J. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part* (New York: Springer: 2014); http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3
3. R. A. Miller, *J. Therm. Spray Technol.*, **6**, No. 1: 35 (1997); https://doi.org/10.1007/BF02646310
4. R. H. Al-saqa and I. K. Jassim, *International Journal of Scientific Research in Science and Technology (IJSRST)*, **10**, Iss. 1: 33 (2023); https://doi.org/10.32628/IJSRST229692
5. R. Vassen and X. Cao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 8: 2023 (2000).
6. N. M. Ibrahim, *Al-Bahir Journal for Engineering and Pure Sciences*, **2**, Iss. 2: Article 3 (2023); https://doi.org/10.55810/2313-0083.1020
7. D. Zhou, Jü. Malzbender, Y. J. Sohn, O. Guillon, and R. Vaßen, *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, Iss. 2–3: 482 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.020
8. R. Vaßen, E. Bakan, C. Gatzen, S. Kim, D. E. Mack, and O. Guillon, *Coatings*, **9**, No. 12: 784 (2019); https://doi.org/10.3390/coatings9120784
9. O. V. Savvova, H. K. Voronov, O. I. Fesenko, V. D. Tymofieiev, and O. I. Pylypenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 667 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.667
10. I. Berezin and T. Troezynski, *Journal Mater. Sci. Letter*, **15**, No. 3: 214 (1996); https://doi.org/10.1007/BF00274454
11. F. Caio and C. Moreau, *Coatings*, **9**, No. 11: 746 (2019); https://doi.org/10.3390/coatings9110746
12. Y. S. Darweesh and I. K. Jassim, *J. Phys. Conf. Ser.*, 1294 (2019); doi:10.1088/1742-6596/1294/2/022011
13. P. C. Tsai and C. S. Hsu, *Surface and Coatings Technology*, **185**, No. 1: 29 (2004); https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.090
14. I. K. Jassim, K.-U. Neumann, D. Visser, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **104–107**, Pt. 3: 2074 (1992); https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91674-I
15. 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
16. S. Singh, C. C. Berndt, R. K. Singh Raman, H. Singh, and A. S. M. Ang, *Materials*, **16**, No. 2: 516 (2023); https://doi.org/10.3390/ma16020516
17. K. Derelizade, *Thermal Spraying of Novel Composite Coating Compositions for Wear Resistance Applications* (Doctoral thesis) (University of Nottingham: 2023).
18. I. K. Jassim and S. Y. Darweesh, *Tikrit Journal of Pure Science*, **23**, No. 5: 140 (2018); https://doi.org/10.25130/tjps.v23i5.597
19. K. Derelizade, A. Rincon, F. Venturi, R. G. Wellman, A. Kholobystov, and T. Hussain, *Surface and Coatings Technology*, **432**: No. 2: 128063 (2022); https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128063
20. S. R. Al-Khuzate and I. K. *Jassim, International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)*, **3**: 35 (2017).
21. J. Edward, V. Gidersleeve, and R. Vabsen, *Journal of Thermal Spray Technology*, **32**: 778 (2023); https://doi.org/10.1007/s11666-023-01587-1
22. K. Torkashvand, Sh. Joshi, and M. Gupta, *Journal of Thermal Spray Technology*, **31**: 342 (2022); https://doi.org/10.1007/s11666-022-01358-4
23. L. Pawiowski, *Journal of Thermal Spray Technology*, **5**, No. 3: 317 (1996); doi:10.1007/BF02645884

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 847–871
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.847

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 71.36.+c, 72.80.Vp, 73.20.Mf, 81.05.ue, 84.40.Az, 84.40.Ba, 85.35.-p

Inter/Intra-Chip Optical Wireless Communication with Robust Plasmonic Nanoantenna Design

T. R. Sangeeta and J. Deny

Department of Electronics and Communication Engineering,
Kalasalingam Academy of Research and Education,
626126 Krishnankoil, Virudhunagar District, Tamilnadu, India

This research aims to improve antenna efficiency in inter/intra-chip optical wireless communication by utilizing plasmonic materials. The proposed model uses an AgSi ground plane with a silver-coated silicon cube, which mitigates interband transition, while enhancing plasmonic resonance. A planar plasmonic substrate with atomic MoS_2 on a silver surface acts as a barrier against unwanted molecule infiltration, preventing interband transition. A novel bi-rhombic hybrid nanostrip waveguide is introduced, featuring two parallel rhombic layers with a hybrid Ag–silicon ribbon material to mitigate ohmic losses and enhance propagation. The rhombic configuration reduces ohmic losses and optimally amplifies light intensity. The antenna performance is simulated and evaluated using ANSYS HFSS 2019 R3 software, revealing superior performance compared to conventional models, validating its efficacy in inter/intra-chip optical wireless communication applications.

Це дослідження спрямовано на підвищення ефективности антени в оптичному бездротовому зв'язку між чіпами та всередині чіпу шляхом використання плазмонних матеріялів. Запропонований модель використовує заземлену площину AgSi із кремнійовим кубом, покритим сріблом, який пом'якшує міжзонний перехід, одночасно посилюючи плазмонний резонанс. Пласка плазмонна підкладинка з атомарним MoS_2 на поверхні срібла діє як бар'єр проти небажаної інфільтрації молекул, запобігаючи міжзонним переходам. Представлено новий біромбічний гібридний наносмужковий хвилевід, який містить два паралельні ромбічні шари з гібридним матеріялом стрічки Ag–кремній для зменшення омічних втрат і посилення поширення. Ромбічна конфіґурація зменшує омічні втрати й оптимально підсилює інтенсивність світла. Ефективність антени моделюється й оцінюється за допомогою програмного забезпечення ANSYS HFSS 2019 R3, що показує ліпшу продуктивність порівняно зі звичайними моделями, підтверджуючи її ефективність у застосуваннях оптичного бездротового зв'язку між чіпами.

Key words: plasmonic material, bi-rhombic structure, nanostrip waveguide, MoS_2 layer, ANSYS HFSS, inter/intra-chip optical wireless communication.

Ключові слова: плазмонний матеріял, біромбічна структура, нанострічковий хвилевід, шар MoS_2, ANSYS HFSS, між/внутрішньочіповий оптичний бездротовий зв'язок.

(Received 12 September, 2023; in revised form, 27 October, 2023)

1. INTRODUCTION

Wireless communications largely depend on the extensive applications of antenna designs for microwave and radio wave frequencies. Optical nanoantennas are less common than traditional antennas because of their small size. Nevertheless, recently, nanotechnology and manufacturing advancements have enabled the construction of frameworks as small as nanometres paving the way for new and improved optical nanoantenna designs [1]. Nowadays nanosize optical antennas have been proposed for a variety of tasks in the near-infrared, far-infrared, and visible ranges. Nanoantennas were already recognized as active and auspicious components in the fields of sprinkling [2, 3], ability to sense [4, 5], photodetection [6, 7], thermal expansion [8, 9], inter- and/or intra-chip optical communications [10, 11], and many others. Additionally, an optical nanoantenna can be extremely helpful in lowering energy usage and enabling faster on-chip optical communication. It is also regarded as a viable option for photonic waveguide-based connectors for on-chip Wi-Fi transfer with significant spectral efficiency [8].

Because of the emergence of uses in professional fields such as augmented/virtual reality, machine learning, vehicle connectivity, and cloud systems, high computing complexity is currently in demand [9]. Trends in calculation procedures are thus encouraging the development of Chip Multicore Processors as well as Strong Performance Computing designs, in which various components are merged to meet the demand for ongoing performance growth. The communication losses, which occur in wired connections, can be greatly reduced by using optical wireless nanolinks with nanoantennas [10].

Wireless Network on Chip in optical communication is being studied as a potential solution to the physical interconnection bottleneck. Optical wireless networks-on-chip had also been studied recently to maintain the major benefits of a Wireless Network On-Chip with short delay as well as simplified network planning while relieving the antenna reform process. This is due to obvious issues

with on-chip assimilation in millimetre-wave antennas [11]. Because wireless network-on-chip is intended to supplement instead of removing connected remedies, they gain from entire interoperability with optical, network servers that can be placed on a similar processor. The design entails several difficult challenges, ranging from wireless channel modelling and optical antenna design to management and avoidance of interfering problems, which invariably arise because the wireless transmission channel is shared by multiple simultaneous wireless infrastructures [12].

Some research scenarios based on various antenna configurations that improve performance are used to analyse the transmission and effectiveness of the wireless associations in optical wireless networks-on-chip. One of its important design components is the antenna that is attached to the optical waveguide since it enables switching from wireless to wired visual transmission and vice versa [13]. The optical signal from the input waveguide is radiated by the antenna at the receiving section into the surrounding medium. The transceiver then transmits the wirelessly propagating signal to an output waveguide [14]. The communication efficiency is not performing well, despite the impressive study results for wireless optical nanoconnections. Therefore, additional research is required to remove this restriction [15].

The photoconductive terahertz source has far better efficiency than terahertz sources made on short-carrier-lifetime substrates. The tight three-dimensional confinement of the optical pump beam around the terahertz nanoantennas used as radiating elements is the source's most novel characteristic. This is accomplished by forming a nanocavity with plasmonic structures and a dispersed Bragg reflector [16]. As a result, a very high, ultrafast current is generated, which drives the nanoantennas to produce broadband terahertz radiation. Experiment shows that this terahertz generator can create 4-mW pulsed terahertz radiation over the 0.1–4-THz frequency band with an optical pump output of 720 mW. This is the highest reported power level for terahertz radiation from a photoconductive terahertz source, representing an order of magnitude improvement in optical-to-terahertz conversion efficiency over state-of-the-art photoconductive terahertz sources fabricated on short carrier-lifetime substrates.

The design, optimization, and manufacturing of a plasmon-assisted terahertz (THz) photoconductive antenna (PCA) for THz pulse generation at low-power optical pumps are described in this paper [17]. In the photoconductive gap, a high aspect-ratio dielectric-embedded plasmonic Au grating is embedded. Moreover, the photoconductor Si_3N_4 passivation and the Al_2O_3 antireflection coating are used to improve antenna performance. These findings show

that the plasmonic PCA has a high potential for use with low-power lasers, paving the way for the creation of portable and cost-effective THz spectrometers and imaging devices.

This study offers a dependable plasmonic material-based technique for optical wireless nanoantennas that addresses the difficulties of terahertz signal propagation beyond a few meters. Various materials, topologies, frequencies, and qualities affect surface plasmon propagation, and precious metals exhibit considerable optical loss as a result of interband transitions. Improved information security, lower power losses, higher plasmonic properties, and less interference with optical-system components are all dependent on decreasing side lobes.

In this study, we introduce a novel method where the geometrical, structural, and material properties were enhanced for improving the directivity and high sensitivity of nanoscale optical wireless communication to achieve communication efficiency that is higher than prior methods, even across ultra-long variations. The following is a description of this research's primary goals:
the planar plasmonic substrate is designed with MoS_2 to limit interband transmission, and the AgSi ground plane is constructed using silver-coated silicon cubes, which tend to reduce interband transition and improve plasmonic resonance;
to reduce ohmic losses and improve propagation, a novel bi-rhombic hybrid nanostrip waveguide has been modelled with two parallel rhombic layers using a hybrid material of Ag with silicon ribbon;
additionally, a graphite spherical resonator is used, where the spherical structure suppresses the side lobe due to its high efficiency, thermal stability, and radiating properties.

As a result, our work outperforms all current methods, and the remaining component of this research includes. The literature review for this research is defined in Section 2, and the proposed technique and its features are described in Section 3. Part 4 summarises the findings and discusses our novel approach. Part 5 concludes our discussion.

2. LITERATURE SURVEY

Using a unified mathematical framework, Nafari *et al.* [16] reviewed and compared magnetic plasmonic nanoantennas for the optical wireless transmitter. This framework takes into account the metal's properties, such as complex problem conductivity and transmittance, the propagation features of plasmon resonance polariton signals on the nanoantenna, such as confinement component as well as transmission duration, and the transmitter geometrical, such as size as well as diameter. The framework enables the analyti-

cal calculation of the produced plasmonic power supply during the reception, as well as the total emitted strength and transmission performance. The support surface plasmon polaritons (SPP) wave confinement component has been shown experimentally and numerically to have a significant effect on the bandwidth and efficiency of nanoantennas in this study. However, the antenna effectiveness was decreased by a significant interband transition.

With 6G applications at 474 THz, Alves *et al.* [17] offered a technological solution for extremely long intra/inter-chip optical wireless. Nanoconnections are created by combining two distinct nanoantennas, horn and plantenna. Four different horn and plantenna configurations were tested to pick the optimum setup for broadening the system's capabilities. According to numerical simulations, the optical emitters, as well as receivers, are correctly planned to offer reduced optical-transmission losses, low replication coefficient points, great directivity, and great gain, resulting in an ultra-long intra/inter-chip optical wireless nanolink of 32 and 40 dB advancement in the link budget. However, spreading loss and absorption in the medium decreased the light-beam intensity.

The presentation by Ahmad *et al.* [18] of a broadband optical nanoantenna with a profit of up to 11.4 dBi (dBi ≡ dB(isotropic)) for a monocomponent transmitter in nanophotonic functionalities will include a broader variety of optical transmission frequencies (666 to 6000 nm). The proposed antenna-distinguishing feature is a hybrid plasmonic waveguide-based feed that accepts the optical power from the planar waveguide as well as directs it away from the plane. As a result, the proposed antenna has highly directional radiation properties, making it an excellent candidate for inter- and intra-chip optical communications and sensing. To increase yield and directionality, the work was expanded to an array configuration of order 2×1 and 64×1. To get a decent propagation length, the side lobe might be reduced further.

According to Biswas *et al.* [19], a modified bowtie plasmonic nanoantenna based on graphene could have periodic directors produced by slots above the radiating structure that resonate in the optical frequency range. Only several optical nanosensors for constructing multipath wireless nanorelationships have been mentioned in the field of nanophotonics. The highest absorption power of the graphene sheet resulted in the greatest directivity of 9.67 dBi at the telecommunication frequency of 1550 nm by selecting the chemical potential of 0.5 eV (193.5 THz). A dynamically monitored triple-directional radioactivity beam was produced using the proposed graphene-based slotted bowtie optical nanotransmitter. Combining a collection of our recommended optical metamaterials nanoantennas with this special nature allows for a multipath intra- or inter-on-

chip Wi-Fi nanorelationship for secure optical file transfers. However, it is still necessary to reduce surface plasmon propagation losses.

A switched-beam nanoantenna for the THz wave domain was demonstrated by Dash *et al.* [20]. Based on the Yagi–Uda antenna architecture, this study presented switched-beam graphene nanoantennas on silicon dioxide (SiO_2) substrates. Antenna-I in one scenario can only switch the beam in a 90° direction, whereas Antenna-II in the other scenario can do so in a 0°, 90°, and 180° directions. By modifying graphene conductivity through its chemical potential, reconfigurability is made possible. The planned graphene nanoantenna resonates at a sub-wavelength scale due to the plasmonic direction of propagation in nanomaterials at THz. The nanoantenna is both pattern and frequency reconfigurable, as evidenced by the pat-

TABLE. Systematic survey.

Ref. No.	Author	Techniques	Significance	Limitation
16	Monanafari	In this study, metallic plasmonic nanoantennas for wireless optical communication are modelled and examined	High bandwidth for data transmission	Limited range compared to other wireless technologies
17	A. A. C. Alves	In this study, an effective technological approach for an extremely long intra/inter-chip optical wireless nanolink is presented. It is based on the cooperative usage of two distinct nanoantennas, the horn and plantenna, with 6G applications targeted at 474 THz	Due to the activation of localized surface plasmon resonances in the plantenna, the power link budget was increased by 40 dB when a horn nanoantenna, an optical emitter with strong directivity, was used in conjunction with an optical receiver	Researchers suggest creating plasmonic nanoantennas using femtosecond direct laser writing lithography for use in intra/inter-chip optical wireless nanolinks as future work
18	Inzamam Ahmad	This article introduces a broadband optical nanoantenna for nanophotonic applications that covers a wider range of optical communication wavelengths (666 to 6000 nm)	Substantial gain of up to 26.8 dBi	Transmission can be disrupted by moving objects

Continuation TABLE.

Ref. No.	Author	Techniques	Significance	Limitation
19	Richard Victor Biswas	This work proposes a modified bowtie plasmonic nanoantenna based on graphene that resonates throughout the optical frequency spectrum with the periodic directors produced by the slots on top of the radiating structure	Due to the graphene sheet's highest absorption capacity, the maximum directivity of 9.67 dBi has been achieved	Limited penetration through walls and solid objects
20	Sasmita Dash	The switched-beam nanoantenna for the THz wave area is presented in this research	Complex alignment required for optimal performance	Alignment and setup can be time-consuming

tern reconfigurability that may be detected over a broad frequency series. Additionally, the antenna workability may have been improved by using low-loss plasmonic material.

Kavitha *et al.* [21] built and examined plasmonic nanopatch antennas on graphene. The chemical potential of graphene was utilized to alter the Kubo conductivity formula, which was used to determine the conductivity of graphene. Furthermore, the Drude dispersive model of graphene exhibits negative real permittivity, which is required for plasmonic resonance. The created graphene nanopatch antenna is ideal for terahertz transmission, with a gain of 3.52 dB at 30 THz. By differing the chemical reactivity, it is illustrated that the graphene nanoantenna array resounds at a range of frequencies, with three resonating frequencies of 30, 115, and 176 THz being recorded at 1.3 eV chemical potential with adequate features. By modifying the square geometry of the graphene nanoantenna array to an *L*-shape, the antenna gain is nearly tripled. Still, the bending direction of propagation is a problem that needs to be taken into account.

As a result, in Ref. [16], there was a significant interband change, which decreased antenna efficiency. In Ref. [17], expanding failure and assimilation in the media reduced the intensity of the light beam. To get a decent propagation length, the side lobe can be attenuated more [18]. However, the losses in surface plasmon propagation must be reduced [19]. To improve the antenna viability, low-loss plasmonic material may have been employed [20]. The bend-

ing direction of propagation is a problem in Ref. [21] that needs to be taken into account. A unique micro transmitter must be built to achieve effective inter/intra-chip wireless optical interaction.

3. PROPOSED METHODOLOGY

In large-distance optical wireless communication, beyond a few meters, propagation becomes challenging for terahertz (THz) signals because of high spreading loss and absorption. Thus, there is a need to develop a new model, which is highly efficient in transmitting the information without many losses and propagates the signal to the wide bandwidth and thereby increasing the nanoantenna radiation efficiency, which can be used for inter/intra-chip optical wireless communication. This research proposes to utilize plasmonic material to improvise the antenna efficiency. The conventional nanoantenna utilized plasmonic metals such as gold and silver, but still, they exhibit certain optical loss due to the interband transitions leading to high spreading loss and absorption in the media causing low antenna radiation efficiency. This research overcomes the interband transition issue by utilizing a distinctive material combination with the AgSi ground plane, which is made up of a silver-coated silicon cube. The silicon coating tends to mitigate the interband transition and boost the plasmonic resonance along with silver. Then a planar plasmonic substrate is fabricated with an atomic MoS_2 layer on a silver surface. This MoS_2 monolayer prevents undesired molecules from penetrating and prevents interband transition. The existence of the MoS_2 layer in the silver film can potentially enhance surface plasmon resonance (SPR) sensitivity and stability. Moreover, a variety of materials, geometries, and their respective properties induce the formation of ohmic losses in surface plasmon propagation. Due to an increase in ohmic losses, the propagation length of surface plasmons becomes shorter, which restricts the electric field to penetrate deeper into the metal reducing the radiating properties. Thus, a novel bi-rhombic hybrid nanostrip waveguide has been modelled, as shown in Fig. 1, with two parallel rhombic layers utilizing a hybrid material of Ag with silicon ribbon to mitigate ohmic losses and enhance the propagation. The rhombic structure diminishes ohmic losses and the nanostrip waveguide strengthens the intensity of light in an optimal magnitude.

Furthermore, it is also necessary to reduce the side lobes for decreasing interference with components in an optical system thereby producing high plasmonic features, as well as obtaining high transmission and lowering power losses. Thus, a *graphite spherical resonator* is being used, where the spherical structure suppresses the side lobe because of the high efficiency, and thermal stability of

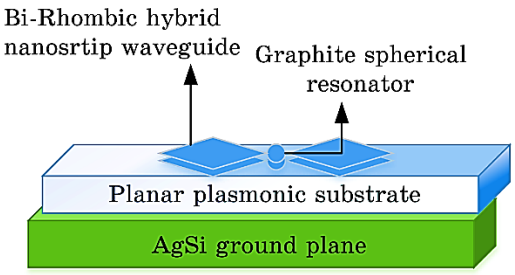


Fig. 1. Block diagram for nanoantenna design.

graphite and lowers the losses at optical frequencies, owing to the significant field confinement.

Thus, the proposed plasmonic nanoantenna mitigates losses and propagates the signal to a wide bandwidth and thereby increasing the nanoantenna radiation efficiency.

3.1. Design Specification of Proposed Nanoantenna

The proposed antenna consists of a resonator and waveguides 1 and 2 with a substrate. The nanoantenna was designed in HFSS with the following parameters to define the performance of the proposed plasmonic antenna. The resonator was designed with a radius of $r = 50$ nm; the waveguide 1 and 2 are designed symmetrically and identically with length and width of $L = 396$ nm and $W = 200$ nm, respectively. The angle between two adjacent sides of the rhombus is taken as $\Psi = 30°$.

The complete visual of our proposed antenna is shown in Fig. 2. AgSi serves as a ground plane, where the silicon is coated with silver, which makes up the antenna. The atomic structure of MoS_2 is formed on the silver surface. Next, both parallel waveguides made of bi-rhombic hybrid nanostrips and a spherical resonator are employed. Our antenna model thus consists of an excitation field that is 10 nm in size and a feed line that is 12 nm (FL) in length and 10 nm in width (FW).

The substrate is designed with length, width, and thickness of $L = 900$ nm, $W = 500$ nm, and $T = 12$ nm, respectively. The air-gap thickness between adjacent layers is taken as $t_1 = 1$ nm and the air-gap from the substrate and waveguide and in-between the waveguides are taken as $t_2 = 0.2$ nm and $t_3 = 3$ nm, while substrate Ag and MoS_2 have the same characteristics: $L = 900$ nm, $W = 500$ nm, $T = 140$ nm, and $t_4 = 7$ nm.

For a working frequency of $\nu = 330$ THz ($\lambda = 909$ nm), the geometrical parameters for the antenna designs were optimized. Plas-

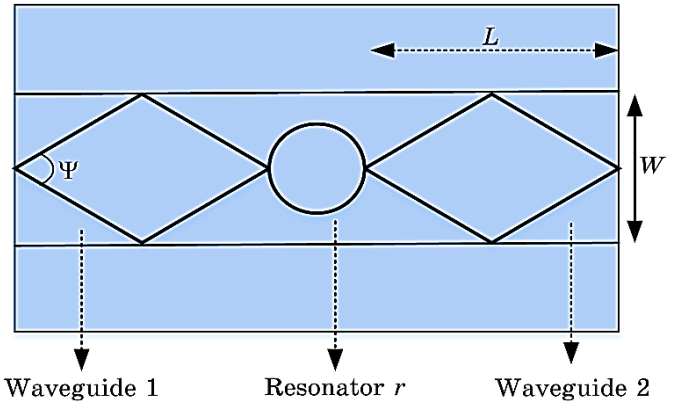


Fig. 2. Top view of the proposed antenna.

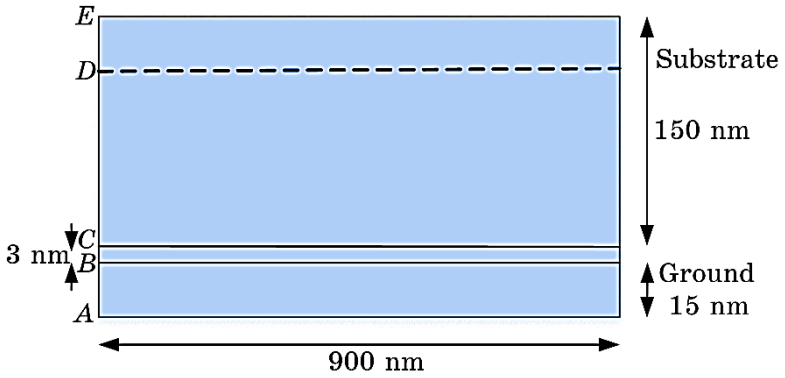


Fig. 3. Front view of the proposed antenna.

monic nanostructures were thought to be constructed of AgSi substrate with permittivity $\varepsilon_r = 2.28$ and thickness $h = 150$ nm, all of which were considered as critical parameters. To mimic a ground plane, the substrate was terminated with an AgSi boundary condition, as seen in Fig. 3.

3.1.1. Plasmonic Material Integration

The AgSi material is a composite of silver and silicon, where the silver provides the high conductivity needed for the ground plane, and the silicon provides mechanical strength and thermal stability. The proposed method uses AgSi ground planes, which serve as the bottom layer of the antenna. The ground plane provides a low-impedance path for the return current, which is important for re-

ducing signal distortion and ensuring proper signal integrity. One advantage of using AgSi ground planes is that they offer low-loss performance at high frequencies, which is critical for nanoantenna. AgSi ground planes also have a high thermal conductivity, which can help dissipate heat generated.

Thus using AgSi ground planes for nanoantennas, creates a low-loss substrate material that supports the antenna structure while also minimizing any interference or scattering from the ground plane. AgSi is an excellent choice for this application because it provides a low-loss material with a high conductivity that can support the antenna structure.

Overall, the combination of low-loss performance, high thermal conductivity, mechanical stability, compatibility with fabrication techniques, and smooth surface makes AgSi ground planes an attractive choice for nanoantenna applications.

3.1.2. MoS_2 Monolayer

MoS_2 (molybdenum disulphide) is a two-dimensional material that has attracted significant attention in recent years due to its unique electronic and optical properties. MoS_2 layer is used as a planar plasmonic substrate in conjunction with silver surfaces to create a nanoantenna that can manipulate light at the nanoscale in this research.

Moreover, a MoS_2 layer is deposited on a silver surface; it can act as a dielectric spacer layer that enhances the plasmonic properties of the silver surface. Specifically, the MoS_2 layer can support surface plasmon polaritons (SPPs), which are collective oscillations of free electrons at the metal–dielectric interface. The SPPs can be excited by incident light, leading to enhanced electromagnetic fields and light–matter interactions at the interface. In addition, a major advantage of using a MoS_2 layer on a silver surface as a planar plasmonic substrate is that it can provide greater control over the plasmonic properties of the silver surface. By adjusting the thickness and dielectric properties of the MoS_2 layer, the frequency and intensity of the SPPs can be tuned, enabling the design of plasmonic devices with specific optical properties.

Additionally, MoS_2 layers are chemically stable and can withstand high temperatures, making them compatible with a range of fabrication techniques, including lithography and electron-beam deposition.

Overall, the use of MoS_2 layers on silver surfaces as planar plasmonic substrates offers a promising approach to designing and fabricating plasmonic devices with enhanced light–matter interactions at the nanoscale.

3.1.3. Novel Bi-Rhombic Hybrid Nanostrip Waveguide

The bi-rhombic shape of the waveguide allows for a more efficient coupling of light from the nanostrip into free space, which is important for applications such as nanoantennas. By using a bi-rhombic hybrid nanostrip waveguide as part of a nanoantenna, it is possible to achieve higher efficiency and stronger light–matter interactions.

The bi-rhombic shape of the waveguide can provide better confinement of light within the waveguide, resulting in higher intensity fields and stronger light–matter interactions. The bi-rhombic shape of the waveguide improves the coupling of light from the waveguide into free space, leading to more efficient light extraction and better radiation patterns. In addition, the bi-rhombic shape has specific resonant properties, allowing for precise control of the interaction between light and matter, where the resonance effects can be used to enhance absorption, scattering, or emission of light by nearby particles or molecules. Overall, the bi-rhombic structure serves as a versatile and effective tool for waveguides in nanoantennas, offering improved light confinement, and enhanced coupling to free space, tuneable resonant properties, and compatibility with nanoscale components.

The rhombic geometry allows, for more efficient utilization of the available space, enabling longer signal propagation paths. This extended path length results in reduced ohmic losses, as the electromagnetic fields experience less resistance along the transmission route. In addition, the rhombic geometry offers more degrees of freedom in design compared to traditional straight waveguides. This flexibility allows for better optimization of the waveguide parameters to match specific operational requirements. Furthermore, the geometry of the rhombic waveguide can be adapted to support multimode propagation, allowing for the transmission of multiple signals simultaneously. This can increase data throughput in communication systems.

3.1.4. Graphite Spherical Resonator

Numerous resonator geometries are being examined to seek dielectric resonators with desirable properties. It has been discovered that optimum geometries may have a broader bandwidth or superior linear polarisation properties. Due to the benefits and appealing qualities of a spherical resonator, such as their small weight, low cost, and very broad impedance bandwidth, the spherical resonator antennas have drawn more attention from antenna designers as a potential solution for inter/intra-chip wireless communication.

It is effective to employ graphene as a resonator for antennas because it allows for extreme miniaturization, homogeneous integration with graphene, effective dynamic tuning, and even transparency and mechanical flexibility. A potential material for the creation of miniature resonant THz antennas is graphene. Remarkably, even with straightforward geometries, strong direct matching to THz may be accomplished by utilizing a simple dipole-like plasmonic resonator. With the incredibly tiny electrical size and high radiation efficiency, the results are comparable.

4. RESULTS AND DISCUSSION

This research introduces a groundbreaking approach to enhance significantly antenna efficiency in inter/intra-chip optical wireless communication through the innovative utilization of plasmonic materials. A central challenge addressed in this work is the mitigation of interband transition phenomena, which often undermines overall performance. The proposed model unveils a unique and robust solution by introducing an AgSi ground plane composed of a silver-coated silicon cube. This incorporation of a silicon layer not only effectively counteracts interband transitions but also synergistically amplifies plasmonic resonance alongside silver. Moreover, the study meticulously designs and fabricates a planar plasmonic substrate, characterized by the strategic deposition of an atomic monolayer of MoS_2 onto a silver surface. This layer of MoS_2 plays a pivotal role as a defensive barrier, effectively thwarting unwanted molecule penetration and successfully suppressing interband transition effects. In the pursuit of practical implementation, the research pioneers a novel bi-rhombic hybrid nanostrip-waveguide configuration.

This innovative design integrates two parallel rhombic layers, ingeniously incorporating a hybrid material composition of silver and silicon ribbon. This arrangement is engineered to mitigate meticulously ohmic losses, thus significantly enhancing propagation efficiency. The geometric attributes of the rhombic layers decisively contribute to the reduction of ohmic losses, while the nanostrip waveguide component harmoniously intensifies light propagation to an optimal magnitude. The comprehensive nature of this research is exemplified through a rigorous series of experiments, simulated using ANSYS HFSS 2019 R3 software. Comparative analyses against conventional antenna models were exhaustively undertaken, unequivocally showcasing the superior performance achieved by the proposed antenna configuration. These robust experimental results decisively underscore the viability and practical significance of the proposed methodology in advancing the domain of inter/intra-chip optical wireless communication systems. For applications in optical

wireless nanolinks, the radiation characteristics of nanoantenna types are to be examined. To determine the associated directivity patterns, we employ a far-field boundary that is $\lambda/2\pi$ (≈ 100 nm) away from the nanoantenna.

4.1. Hypothesis

The hypothesis of this research is that the strategic integration of plasmonic materials and innovative structural designs can lead to a significant improvement in the efficiency of antennas for inter/intra-chip optical wireless communication. By utilizing plasmonic materials such as silver-coated silicon and MoS_2 combined with novel waveguide configurations, it is postulated that the interband transition issues and ohmic losses commonly encountered in such communication systems can be effectively mitigated. This, in turn, should result in enhanced antenna performance, opening new possibilities for more efficient and reliable optical wireless communication within and between the microchips.

4.2. Scientific Justification

The scientific justification for the proposed method lies in its synergistic integration of plasmonic material properties, barrier effects of MoS_2, advanced waveguide design, and rigorous simulation-based analysis. Through the careful consideration of these principles, the proposed method aims to mitigate known limitations and challenges, offering a comprehensive approach to improving antenna efficiency in optical wireless communication within the microchip environments.

4.3. Performance Analysis

The performance of the proposed antenna is analysed with various parameters and discussed in detail in the following section.

4.4. Electric Field

Figure 4 depicts the electric field of the antenna design for our proposed antenna design. The field depicts the physical area, which encircles electrically conducting particles and imposes power on all other energetic particles in the line of work, trying to attract them. Electric charges with different amplitudes are the sources of electric fields.

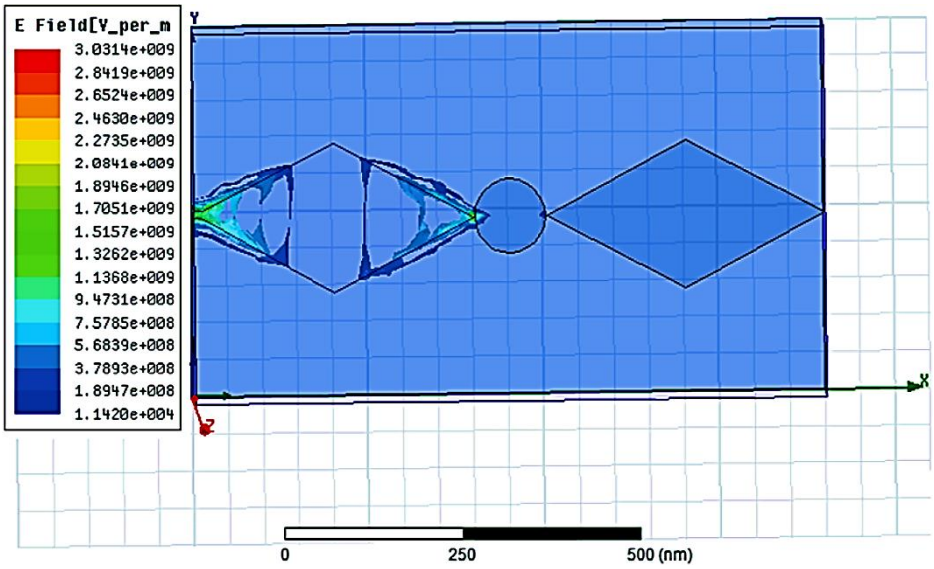


Fig. 4. E-field.

The electric field of a nanoantenna is obtained to be $9.4731 \cdot 10^9$ V/m that is strong enough to efficiently couple with the incident radiation and induce resonance in the antenna, but not so strong, that it may lead to material damage or excessive heating. In this research, the utilization of MoS_2 material with high permittivity enhances the electric field of the antenna; in addition, the plasmonic materials with high conductivity reduce the losses in the antenna and improve its performance.

4.4.1. Radiation Pattern

In general, high radiation efficiency is desirable for a nanoantenna to convert efficiently the input signal into radiated power. Radiation patterns are diagrammatic characterizations of the transmission of radiated energy into space as a function of manner. The optimum radiation efficiency of a nanoantenna depends on a variety of factors such as its size, shape, material properties, and the wavelength of the incident radiation. The radiation efficiency of a nanoantenna is defined as

$$\text{Radiation efficiency} = \frac{\text{The radiated power}}{\text{The output power}}.$$

Figure 5 depicts the patterns of radiation on the *XYZ* plane, and

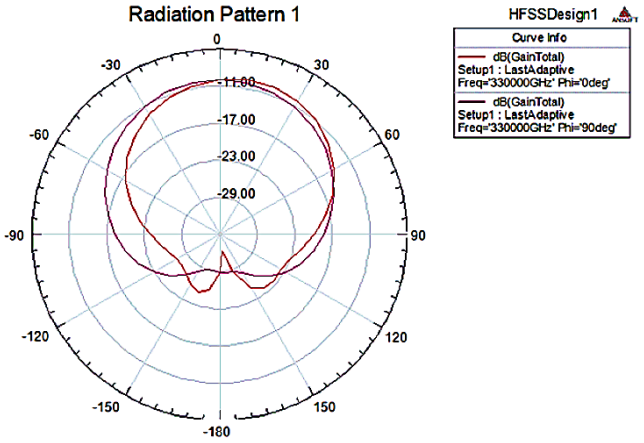


Fig. 5. Radiation pattern.

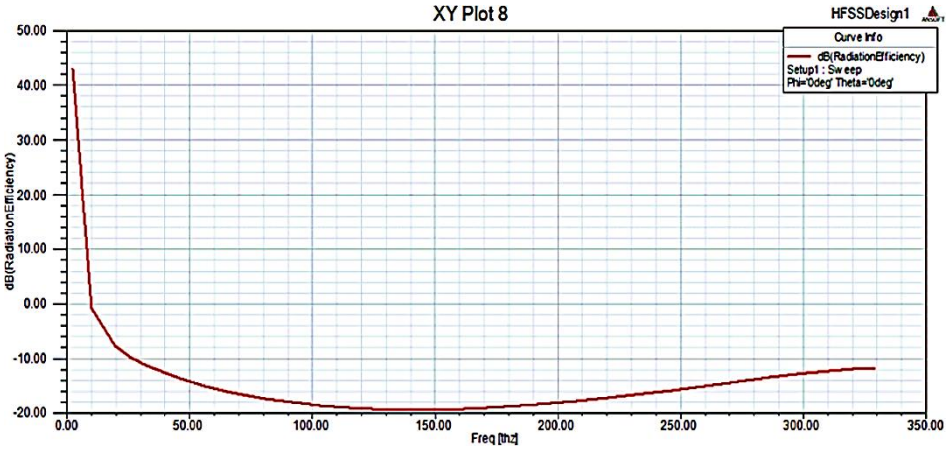


Fig. 6. Radiation efficiency.

the calculations were done with a working frequency of 330 THz and a wavelength of 909 nm. The proposed antenna violet colour depicts the magnetic gain field following a phase shift of 90 degrees, and its red colour represents the complete gain electric field at 0 degrees. To achieve high radiation efficiency, plasmonic materials are utilized in the design of nanoantennas, which enhanced the radiation efficiency by enabling strong coupling between the antenna and the incident radiation.

The radiation efficiency of our proposed model is shown in Fig. 6. With the X-axis in THz and the Y-axis in dB, the graph shows that the proposed antenna starts to have a gradual increase in effi-

ciency from 150 THz and achieves –11 dB at 329 THz, and then, we can also observe a steady increase in the radiation efficiency as the frequency approaches 350 THz.

4.4.2. Gain

The gain of a nanoantenna is a measure of its ability to convert input power into radiated power in a particular direction. The optimum gain of a nanoantenna would typically be the highest possible gain that can be achieved while meeting the other requirements, such as bandwidth, polarization, and radiation pattern.

The proposed approach gain is illustrated in Fig. 7, which shows a plotted 2*D* curve of gain value 9.3 dB at 329.6 THz of frequency. To achieve high gain in the proposed nanoantenna, several design techniques are used, such as increasing the antenna size, utilizing optimized bi-rhombic shape and structure, using high-permittivity materials, and employing better feeding and excitation with a resonator.

The 3*D* gain of our proposed method is depicted in Fig. 8. We achieved maximum gain using our method at 329 THz. It shows how the antenna radiates electromagnetic energy in different directions and can help visualize the directivity and gain of the antenna. The proposed high-gain antenna can improve signal quality and reduce interference, leading to better data rates and network performance. In sensing applications, high-gain antennas can improve the sensitivity and resolution of the system by focusing the radiation in

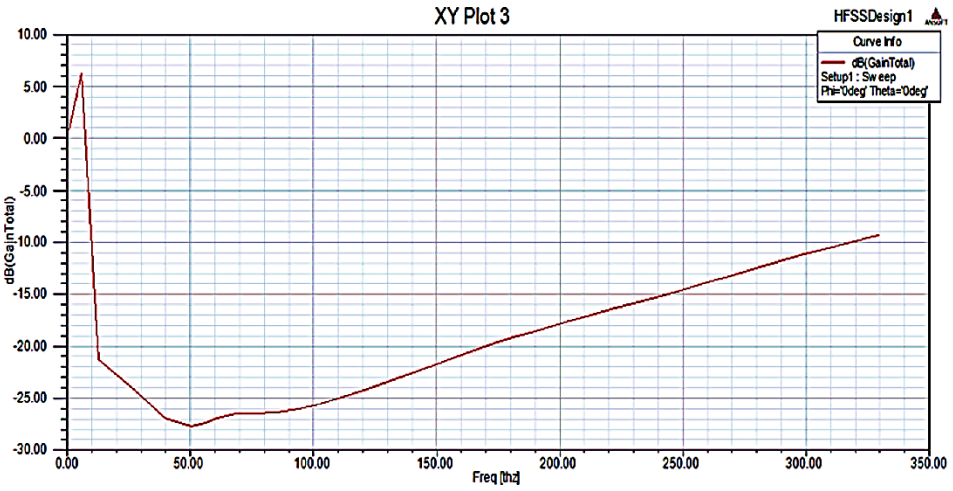


Fig. 7. 2*D* plot of gain.

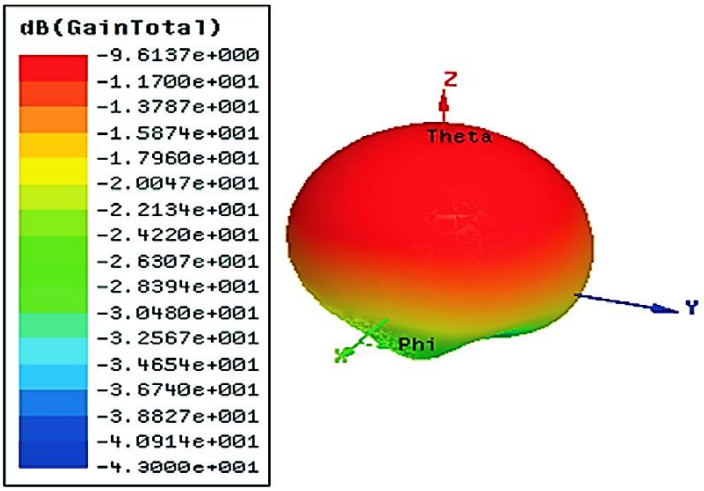


Fig. 8. 3*D* plot of gain.

a particular direction.

4.4.3. S-Parameters

S-parameters, or scattering parameters, are widely used in microwave and RF engineering to characterize the behaviour of linear electrical networks, such as antennas, amplifiers, and transmission lines. These parameters provide valuable insight into how energy is transmitted and reflected within the system. Understanding *S*-parameter curves from a physical perspective is essential for designing, analysing, and optimizing these systems. A typical *S*-parameter curve is represented on a complex plane, with the real part on one axis and the imaginary part on the other. The *S*-parameters of a nanoantenna refer to the scattering parameters or the reflection and transmission coefficients of the antenna. The *S*-parameters describe how electromagnetic waves are scattered or transmitted by the antenna, when it is excited by an incident wave.

In Figure 9, the *S*-parameter for our method is shown, which refers to the reflection coefficient of the antenna, which measures the amount of energy that is reflected from the antenna, when it is excited by an incident wave.

Frequency is considered from 0 to 350 THz, while S_{11} of about −7.56 dB is obtained, which shows low reflection loss. A low reflection coefficient (S_{11}) indicates that a small portion of the incident energy is reflected from the antenna, while the majority of the energy is transmitted or absorbed by the antenna.

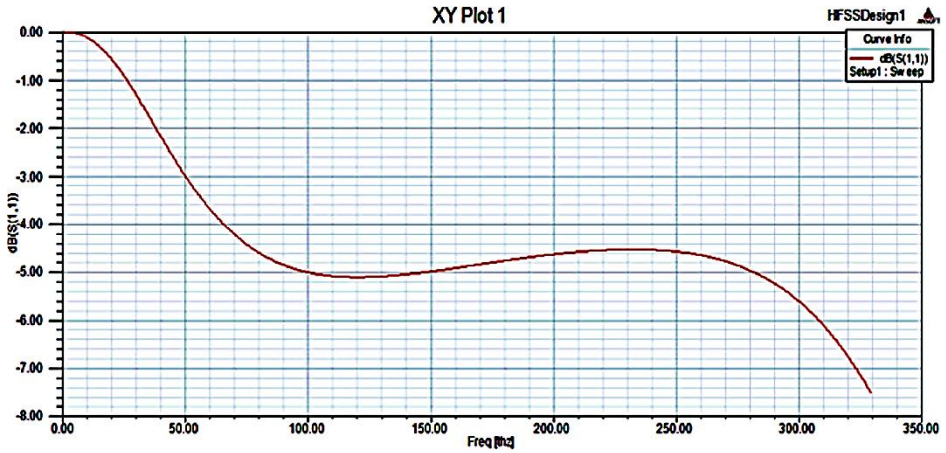


Fig. 9. *S*-parameter.

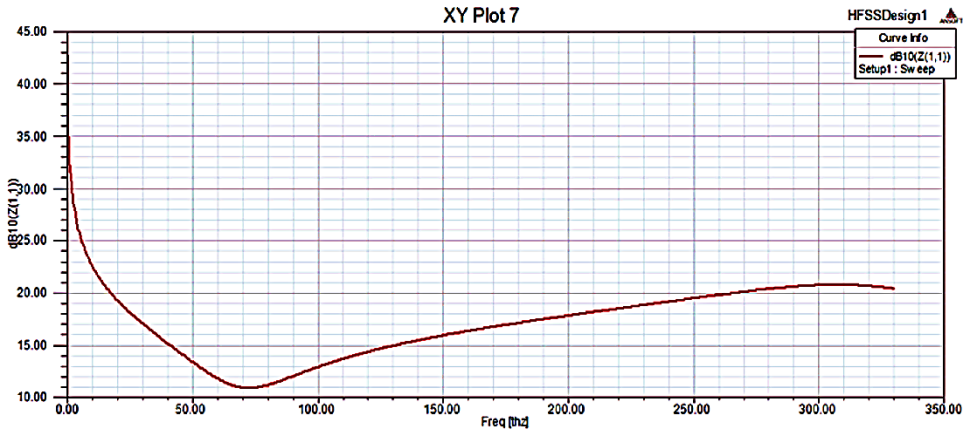


Fig. 10. *Z*-parameter.

4.4.4. Z-Parameter

The *Z*-parameters of a nanoantenna refer to a set of four complex-valued parameters that describe the input–output relationship of the antenna in terms of its impedance properties. The *Z*-parameters of a nanoantenna are important for understanding how the antenna interacts with the electromagnetic fields of the surrounding environment, and for optimizing the performance of the antenna.

Figure 10 shows the *Z*-parameter of our proposed antenna model. The frequency was considered optimum between 0 to 350 THz and the Z_{11} was found to be minimal with 11.49 dB at 70 THz and raised to 21.03 dB at 300 THz. Thus, the obtained *Z*-parameters

show a better impedance matching of the antenna to the source with the proposed plasmonic material. Thereby ensuring efficient energy transfer and minimized reflections, which are important for optimizing the antenna performance in a real-world application.

4.4.5. Accepted Power

A nanoantenna is designed to operate in the optical region of the electromagnetic spectrum, where the incident radiation has a high energy density. As a result, the power that can be absorbed by the antenna should be quite high, typically on the order of microwatts to milliwatts. The accepted power in a nanoantenna refers to the maximum power that the antenna can handle without damage, and it depends on several factors, including the material properties and geometry of the antenna, the frequency of operation, and the environmental conditions.

Our proposed-method accepted power is shown in Fig. 11. The graph describes that at the frequency of 330 THz, the accepted power seems to be of 0.80 V/m. This shows that the optimum accepted power of a nanoantenna establishes a trade-off between maximizing the efficiency of energy conversion and minimizing the risk of damage to the antenna or the surrounding environment.

4.5. Comparative Analysis

A comparative analysis of radiation efficiency vs frequency of a nanoantenna for varying angle can be useful in understanding how

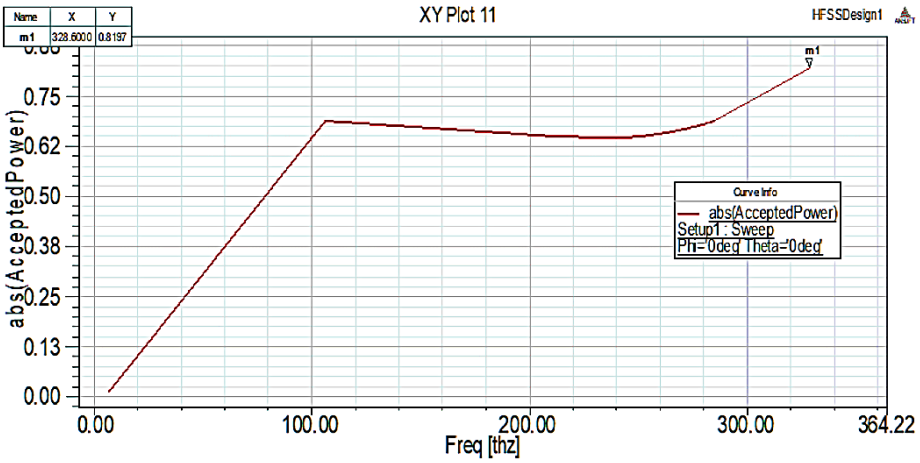


Fig. 11. Accepted power.

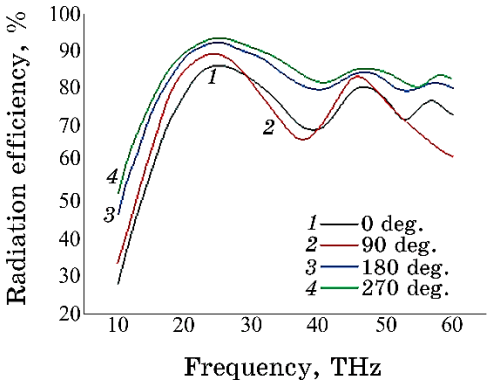


Fig. 12. Comparison of radiation efficiency with varying angles of antenna.

the performance of the antenna changes with respect to the angle of incidence and the operating frequency. The radiation efficiency was compared with a frequency of 10 to 60 THz for various angles of rotation (∅) as shown in Fig. 12. The graph was plotted with the values obtained from HFSS analysis. The graph depicts that the optimum radiation efficiency is obtained in 180°. When the angle of incidence changes, the radiation pattern of the antenna also changes that affects the radiation efficiency. At the same time, the operating frequency of the antenna also affects the radiation efficiency, as the antenna dimensions and shape are optimized for a specific frequency range.

The impedance of an antenna is a measure of the opposition to the flow of current in the antenna, and it affects the efficiency of power transfer between the antenna and the source or load. The impedance of the proposed method is compared with the frequency of 10 to 35 THz for different angles of an antenna as shown in Fig. 13. The graph clearly shows that as the angle increases, the impedance related to frequency also increases. The results of the analysis provide insights into the optimal angle and frequency range for the antenna to achieve matching impedance with the source or load, which maximizes the power transfer efficiency.

The results of the comparative analysis between electric field and varying angle provides insights into the optimal angle and frequency range for the antenna to achieve a strong and directional electric field, which maximizes the radiation efficiency and the signal strength. The electric field based on the varying angle with frequency ranging from 10 to 60 THz is examined and the graph has been plotted. Figure 14 shows that the angle deviation generally reduces the electric field. The graph depicts a minimum of 250 V/m of electric field even at maximum angle variation.

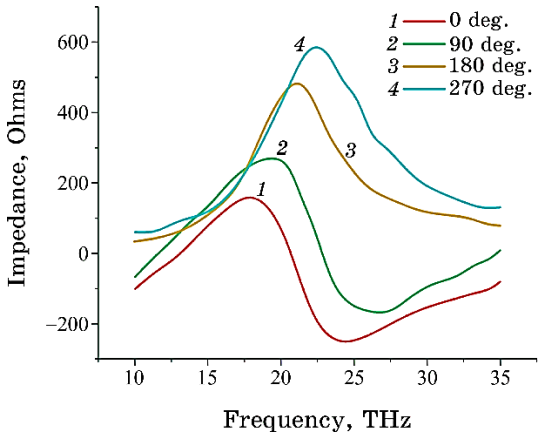


Fig. 13. Comparison of impedance with varying angles of antenna.

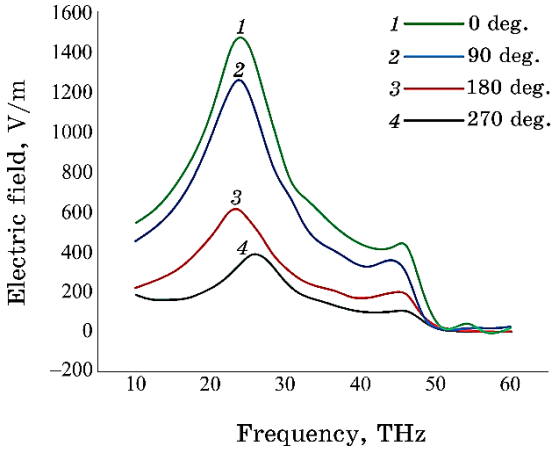


Fig. 14. Comparison of an electric field with varying angles of antenna.

The S_{11} parameter of the proposed method is compared with DRA (Spherical Dielectric Radiation Antenna) [22].

Figure 15 depicts that the reflection of an antenna is minimum between the frequencies of 440 to 560 THz. The proposed nanoantenna has a lower S_{11} parameter than the conventional antenna over a certain frequency range that indicates that the nanoantenna has a better impedance match and higher energy transfer efficiency in that range. Thus, the proposed antenna is superior to the conventional design based on the S_{11} parameter and has the potential to provide better performance than conventional antennas due to their smaller size, higher radiation efficiency, and unique properties, such as plasmonic resonance.

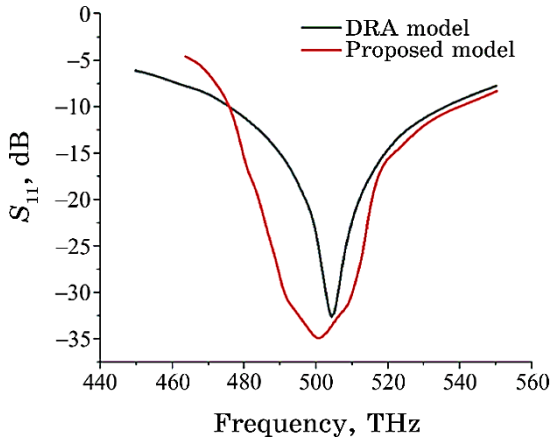


Fig. 15. Comparison of the S_{11} parameter of the proposed antenna.

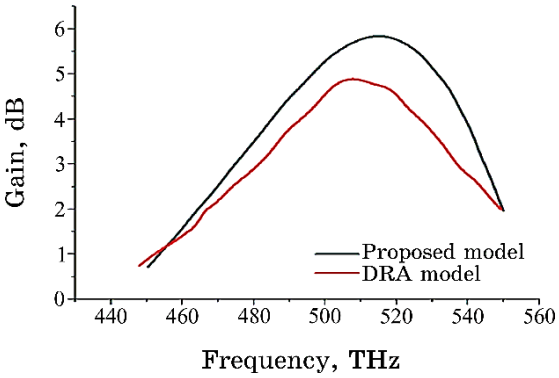


Fig. 16. Comparison of gain of the proposed antenna.

The above graph depicts that the proposed antenna gain is higher than the DRA (Spherical Dielectric Radiation Antenna) as shown in Fig. 16.

The proposed nanoantenna has a higher gain than the conventional antenna in a certain frequency, it indicates that the nanoantenna can radiate more energy within the frequency and is more effective at directing the energy of the signal. This shows that the proposed antenna have the potential to provide higher gain than conventional antennas due to their smaller size and ability to generate and control surface plasmons. Thus, when compared to the conventional one and thereby, the applicability of the proposed antenna is higher. However, while simulations demonstrate improved performance, real-world results might deviate due to factors such as manufacturing tolerances, non-ideal material behaviours, and fabri-

cation limitations. The study may not account for all possible external influences and interactions that the antenna system might experience in dynamic operational environments.

5. CONCLUSION

The robust plasmonic nanoantenna design for intra/inter-chip optical wireless communication has been proposed and mathematically demonstrated with ANSYS HFSS simulation, which operates at a frequency of 330 THz and is intended for 6G applications. Our proposed approach is very effective in communicating successfully the data without significant losses and propagating the signal to a wide bandwidth, hence enhancing the nanoantenna radiation efficiency. Our model results in an increased gain, efficiency, transmission coefficients, impedance properties, and accepted power. The proposed antenna also outperformed the conventional techniques with an increase in efficiency of 11.57 dB and a gain of 9.3 dB, thus, proving the applicability of the proposed plasmonic antenna design in 6G inter/intra-chip optical wireless communications. The future of chip-level optical wireless communication lies in advancing robust plasmonic nanoantenna designs for both inter and intra-chip communication. These innovations promise ultra-high-speed data transfer within the integrated circuits, enhancing performance and enabling the next era of efficient and compact computing systems.

REFERENCES

1. D. G. Baranov, D. A. Zuev, S. I. Lepeshov, O. V. Kotov, A. E. Krasnok, A. B. Evlyukhin, and B. N. Chichkov, *Optica*, **4**, Iss. 7: 814 (2017); https://doi.org/10.1364/OPTICA.4.000814
2. S. Eslami and S. Palomba, *Nano Convergence*, **8**: Article No. 41-1 (2021); https://doi.org/10.1186/s40580-021-00290-7
3. E. Corcione, D. Pfezer, M. Hentschel, H. Giessen, and C. Tarín, *Sensors*, **22**, No. 1: 7 (2021); https://doi.org/10.3390/s22010007
4. Sreejyothi Sankararaman, Krishna Balasubramanian, and Revathy Padmanabhan, *Conference on Lasers and Electro-Optics (9–14 May 2021, San Jose, California, United States). OSA Technical Digest* (Eds. J. Kang, S. Tomasulo, I. Ilev, D. Müller, N. Litchinitser, S. Polyakov, V. Podolskiy, J. Nunn, C. Dorrer, T. Fortier, Q. Gan, and C. Saraceno) (Optica Publishing Group: 2021), paper JW1A.183; https://doi.org/10.1364/CLEO_AT.2021.JW1A.183
5. Mohammad Javad Rabienejhad, Azardokht Mazaheri, and Mahdi Davoudi-Darareh, *Chin. Phys. B*, **30**, No. 4: 048401 (2021); doi:10.1088/1674-1056/abd38e
6. Sergi Abadal, Chong Han, and Josep Miquel Jornet, *IEEE Access*, **8**, No. 12: 278 (2019); doi:10.1109/ACCESS.2019.2961849

7. O. M. Haraz, M. M. M. Ali, and T. A. Denidni, *2021 IEEE 19th International Symposium on Antenna Technology and Applied Electromagnetics (ANTEM-2012)* (Winnipeg, Canada: IEEE Canada: 2021), p. 1.
8. Giovanna Calò, Gaetano Bellanca, Marina Barbiroli, Franco Fuschini, Giovanni Serafino, Davide Bertozzi, Velio Tralli, and Vincenzo Petruzzelli, *Optics Express*, **29**, No. 20: 31212 (2021); https://doi.org/10.1364/OE.427633
9. Demos Serghiou, Mohsen Khalily, Tim W. C. Brown, and Rahim Tafazolli, *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, **24**, Iss. 4: 1957 (2022); doi:10.1109/COMST.2022.3205505
10. Nitin Gupta and Anuj Dhawan, *OSA Continuum*, **4**, No. 11: 2970 (2021); doi:10.1364/OSAC.430824
11. Fei Dai, Yawen Chen, Haibo Zhang, and Zhiyi Huang, *arXiv:2109.14878*; https://doi.org/10.48550/arXiv.2109.14878
12. Shuchi Tripathi, Nithin V. Sabu, Abhishek K. Gupta, and Harpreet S. Dhillon, *arXiv:2102.10267*; https://doi.org/10.48550/arXiv.2102.10267
13. Arjun Singh, Michael Andrello, Ngwe Thawdar, and Josep Miquel Jornet, *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, **38**, No. 9: 2104 (2020); https://doi.org/10.1109/JSAC.2020.3000881
14. Bin Zhang, Josep M. Jornet, Ian F. Akyildiz, and Zhi P. Wu, *IEEE Access*, **7**: 33214 (2019); https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2903493
15. Evgenia Rusak, Jakob Straubel, Piotr Gładysz, Mirko Göddel, Andrzej Kędziorski, Michael Kühn, Florian Weigend, Carsten Rockstuhl, and Karolina Słowik, *Nature Communications*, **10**: Article No. 5775-1 (2019); https://doi.org/10.1038/s41467-019-13748-4
16. Mona Nafari and Josep Miquel Jornet, *IEEE Access*, **5**: 6389 (2017); https://doi.org/10.1109/ACCESS.2017.2690990
17. A. A. C. Alves, M. C. Melo, J. J. Siqueira, F. Zanella, J. R. Mejía-Salazar, and C. S. Arismar, *2020 2nd 6G Wireless Summit (6G SUMMIT) (8–11 June, 2021, Porto, Portugal)*, p. 1.
18. Inzamam Ahmad, Shakir Ullah, Jalal ud din, Sadiq Ullah, Waseem Ullah, Usman Habib, Salahuddin Khan, and Jaume Anguera, *Applied Sciences*, **11**, No. 19: 8893 (2021); https://doi.org/10.3390/app11198893
19. Richard Victor Biswas and Farhadur Arin, *Research Square*, **12**: 1 (2021); https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1079661/v1
20. Sasmita Dash, Goutam Soni, Amalendu Patnaik, Christos Liaskos, Andreas Pitsillides, and Ian F. Akyildiz, *Plasmonics*, **16**, No. 5: 1855 (2021); https://doi.org/10.1007/s11468-021-01449-y
21. S. Kavitha, K. V. S. S. S. S. Sairam, and Ashish Singh, *SN Applied Sciences*, **4**: Article No. 114-1 (2022); https://doi.org/10.1007/s42452-022-04986-1
22. Rajveer S. Yaduvanshi, Rama Krishna Yadav, Saurabh Katiyar, Suresh Kumar, and Harish Parthasarathy, *Frequenz*, **75**, Nos. 1–2: 49 (2021); https://doi.org/10.1515/freq-2020-0086

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 873–881
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.873

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Augmented Optical Properties of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 Nanocomposites for Optoelectronics Fields

Ahmed Hashim[1] and Aseel Hadi[2]

[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

This work objects to synthesize of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites and investigating their optical characteristics to employ in various photonics and optics fields. The optical characteristics of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites are measured with wavelength ranged from UV to NIR spectra. The experimental results show that the absorbance and absorption coefficient of PVA are enhanced, when the Fe_2O_3–In_2O_3-nanoparticles' content is increased. The transmittance and energy gap of pure polymer are reduced, when the Fe_2O_3–In_2O_3-nanoparticles' content is raised. Finally, optical-properties' results illustrate that the PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites may be considered as potential materials for optical devices.

Цю роботу спрямовано на синтезу нанокомпозитів ПВА–Fe_2O_3–In_2O_3 та дослідження їхніх оптичних характеристик для використання в різних областях фотоніки й оптики. Оптичні характеристики нанокомпозитів ПВА–Fe_2O_3–In_2O_3 виміряно в діяпазоні довжин хвиль від УФ- до близьких ІЧ-спектрів. Експериментальні результати показують, що спектральна поглинальна здатність і коефіцієнт поглинання ПВА зростають зі збільшенням вмісту наночастинок Fe_2O_3–In_2O_3. Коефіцієнт пропускання й енергетична щілина чистого полімеру зменшуються зі збільшенням вмісту наночастинок Fe_2O_3–In_2O_3. Нарешті, результати стосовно оптичних властивостей ілюструють, що нанокомпозити ПВА–Fe_2O_3–In_2O_3 можна розглядати як потенційні матеріяли для розробки оптичних пристроїв.

Key words: PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites, absorbance, transmittance, energy gap.

Ключові слова: нанокомпозити ПВА–Fe_2O_3–In_2O_3, поглинальна здатність, пропускання, енергетична щілина.

(Received 3 September, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymers have become important materials, in recent decades, in various research fields. This is as a result of their attractive characteristics, including flexibility, eco-friendliness, processing simplicity at low temperatures, and inexpensive cost. Moreover, there are fundamental technological applications of the energy-conversion processing of polymers such as solar cells, photovoltaics, and biosensors [1].

PVA is a well-known man-made green polymer with good mechanical strength, flexibility, transparency, film-forming ability, water solubility, biodegradability, and nontoxicity. They are widely used in the preparation of polymer nanocomposite, biomedical applications, and packaging applications [2].

The most versatile metal oxide nanostructure groups of semiconductor nanostructures stand out as one of the most diverse and most probably richest class of materials due to their extensive structural, physical and chemical properties and functionalities. In these times, metal oxides have been at the heart of many dramatic advances in the materials science. The ferrous oxide has four crystallographic phases, namely, hematite (α-Fe_2O_3) antiferromagnetic, maghemite (γ-Fe_2O_3) ferromagnetic, β-Fe_2O_3 and ε-Fe_2O_3. The thermodynamics stable hematite phase of Fe_2O_3 is a functional semiconductor ($E_g = 2.1$ eV), which is environmentally friendly, nontoxic and important in various field. It has been the widely investigated material due to its various applications in the field of photocatalyst, pigments, gas sensors, solar cells, electrochemical sensor and lithium ion batteries *etc.* [3].

Indium oxide In_2O_3 is an important *n*-type semiconductor. It has a wide band gap of approximately 3.6 eV, shows high transparency in the visible region and excellent electrical conductivity. Semiconductor nanomaterials with a wide band gap have potential applications in nonlinear optics and optoelectronics. It has fascinating properties such as strong interaction between certain poisonous gas molecules and its surfaces. These properties make In_2O_3 as a remarkable material for a variety of applications such as solar cells, liquid crystal displays, architectural glasses, gas sensors, flat panel display, and in photocatalytic conversions. To widen the technological applications of In_2O_3, investigations were made to synthesize them in different forms such as nanotubes, nanobelts, nanowires

and nanoparticles [4]. The composite material of micro- or nanoadditive doped polymers causes to improve the electronic and optical properties [5–15], electrical and dielectric properties [16–36].

This paper aims to fabrication of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites and studying the optical characteristics to utilize in various photonics and optics fields.

2. MATERIALS AND METHODS

Films of PVA and PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites were fabricated using casting process. The film of PVA was fabricated by dissolving of 0.5 gm of PVA in 30 ml of distilled water using magnetic stirrer to mix the PVA for 1 hour to get more homogeneous solution. The Fe_2O_3–In_2O_3 nanoparticles (NPs) were added to PVA solution with concentration 50% Fe_2O_3:50% In_2O_3 and various ratios of 1%, 2% and 3%. The optical characteristics of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites were examined using the double beam spectrophotometer (UV-1800 Å, Shimadzu) at wavelength range from 200 nm to 800 nm. The absorption coefficient (α) was given by [37]:

$$\alpha = 2.303A/d, \tag{1}$$

where A is the absorbance and d is the film thickness.

The energy gap was found by [38]:

$$\alpha h\nu = B\left(h\nu - E_g\right)^r, \tag{2}$$

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

Figures 1 and 2 demonstrate the behaviours of optical absorbance and transmittance spectra of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites with photon wavelength. As observed from these figures, the absorbance of PVA increases while transmittance reduces as the Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content rises. The rise in the absorption reflected the rise of the defects number in the host polymer medium. The increase of absorbance peak and reduce of transmittance with rising of Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content may be related to increase of numbers of charges carriers.

The absorbance is high at UV region and reduces with rising of wavelength. The optical transmission reduces when Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content rises. This reduction in the transmission is due the scatter-

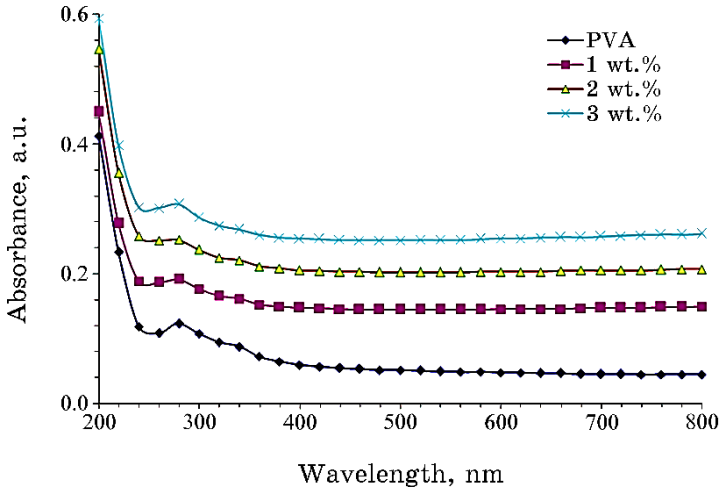


Fig. 1. Behaviour of optical absorbance spectrum of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites with photon wavelength.

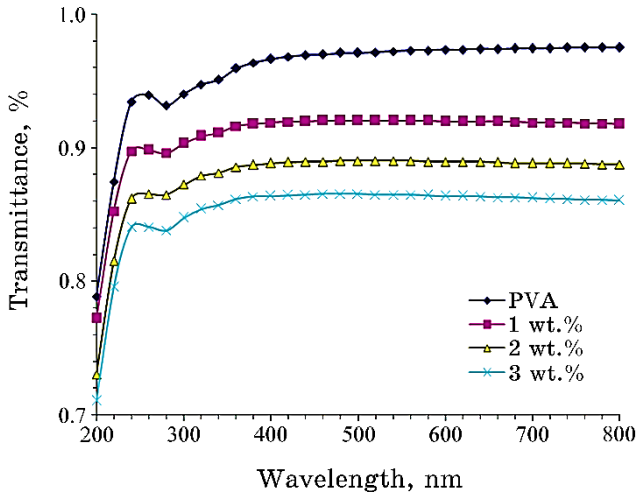


Fig. 2. Transmittance spectrum performance of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites with photon wavelength.

ing processes rising of the incident photons by denser NPs filling the polymeric medium [39–51].

Figure 3 illustrates the absorption coefficient behaviour of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites with photon energy. The increase in the Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content causes to increase in the absorption coefficient values. The values of α are $< 10^4$ cm^{-1} and show to indirect transition.

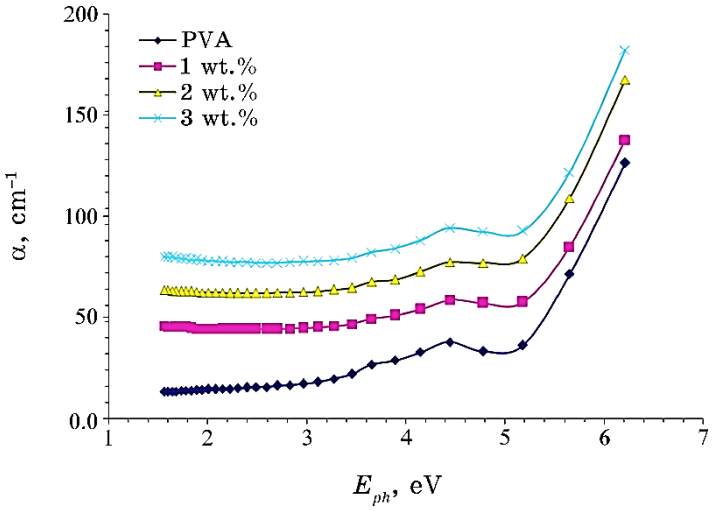


Fig. 3. Absorption coefficient behaviour of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites with photon energy.

Figures 4 and 5 show the energy gaps of allowed and forbidden indirect transitions for PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites respectively. The energy-gap values of PVA are reduced with increasing in the Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content due to the charges transfer complexes formation between the functional groups PVA and the Fe_2O_3–In_2O_3 NPs atoms. The embedded Fe_2O_3–In_2O_3 NPs form a middle band amid the PVA structure and therefore reduce the energy gap of nanocomposites films. The decrease in the band-gap energy values is suggested to rise with a disturbance degree to produce the localized level in the nanocomposites structures lead to reduce of the energy gap [52–60].

4. CONCLUSIONS

The present work comprised preparation of PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites and studying the optical properties to utilize in a variety of photonics and optics applications.

The results illustrated the optical properties of PVA are improved with increasing Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content.

The absorbance and absorption coefficient of PVA are increased when the Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content rises.

The transmittance and energy gap of PVA are reduced when the Fe_2O_3–In_2O_3 NPs content rises.

The results of optical properties indicate to the PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites may be considered as promising materials for opti-

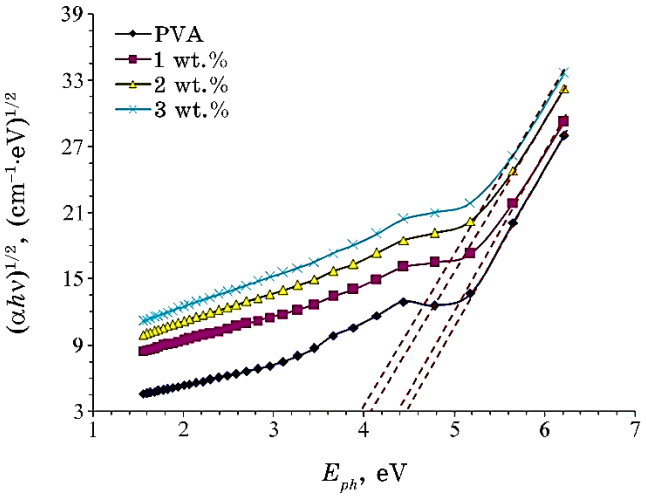


Fig. 4. Energy gaps of allowed indirect transition for PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites.

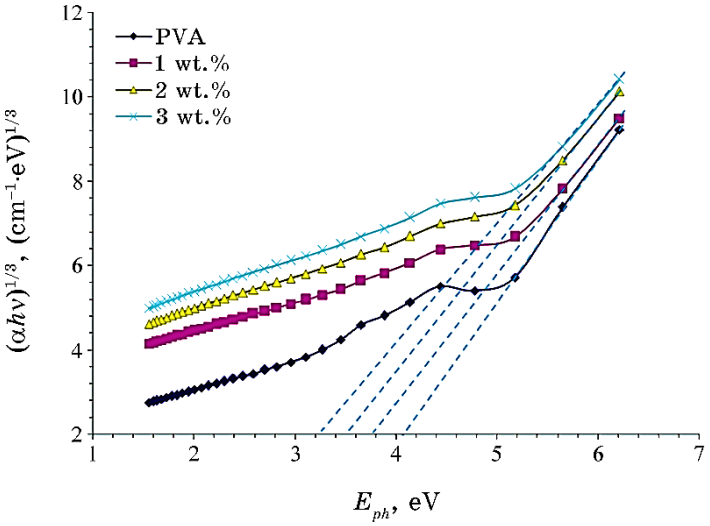


Fig. 5. Energy gaps of forbidden indirect transition for PVA–Fe_2O_3–In_2O_3 nanocomposites.

cal fields.

REFERENCES

1. Samer H. Zyoud, Ali Almoadi, Thekrayat H. AlAbdulaal, Mohammed S.

Alqahtani, Farid A. Harraz, Mohammad S. Al-Assiri, Ibrahim S. Yahia, Heba Y. Zahran, Mervat I. Mohammed, and Mohamed Sh. Abdel-wahab, *Polymers*, 15: 1(2023); https://doi.org/10.3390/polym15061351
2. K. Meera, K. Arun, and M. T. Ramesan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **e54300**: 1 (2023); doi:10.1002/app.54300
3. J. Yadav and R. Shukla, *International Journal of Creative Research Thoughts*, **10**, No. 1: 341 (2022).
4. Ch. Kanchana Latha, Mucherla Raghasudha, Y. Aparna, M. Ramchander, D. Ravinder, K. Jaipal, P. Veerasomaiah, and D. Shridhar, *Materials Research*, **20**, No. 1: 256 (2017); https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0292
5. 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
6. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963
7. 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
8. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969
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. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023); https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8
13. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w
14. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 334 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x
15. 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
16. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159
17. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165
18. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177
19. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 20, Iss. 2: 507 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507
20. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
21. H. A. J. Hussien and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1 (2023); https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8

22. 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
23. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y
24. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133
25. Bahaa Hussien, Alaa J. Kadham Algidsawi, and Ahmed Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011); https://ajbasweb.com/old/ajbas/2011/July-2011/933-936.pdf
26. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011); https://www.researchgate.net/publication/287834675_The_dielectric_properties_for_PMMA-LiF_composites
27. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
28. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
29. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
30. 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
31. 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
32. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7
33. 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
34. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y
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, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w
37. E. Sheha, H. Khoder, T. S. Shanap, M. G. El-Shaarawy, and M. K. El Mansy, *Optik.*, **123**, Iss. 13: 1 (2012); https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2011.06.066
38. T. A.-Baset, M. Elzayat, and S. Mahrous, *International Journal of Polymer Science*, **2016**: 1 (2016); http://dx.doi.org/10.1155/2016/1707018
39. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w
40. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1
41. A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, *Ukr. J. Phys.*, **64**, No. 2: 157 (2019); https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157
42. Ahmed Hashim and Noor Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi: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. Shaymaa Hadi, Ahmed Hashim, and Alaa Jewad, *Australian Journal of*

Basic and Applied Sciences, **5**, No. 9: 2192 (2011); https://ajbasweb.com/old/ajbas/2011/September-2011/2192-2195.pdf
45. F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, Iss. 9: 439 (2013).
46. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013).
47. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 10: 858 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900
48. B. H. Rabee and A. Hashim, *European Journal of Scientific Research*, **60**, No. 2: 247 (2011).
49. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
50. 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
51. Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, and S. I. Ahmed, *Alexandria Engineering Journal*, **61**, Iss. 5: 3375 (2022); https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.051
52. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 2: 170 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
53. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
54. A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3876
55. 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
56. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3877
57. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 7: 589 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856
58. Ibrahim R. Agool, Firas S. Mohammed, and Ahmed Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015); https://www.aensiweb.net/AENSIWEB/aeb/aeb/2015/June/1-10.pdf
59. Ahmed Hashim and Majeed Ali Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 107 (2019); doi:10.1007/s42341-018-0081-1
60. L. H. Gaabour, *Optics and Photonics Journal*, **10**: 197 (2020); doi:10.4236/opj.2020.108021

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 883–891
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.883

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.-q

Enhanced Optical Properties of PVA–CuO–Fe_2O_3 Nanocomposites for Optoelectronics Applications

Ahmed Hashim and M. H. Abbas

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

The current work aims to fabrication of nanocomposites' films of CuO–Fe_2O_3-nanoparticles'-doped PVA to apply in many optoelectronics applications. The PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites are prepared using casting method. The optical properties are tested at wavelength range from 200 nm to 800 nm. The results show that the absorbance and absorption coefficient of PVA is increased with increasing CuO–Fe_2O_3-nanoparticles' ratio. The transmittance and energy gap of PVA is reduced with increasing CuO–Fe_2O_3-nanoparticles' ratio. The obtained results confirm that the PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites can be important for optoelectronics fields.

Дану роботу спрямовано на виготовлення нанокомпозитних плівок з полівінілового спирту (ПВС), леґованих наночастинками CuO–Fe_2O_3 задля використання в багатьох застосуваннях оптоелектроніки. Нанокомпозити ПВС–CuO–Fe_2O_3 виготовлено методом лиття. Оптичні властивості перевіряли в діяпазоні довжин хвиль від 200 нм до 800 нм. Результати показують, що спектральна поглинальна здатність і коефіцієнт поглинання ПВС збільшуються зі збільшенням вмісту наночастинок CuO–Fe_2O_3. Коефіцієнт пропускання й енергетична щілина ПВС зменшуються зі збільшенням вмісту наночастинок CuO–Fe_2O_3. Одержані результати підтверджують, що нанокомпозити ПВС–CuO–Fe_2O_3 можуть бути важливими для галузей оптоелектроніки.

Key words: PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites, optical properties, energy gap, absorbance.

Ключові слова: нанокомпозити полівінілового спирту з наночастинками CuO–Fe_2O_3, оптичні властивості, заборонена зона енергій, поглинання.

(Received 18 August, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymer composites and hybrids including inorganic components have sparked a lot of interest in various industrial applications due to their enhanced thermal, electrical, mechanical and photovoltaic properties [1]. Recently, optically transparent materials containing Fe_2O_3 are intensively investigated because of their novel properties and potential applications. Among the most attractive properties of the transparent materials containing Fe_2O_3 are those related to the magnetooptical effects and their scientific and industrial applications in many areas such as optical fibre sensors, optical isolators, information storage, magnetooptical switches, modulators, colour imaging, bioprocessing, catalysis, and ferrofluids. Hence, the interest in designing and preparing these composite materials with superior magnetic property and optical property continues to increase [2].

Metallic filler that was recently used as filler in polymeric nanocomposites, copper oxide CuO, has a monoclinic crystal structure with a good electrical conduction, which is related to their potential physical properties. Crystalline CuO nanoparticles (CuO NPs) have a relatively small energy-band gap, which allows them to be exploited for both photocatalytic and photovoltaic activities. Because of the physicochemical properties of the nanocomposites that include CuO NPs incorporated into them, such as their semiconducting characteristics, great chemical stability, low toxicity, and chemical and physical stability, copper oxide, has solidified its position as a significant substance in technology. Moreover, it has become a promising option for use in energy storage systems. In addition, supercapacitors, a supplementary device between batteries and regular capacitors, have received many attentions because of their advantageous properties [3].

Polyvinyl alcohol (PVA) is a polymer with carbon chain backbone attached with hydroxyl groups. These OH groups can be a source of hydrogen bonding and hence assist in the formation of polymer blends. PVA is non-toxic, water-soluble synthetic polymer, which is widely used in the polymer blends due to its good physical and chemical properties, excellent film forming characteristics, emulsifying capability, non-carcinogenic, biodegradable and biocompatible qualities. These unique characteristics enable it for its applicability in pharmaceutical fields, drug-coating agents, material for surgical structures and cosmetic industries [4]. The doping of micro- or nanomaterial into polymers leads to enhancing the dielectric and electrical properties [5–23], optical and electronic properties [24–33].

This study aims to fabricate the PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites

to employ in many optoelectronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites films of pure PVA and PVA doped with CuO–Fe_2O_3 NPs were prepared using casting method. The pure PVA film was prepared by dissolving 0.5 gm of PVA in 30 ml of distilled water using magnetic stirrer to mix the polymer for 1 hour to get more homogeneous solution. Then, CuO–Fe_2O_3 NPs were added to PVA solution with ratio 50% CuO:50% Fe_2O_3 and different contents of 1%, 2% and 3%.

The optical properties of PVA–CuO–Fe_2O_3-nanocomposites' films were tested using the double beam spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800 Å) with range of wavelength from 200 nm to 800 nm. The absorption coefficient (α) was given by [34]:

$$\alpha = 2.303A/t, \tag{1}$$

where A refers to the absorbance, t represents the film thickness.

The energy gap was calculated by [35]:

$$\alpha h\nu = C\left(h\nu - E_g\right)^r, \tag{2}$$

where C is the constant, $h\nu$ represents the energy of photon; E_g refers to the energy gap, and $r = 2$ and 3 for allowed and forbidden indirect transitions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 and Figure 2 demonstrate the variation of absorbance and transmittance spectra for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites in the range of wavelength 200–800 nm. As shown in these figures, the absorbance reduces and transmittance increases with increasing of wavelength. There are peaks of absorption in the UV area, which related to electronic transitions between molecular orbitals and the spectra in this region due to conjugated bonds. The addition of CuO–Fe_2O_3 NPs into PVA leads to increasing the absorbance peaks intensity and reducing the transmission with shift in an edge of the absorption to the high wavelengths. The absorbance of polymer increases with increase in the nanoparticles content due to increase in the number of charges carriers [36–46].

Figure 3 shows the absorption coefficient variation for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites with photon energy. The absorption coefficient of PVA increases with the increase in CuO–Fe_2O_3-NPs con-

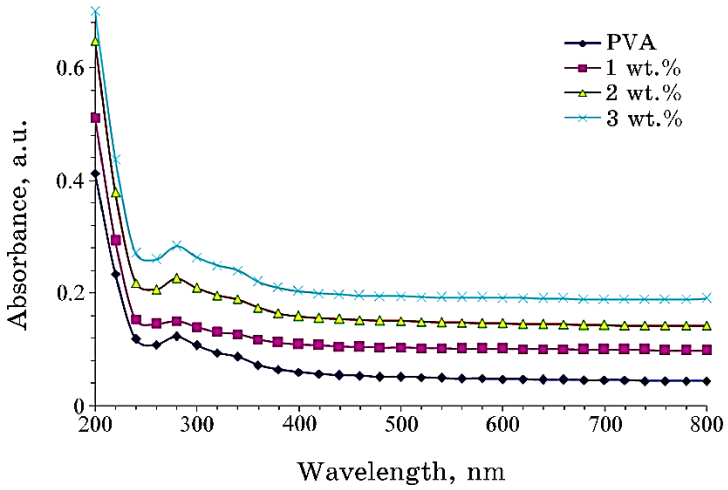


Fig. 1. Variation of absorbance spectrum for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites with wavelength.

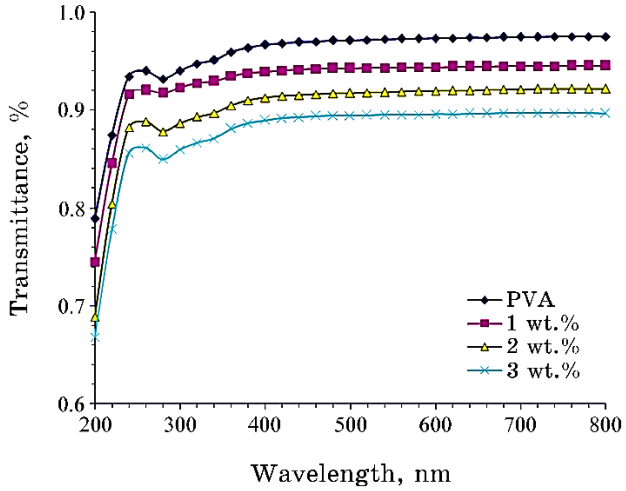


Fig. 2. Transmittance spectrum behaviour for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites with wavelength.

tent that may be due to a larger absorption increment associated with the charge transfer transition.

The energy gaps of allowed and forbidden transitions for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites are illustrated in Figs. 4 and 5. The energy gap values reduce with the raise in CuO–Fe_2O_3-NPs content that is due to the defects in the films. These defects produce the localized states in the energy gap. These values of energy gap may

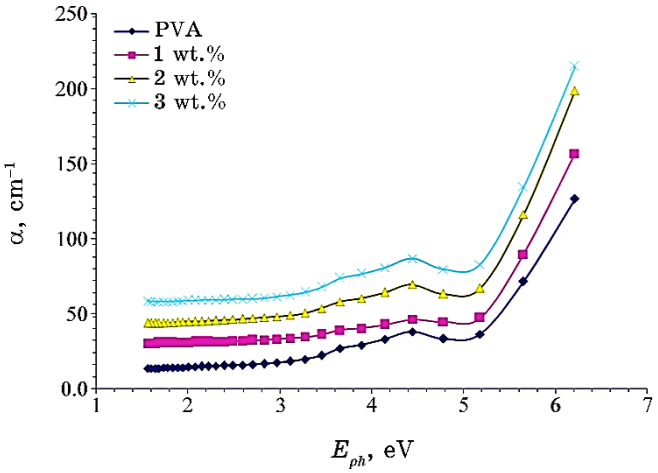


Fig. 3. Absorption coefficient variation for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites with photon energy.

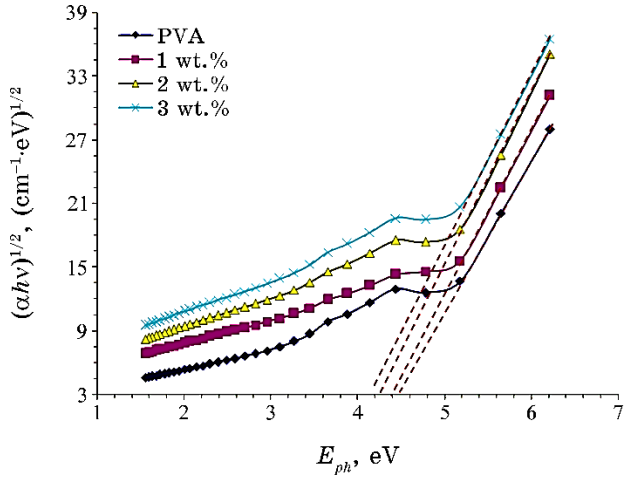


Fig. 4. Energy gap of allowed transition for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites.

be related to the localized-states' generation between the HOMO and LUMO energy bands producing the lower energy transitions [36, 47–58].

4. CONCLUSIONS

This work involved synthesis of PVA–CuO–Fe_2O_3-nanocomposites'

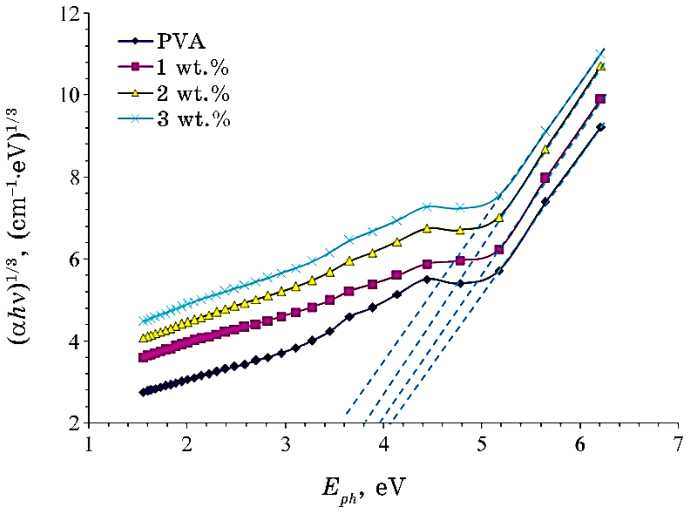


Fig. 5. Energy gap of forbidden transition for PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites.

films. The optical properties of PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites were examined. The results indicate that the optical properties of PVA are enhanced by adding of CuO–Fe_2O_3 NPs. The absorbance and absorption coefficient of PVA were increased with increasing CuO–Fe_2O_3-NPs ratio. The transmittance and energy gap of PVA were decreased with increasing CuO–Fe_2O_3-NPs ratio. The results on optical properties confirm that the PVA–CuO–Fe_2O_3 nanocomposites can be useful for optoelectronics applications.

REFERENCES

1. S. Suvarna, Furhan, and M. T. Ramesan, *Journal of the Indian Chemical Society*, **99**:1 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100772
2. G. Feifei, Y. Lanfang, X. Fujiang, T. Linlin, F. Xueling, and P. Shengli, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **25**, No. 2: 206 (2010); doi:10.1007/s11595-010-2206-1
3. 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
4. T. Siddaiah, P. Ojha, N. O. G. V. R. Kumar, and C. Ramu, *Materials Research*, **21**, No. 5: 1 (2018); http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0987
5. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159
6. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*,

20, Iss. 1: 165 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165
7. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177
8. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507
9. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
10. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
11. 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
12. 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
13. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7
14. 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
15. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y
16. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z
17. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w
18. H. A. J. Hussien, and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8
19. 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
20. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y
21. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
22. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
23. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
24. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x
25. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8
26. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6
27. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant Electron.*, **55**: 1 (2023); https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8
28. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w
29. 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
30. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*,

20, Iss. 4: 963 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963
31. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 983 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983
32. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969
33. Q. M. Jebur, A. Hashim and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 334 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x
34. E. Sheha, H. Khoder, T. S. Shanap, M. G. El-Shaarawy, and M. K. El Mansy, *Optik*, **123**, Iss. 13: 1 (2012); https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2011.06.066
35. A. M. A. Henaish and A. S. Abouhaswa, *Bull. Mater. Sci.*, 43: 1 (2020); https://doi.org/10.1007/s12034-020-2109-5
36. G. Santhosh, G. P. Nayaka, B. S. Madhukar, and Siddaramaiah, *Materials Today: Proceedings*, **4**: 12061 (2017); https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.131
37. A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, *Ukr. J. Phys.*, **64**, No. 2: 157 (2019); https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157
38. Ahmed Hashim and Noor Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: No. 788: (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
39. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
40. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No.4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
41. 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
42. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 9: 2192 (2011).
43. F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, Iss. 9: 439 (2013).
44. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013).
45. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 10: 858 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900
46. B. H. Rabee and A. Hashim, *European Journal of Scientific Research*, **60**, No. 2: 247 (2011).
47. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 107 (2019); doi:10.1007/s42341-018-0081-1
48. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3877
49. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 7: 589 (2017), https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856
50. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
51. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 2: 170 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
52. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017);

doi:10.1166/sl.2018.3915
53. A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3876
54. 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
55. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w
56. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1
57. S. K. Shahenoor Basha, K. Vijay Kumar, G. Sunita Sundari, and M. C. Rao, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**: 1 (2018); https://doi.org/10.1155/2018/4372365
58. I. S. Elashmawi and A. A. Menazea, *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, No. 2: 1944 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.011

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 893–902
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.893

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.84.Lf, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.35.-p

Preparation and Dielectric Properties of Polymer Nanocomposites for Dielectric Applications

Majeed Ali Habeeb[1], Rehab Shather Abdul Hamza[1], and Idrees Oreibi[2]

[1]*College of Education for Pure Sciences,*
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq
[2]*Directorate of Education Babylon,*
Ministry of Education,
Babylon, Iraq

The nanocomposites consisting of polyvinyl alcohol (PVA), zirconium dioxide (ZrO_2) and copper oxide (CuO) nanoparticles are synthesized using the solution cast method. The samples including PVA (acting as the organic host matrix) together with varying quantities of nanoparticles of zirconium dioxide (ZrO_2) and copper oxide (CuO) ranging from 0 to 6 wt.%. The present work examines the electrical characteristics of PVA–ZrO_2–CuO nanocomposites. The investigation is focused on the electrical properties of nanocomposites within the frequency range from 100 Hz to $5{\cdot}10^6$ Hz, while maintaining ambient temperature conditions. The experimental results demonstrate that the dielectric constant and dielectric loss of the PVA–ZrO_2–CuO nanocomposites are decreased with increasing frequency of the applied electric field. The electrical conductivity of alternating current (A.C.) positively correlates with the current frequency. The contents of the PVA–ZrO_2–CuO nanocomposites positively correlate with pure PVA dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity. The decisive results suggest that the nanostructures composed of PVA–ZrO_2–CuO possess promising prospects for utilization in a wide range of electrical and electronic nanodevices.

Нанокомпозити, що складаються з полівінілового спирту (ПВС), наночастинок діоксиду Цирконію (ZrO_2) й оксиду Купруму (CuO), синтезовано методом лиття розчину. Зразки містили ПВС, який діяв як органічна матриця-господар, разом із різними кількостями наночастинок ZrO_2 і CuO у межах від 0 до 6 мас.%. У даній роботі досліджено електричні характеристики нанокомпозитів ПВС–ZrO_2–CuO. Дослідження зосереджено на електричних властивостях нанокомпозитів у діяпазоні частот від 100 Гц до $5{\cdot}10^6$ Гц з дотриманням температурних умов на-

вколишнього середовища. Результати експерименту показують, що діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокомпозитів ПВС–ZrO_2–CuO зменшуються зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля. Електропровідність змінного струму (А.С.) позитивно корелює з частотою струму. Вміст нанокомпозитів ПВС–ZrO_2–CuO позитивно корелює з діелектричною проникністю, діелектричними втратами й електропровідністю змінного струму для чистого ПВС. Вирішальні результати свідчать про те, що наноструктури, які складаються з ПВС–ZrO_2–CuO, мають багатообіцяючі перспективи для використання в широкому діяпазоні електричних і електронних нанопристроїв.

Key words: PVA, ZrO_2–CuO nanoparticles, nanocomposites, electrical properties, nanodevices.

Ключові слова: полівініловий спирт, наночастинки ZrO_2–CuO, нанокомпозити, електричні властивості, нанопристрої.

(Received 18 September, 2023)

1. INTRODUCTION

Materials science and technological revolution are underway, and at their centre are polymers. The science of polymers and technology has progressed highly over the last few decades [1, 2]. Polymers with corrosion resistance, low weight, and strong hardness make various products, including homemade plastics, automobile internal and external components, biomedical equipment, and satellite applications [3, 4]. A polymer blend refers to the amalgamation of two or more polymers, forming a novel material exhibiting distinct physical characteristics. Polymer mixtures, known as heat mixes, are a specific category within the broader classification of polymer mixtures. The phenomenon of heat mixing and the behaviour of thermoplastic heat mixtures have been extensively investigated in scientific research [5, 6].

Polyvinyl alcohol (PVA) has emerged as a favourable host matrix for a range of metal oxide nanofillers due to its biodegradability, ability to form films, ease of processing, lack of toxicity, optical transparency, minimal light scattering with a low refractive index, and impressive mechanical properties [7, 8]. PVA is a water-soluble synthetic polymer that comes as a granular powder that is odourless, translucent, tasteless, and white or cream in colour. Since PVA is water-soluble, it can be used to make hydroxyl organic ingredients. The PVA biological degradation and biocompatibility are two of its most notable characteristics. PVA has a high tensile strength and longevity and a high oxygen and scent buffer. Visual light transmission is excellent. It also has excellent shape, mixing, and adhesion characteristics [9, 10]. PVA is com-

monly subjected to annealing processes involving several low-molecular-weight chemicals, typically exhibiting polar functional groups. The groups above establish hydrogen bonds with the hydroxyl groups of the PVA chain, irrespective of the presence or absence of water. As a result, direct hydrogen bonding is reduced among the more considerable PVA molecules [11, 12].

The scientific community has shown considerable interest in wide-bandgap metal-oxide nanoparticles owing to their versatile applications. Zirconium dioxide (ZrO_2) possesses remarkable chemical and physical attributes, which render it suitable for various applications. These include but are not limited to fuel cells, catalysts, optoelectronics, gas sensors, and materials resistant to corrosion [13, 14]. ZrO_2 has a band gap of over 5 eV, making it a significant luminous material characterized by favourable optical transparency. Moreover, its considerable surface area and abundant oxygen vacancies establish it as a promising contender for photocatalytic purposes. The substance is characterized by three distinct crystal phases: tetragonal, monoclinic, and cubic. The presence of these polymorphs is contingent upon factors such as the synthesis procedure, particle dimensions, calcination temperature, and the occurrence of flaws [15, 16].

Metal-oxide nanoparticles, such as copper oxide (CuO), have garnered significant interest primarily due to their antibacterial and biocidal characteristics, rendering them potentially valuable in numerous biomedical applications [17, 18]. CuO is categorized as a semi-conductor metal owing to its unique optical, electrical, and magnetic properties. This material has many uses in creating supercapacitors, sensors, magnetic storage media, near-infrared filters, catalysis, and semiconductors [19, 20]. Copper oxide nanoparticles (CuO NPs) have been employed to enhance polymer films derived from petroleum-based or bio-based sources; this is due to the notable attributes of CuO NPs, including their substantial surface-to-volume ratio, relatively low toxicity, thermal stability, and capacity to reinforce the mechanical properties of polymers [21, 22].

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposite films were fabricated using the casting technique, incorporating PVA, ZrO_2 and CuO nanoparticles. The experimental procedure entailed dissolving pure PVA in 40 ml of distilled water over 45 minutes. During this process, a magnetic stirrer facilitated stirring at 50°C, promoting a more uniform and homogeneous solution. The polymer underwent the incorporation of the ZrO_2 and CuO nanoparticles at different weight percentages: 0%, 2%, 4%, and 6%. Following four days of air-drying the solution at ambient conditions, the outcome observed was the practical synthesis of poly-

mer nanocomposites. The nanocomposites (NCs) consisting of PVA–ZrO_2–CuO were obtained from the Petri dish and utilized for measurement. The dielectric properties of nanocomposites were assessed using an LCR metre of the HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER type across a frequency range spanning from 100 Hz to 5 MHz.

In order to determine the dielectric constant (ε'), one may employ the following formula [23]:

$$\varepsilon' = C_p/C_0, \tag{1}$$

where C_p signifies capacitance, while C_0 denotes a vacuum capacitor.

Dielectric loss (ε'') is given by [24]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity is calculated as follows [25, 26]:

$$\sigma_{\text{A.C.}} = \omega\varepsilon_0\varepsilon'', \tag{3}$$

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 depicts the frequency-dependent changes in the dielectric constant of nanocomposites composed of PVA, ZrO_2, and CuO, denoted as PVA–ZrO_2–CuO nanocomposites. The findings indicate that the dielectric constant decreases as the applied electrical-field frequency (F) increases across all samples. At lower frequencies, the insulating materials' dipoles, formed as a response to the application of alternating current, demonstrate a propensity to orient themselves in alignment with the direction of the applied electric field. This alignment causes a charge build-up, resulting in heightened polarisation and an elevated dielectric constant [27, 28].

At high frequencies, the dipoles cannot keep up with the direction of movement of the applied electric field due to the shorter time available for the dipoles to align, which leads to a decrease in polarization and, thus, a decrease in the dielectric constant value. This feature can be used in many applications, such as communication antennas and microwave components [29, 30].

Figure 2 illustrates the frequency-dependent dielectric loss of nanocomposites composed of PVA, ZrO_2, and CuO. According to the data presented in the graph, it can be observed that an increase in frequency is associated with a decrease in dielectric loss.

The phenomena under consideration are attributed to mobile

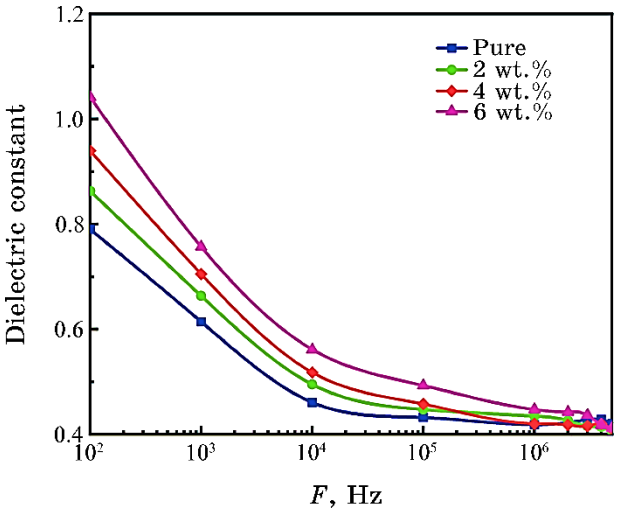


Fig. 1. Behaviour of ε′ with frequency of PVA–ZrO_2–CuO NCs.

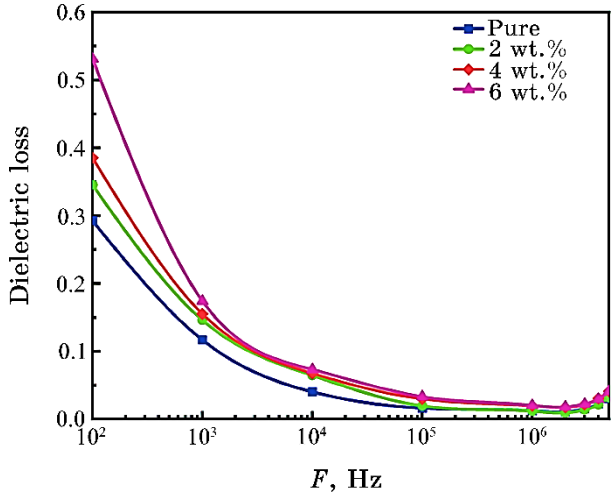


Fig. 2. Behaviour of ε″ with frequency of PVA–ZrO_2–CuO NCs.

charges inside the polymer backbone. The occurrence results from reducing the contribution of space charge polarisation with increasing frequency [31, 32]. The dielectric loss for PVA–ZrO_2–CuO nanocomposites exhibits an increase due to an elevated quantity of electrons, particularly at moderate frequencies, but diminishes as the frequency is elevated [33, 34].

Figures 3 and 4 depict the relationship between the concentrations of NPs and the dielectric constant as well as the dielectric

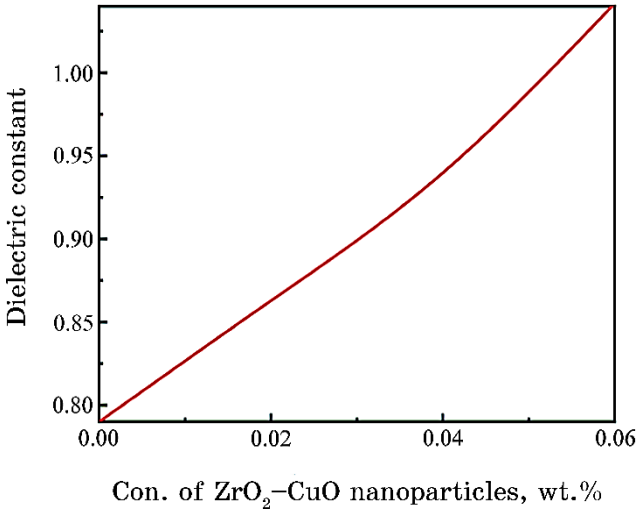


Fig. 3. Influence of ZrO_2–CuO NPs' contents on the ε′ of PVA–ZrO_2–CuO NCs at 100 Hz.

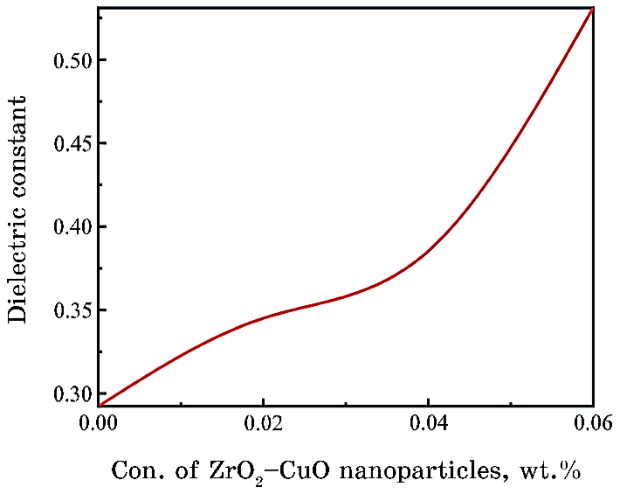


Fig. 4. Influence of ZrO_2–CuO NPs' contents on the ε″ of PVA–ZrO_2–CuO NCs at 100 Hz.

loss, respectively, for NCs consisting of PVA, ZrO_2, and CuO.

These figures illustrate the relationship between the concentrations of ZrO_2–CuO NPs and the corresponding increases in the values of ε′ and ε″. This observed trend can be attributed to interfacial polarisation within the NCs under an applied electric field [35, 36]. This polarisation increases the number of charge carriers, resulting

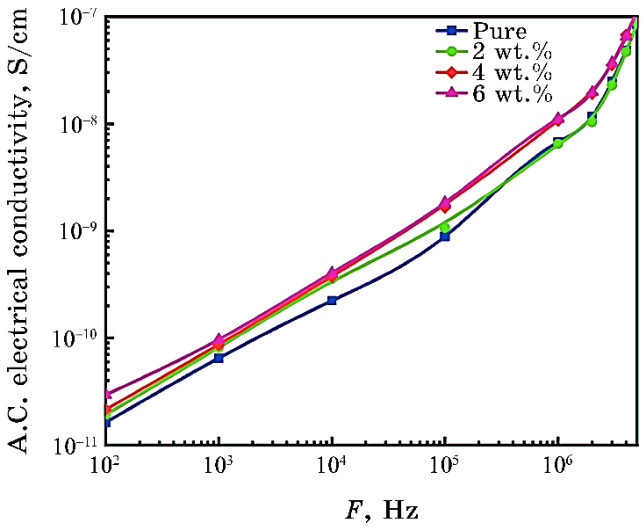


Fig. 5. Difference of conductivity for PVA–ZrO_2–CuO NCs with frequency *F*.

in higher values of the dielectric constant and dielectric loss. This behaviour aligns with the findings of other researchers [37, 38].

Figure 5 illustrates the relationship between A.C. electrical conductivity and frequency (*F*) for PVA–ZrO_2–CuO nanocomposites, specifically in terms of the A.C. electrical conductivity performance. The provided graph depicts a clear positive correlation between the A.C. electrical conductivity and the electric field frequency in all nanocomposite samples. The observed phenomena can be attributed to the migration of ions inside the clusters and the mobility of charge carriers [39, 40]. A higher charge concentration is observed at the interface between the electrode and the electrolyte at lower frequencies. As a result, there is a reduction in the mobility of ions, leading to a corresponding decline in electrical conductivity [41].

Figure 6 shows vibration of electrical conductivity with concentration of nanoparticles. The electrical conductivity demonstrates an upward trend with increased concentration of ZrO_2–CuO nanoparticles. The rise in electric charge can be attributed to the creation of saturated nanoparticles [42, 43]. Table shows values of ε', ε'' and $\sigma_{A.C.}$ for PVA–ZrO_2–CuO nanocomposites at 100 Hz.

4. CONCLUSION

The current study involves the fabrication of nanostructured films consisting of a composite material composed of polyvinyl alcohol

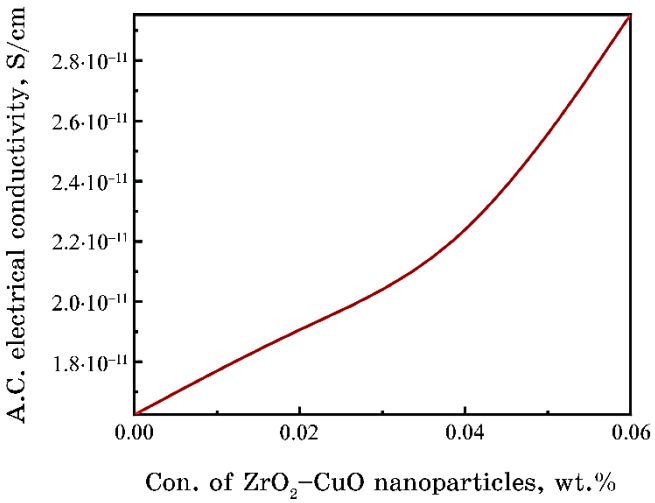


Fig. 6. Difference of electrical conductivity for PVA–ZrO_2–CuO NCs with of ZrO_2–CuO NPs' contents.

TABLE. Values of ε′, ε″ and $\sigma_{A.C.}$ for PVA–ZrO_2–CuO NCs at 100 Hz.

Contents of ZrO_2–CuO nanoparticles, wt.%	ε′	ε″	$\sigma_{A.C.}$, S/cm
0	0.79	0.29	$1.62 \cdot 10^{-11}$
2	0.86	0.34	$1.92 \cdot 10^{-11}$
4	0.93	0.38	$2.14 \cdot 10^{-11}$
6	1.04	0.53	$2.95 \cdot 10^{-11}$

(PVA), zirconium dioxide (ZrO_2), and copper oxide (CuO). These films were fabricated using the solution casting technique. The investigation focused on the electrical characteristics of nanostructures composed of PVA–ZrO_2–CuO. The investigation of the dielectric characteristics of nanocomposites consisting of PVA–ZrO_2–CuO revealed that the inclusion of ZrO_2–CuO nanoparticles led to an increase in the dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity of the pristine PVA material. This enhancement was directly proportional to the concentration of ZrO_2–CuO nanoparticles in the nanocomposites.

Moreover, there was an increase in the dielectric constant from 0.79 to 1.04, as well as an increase in the dielectric loss from 0.29 to 0.53. As the electrical signal frequency escalates, a concomitant reduction in the dielectric constant and dielectric loss is observed, whilst the alternating current (A.C.) electrical conductivity exhibits an augmentation. The dielectric properties of the PVA–ZrO_2–CuO nanostructures demonstrate potential for utilization in various flex-

ible-nanoelectronics applications due to their cost-effectiveness, high energy-storage capacity, and minimal energy dissipation.

REFERENCES

1. Shuirong Li, Maoshuai Li, Chengxi Zhang, Shengping Wang, and Xinbin Ma, and Jinlong Gong, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, No. 3: 2940 (2012); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.009
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. Dorranian, *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
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
10. Shawna Nations, Monique Long, Mike Wages, Jonathan D. Maul, Christopher W. Theodorakis, and George P. Cobb Show, *Chemosphere*, **135**: 166 (2015); https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.078
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
14. Madalina Elena Grigore, Elena Ramona Biscu, Alina Maria Holban, Monica Cartelle Gestal, and Alexandru Mihai Grumezescu, *Pharmaceuticals*, **9**, No. 4: 75 (2016); https://doi.org/10.3390/ph9040075
15. M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, *Int'l 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. Shruti Nambiar and John T. W. 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, *J. 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. Hyeon Jeong Park, Arash Badakhsh, Ik Tae Im, Min-Soo Kim, and Chan Woo 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. Araa Hassan Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973:** 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. B. H. Rabee and I. Oreibi, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 4: 538 (2018); https://doi.org/10.11591/eei.v7i4.924
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. 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
31. Morget Martin, Neena Prasad, Muthu Mariappan Sivalingam, D. Sastikumar, and Balasubramanian Karthikeyan, *Journal of Material Science: Material in Electronics*, **29**: 365 (2018); doi: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. R. Dalven and R. Gill, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 2: 753 (1967); doi:10.1063/1.1709406
34. H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, and Siddaramaiah, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188
35. R. S. Abdul Hamza, M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3
36. Anjana Goswami, A. K. Bajpai, Jaya Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**: 781 (2018); https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2
37. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/matersci.2023015
38. 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
39. 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
40. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40
41. Y. T. Prabhu, K. Venkateswara Rao, B. Siva Kumari, Vemula Sesha Sai Kumar, and Tambur Pavani, *International Nano Letters*, **5**: 85 (2015); https://doi.org/10.1007/s40089-015-0141-z
42. 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
43. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 903–913
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.903

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.84.Lf, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np

Enhancement of Structural and Dielectric Properties of PVA–$BaTiO_3$–CuO Nanostructures for Electronic and Electrical Applications

Majeed Ali Habeeb[1], Araa Hassan Hadi[2], and Dhay Ali Sabur[1]

[1]*College of Education for Pure Sciences,*
Department of Physics,
University of Babylon,
Hillah, Iraq
[2]*College of Biotechnology,*
University AL-Qasim Green University,
AL-Qasim, Iraq

In this work, we study the effect of the barium titanate oxide and copper oxide nanoparticles (NPs) on polyvinyl alcohol (PVA) with different weight percentages (0, 2, 4, 6 wt.%). The solution casting technique is used to make the samples. Images taken with an optical microscopy reveal that the distribution of NPs in the mixture is homogeneous, and $BaTiO_3$–CuO NPs exist in a continuous network within the, polymer at the concentration of 6 wt.%. FTIR spectra, display a variation in bonds' positions and intensity. This indicates the non-chemical interaction between the polymer and $BaTiO_3$–CuO NPs. The experimental results show, when the concentration of $BaTiO_3$–CuO NPs within the samples rises, their dielectric constant and dielectric loss are increased, while they are decreased by increasing of frequency. A.C. electrical conductivity is increased with increasing of frequency and concentration of $BaTiO_3$–CuO NPs. Finally, the results show that the PVA–$BaTiO_3$–CuO nanostructures may be useful in a variety of nanoelectronics devices.

У даній роботі досліджено вплив наночастинок (НЧ) оксиду титанату Барію та оксиду Купруму на полівініловий спирт (ПВС) із їхніми різними масовими частками (0, 2, 4, 6 мас.%). Для виготовлення зразків використовувалася техніка лиття з розчину. Зображення, одержані за допомогою оптичної мікроскопії, показують, що розподіл НЧ у суміші був однорідним, а НЧ $BaTiO_3$–CuO у концентрації 6 мас.% розташовуються у неперервній сітці всередині полімеру. Спектри інфрачервоної спектроскопії на основі Фур'є-перетвору відображають зміну положення та інтенсивности зв'язків. Це свідчить про нехемічну взаємодію між полімером і НЧ $BaTiO_3$–CuO. Експериментальні результати показують,

що зі збільшенням концентрації НЧ $BaTiO_3$–CuO у зразках збільшуються їхні діелектрична проникність і діелектричні втрати, та вони зменшуються зі збільшенням частоти. Електропровідність змінного струму зростає із збільшенням частоти та концентрації НЧ $BaTiO_3$–CuO. Нарешті, результати показують, що наноструктури ПВС–$BaTiO_3$–CuO можуть бути корисними в різних пристроях наноелектроніки.

Key words: nanocomposites, barium titanate oxide, copper oxide, FTIR, dielectric properties.

Ключові слова: нанокомпозити, оксид титанату Барію, оксид Купруму, інфрачервона спектроскопія на основі Фур'є-перетвору, діелектричні властивості.

(Received 15 October, 2023)

1. INTRODUCTION

The use of nanocomposites (NCs) has become more popular lately. Ingenious synthetic methods are now being used to bring the anon structures under control. Nanocomposites materials have unique properties that are influenced by both their parent materials' and the nanocomposites' morphology and interfacial features. Unlike atoms, molecules, or bulk matter, anon materials have distinct physical properties [1, 2], and added chemically features of a biological nature. It is feasible to alter the melting point, magnetic characteristics, charge capacity, and even colour of materials without altering their chemical compositions by forming nanoparticles (NPs) and, then, applying them to the materials [3, 4].

Nanotechnology typically involves the creation of materials or devices with dimensions between 1 and 100 nm in at least one dimension. Both the top-down and bottom-up approaches to nanotechnology are used with the former involving the modification of existing large structures to the minor design (such as photonic applications in nanoelectronics and nanoengineering) and the latter more closely resembling biology [5, 6].

Research in nanotechnology is massive because of it will be important to society in the 21st century. It is possible that brand-new software may soon be accessible. Nanotechnology has many potential uses because applications with nanoscale structural characteristics have physical, chemical, and biological properties that are quite different from their macroscopic counterparts [7, 8].

Polyvinyl alcohol (PVA) was one of the first commercially available polymers and finds widespread usages today in a variety of semi-conductor-related applications. PVA dissolves rapidly and completely in water. Hydroxyl groups are common in organic com-

pounds [9]. Many different types of nanoparticles find the PVA to be an ideal host media. Motivating this effort is the hope of fabricating ultra-transparent films with superior optical properties. Flexibility is exceptional, and dielectric strength is very strong, thus, they have gained a lot of attention due to their excellent dielectric qualities. Nanocomposite films of polymer and ceramic, to wit, gains have been made in transducers, interest due to the widespread usage of the ferroelectric ceramic powder barium titanate ($BaTiO_3$) [10, 11]. Copper oxide is a very significant metal oxide. Superconductivity at high temperatures, electronic correlations, and non-toxicity are just a few of the impressive physical features of CuO, the simplest member of the family of copper compounds. The very tiny band gap in its crystal structure gives it intriguing photovoltaic and photoconductive capabilities [12, 13].

2. EXPERIMENTAL WORK

The casting process was used to create the (polyvinyl alcohol, barium titanate oxide and copper oxide) nanocomposites. They were made by dissolving 1 g of PVA in 40 millilitres of distilled water at 70 degree Celsius by using a magnetic stirrer for 45 minute. The $BaTiO_3$–CuO nanoparticles add to the polymer with different concentrations (0, 2, 4, and 6 wt.%). Container for the solution was a Petri dish drying takes three days at room temperature. The samples were examined using a Nikon-73346 optical microscope, a kind popularized by the Olympus brand, with a magnification capability of (×10) and a camera for microscopic photography. Fourier transform infrared spectroscopy (Bruker, German origin, type vertex-70) is used to investigate PVA–$BaTiO_3$–CuO NCs in the wave number range 1000–4000 cm^{-1}. In the frequency range from 100 Hz to 5 MHz, the dielectric properties of PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites were measured using an LCR Meter.

To get the dielectric constant (ε'), we use equation [14, 15]

$$\varepsilon' = C_p/C_0, \tag{1}$$

where C_p signifies capacitance; C_0 is a vacuum capacitor.

Dielectric loss (ε'') is given by [24]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is displacement.

The A.C. electrical conductivity is computed as follows [16, 17]:

$$\sigma_{\text{A.C.}} = \omega\varepsilon_0\varepsilon'', \tag{3}$$

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the optical microscopy images of PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposite samples at different concentrations with ×10 magnification. Images (*a*, *b*, *c*, and *d*) demonstrate, however, that there is noticeable variation among the specimens: when the barium titanate oxide and copper oxide nanoparticles' concentration reaches 3 wt.% for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites, the nanoparticles arrange themselves in a continuous network. This path network spans the nanocomposites and allows electric current to flow between them [20, 21].

The atomic or ionic interactions in PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites have been studied using Fourier transform infrared spec-

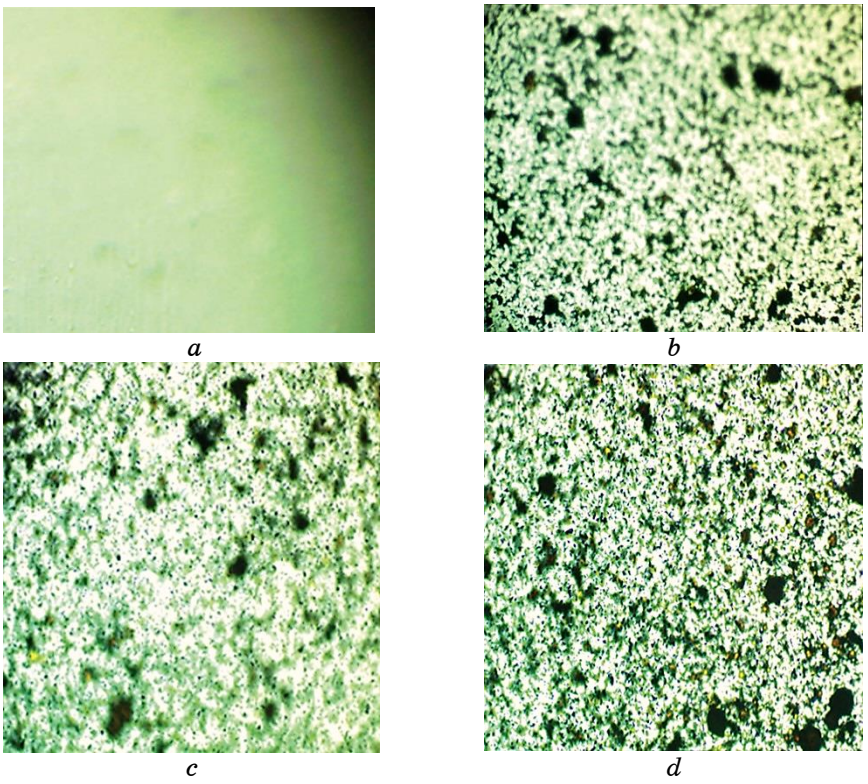


Fig. 1. The photomicrographs (×10) for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites: (*a*) for PVA; (*b*) for 2 wt.% of $BaTiO_3$–CuO; (*c*) for 4 wt.% of $BaTiO_3$–CuO; (*d*) for 6 wt.% of $BaTiO_3$–CuO.

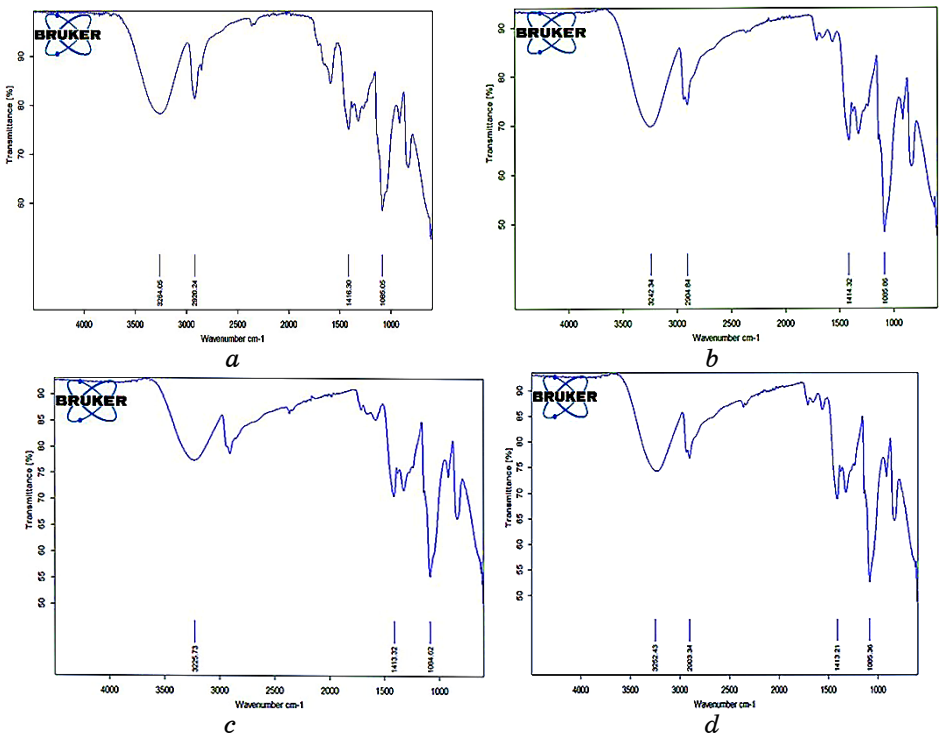


Fig. 2. FTIR spectra for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites: (*a*) for PVA; (*b*) for 2 wt.% of $BaTiO_3$–CuO; (*c*) for 4 wt.% of $BaTiO_3$–CuO; (*d*) for 6 wt.% of $BaTiO_3$–CuO.

troscopy (FTIR) (see Fig. 2). Their state may change as a result of these interactions.

The frequencies, at which the nanocomposites vibrate, are referred to the FTIR. Figures 2, *a*, *b*, *c*, *d* show the transmission spectra of films made of PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites with varying concentrations of $BaTiO_3$–CuO nanoparticles at ambient temperature, namely, between 400 and 4000 cm^{-1}. The stretching vibration of a hydroxyl group (OH) may be seen in the FTIR spectrum of PVA films; this may be because of the intermolecular kind of hydrogen bonding between the polymer and nanoparticles [22, 23]. At roughly 2930 cm^{-1}, you will find the band that corresponds to CH_2, an asymmetric stretching vibration. The C=O, C=C stretching modes are responsible for the 1710 cm^{-1} and 1652 cm^{-1} peaks. The wagging (CH) family has been identified as the source of the absorption peak at 1240 cm^{-1}. The PVA backbone contains carbonyl groups, which undergo C–O stretching at about 1105 cm^{-1}. Out-of-plane ring C–H bending is responsible for the in-band absorption at

962 cm^{-1}, meanwhile, pyrrolidone C=O group is represented by a band at 1698 cm^{-1} [24, 25]. FTIR spectra of interacting structures show that the vibrational band at 1698 cm^{-1} corresponds to the C=O stretching.

Barium titanate ($BaTiO_3$) is a ferroelectric ceramic powder with excellent dielectric properties, making it an attractive candidate for use as a piezoelectric transducer based on polymer nanocomposite films [26, 27].

Figure 3 demonstrates connection between dielectric constant and concentration of $BaTiO_3$–CuO nanoparticles at 100 Hz. This figure indicates that the dielectric constant increases, when weight percentages of barium titanate oxide and copper oxide rise.

This is well shown in the microscopic photos taken for samples of PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites at different concentrations. At a

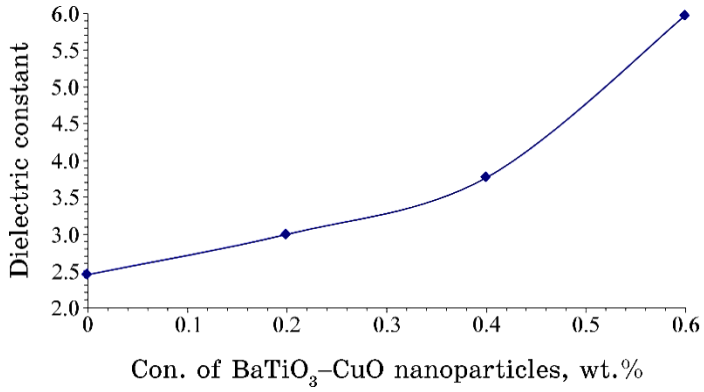


Fig. 3. Variation of the dielectric constant with concentration of $BaTiO_3$–CuO nanoparticles.

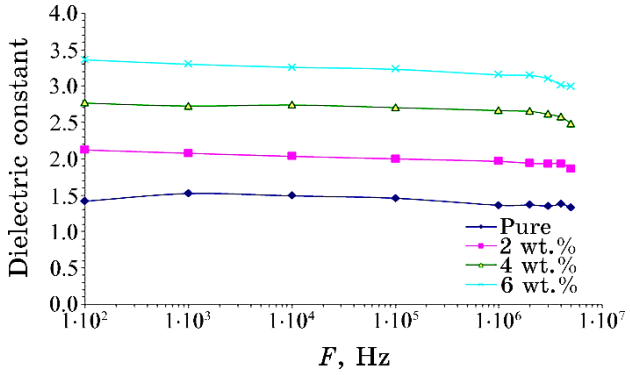


Fig. 4. Variation of the dielectric constant with frequency for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites.

low concentration of 2 wt.%, the barium titanate oxide and copper oxide nanoparticles form a clusters or aggregates; hence, the dielectric constant is low [28, 29]. On the other hand, at high concentrations 6 wt.%, barium titanate oxide and copper oxide nanoparticles form a continuous network within the nanocomposites, so, the dielectric constant rises in proportion to the volumetric rate of the barium titanate oxide and copper oxide nanoparticles [30, 31].

Figure 4 indicates a frequency-dependent change in the dielectric constant of PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites. It is clear from the graph that, when the frequency is increased, the proportion of total polarization is contributed by the space charge decreasing, and hence, the dielectric constant values fall [32, 33].

As the frequency of the applied electric field rises, the contribution of the space charge polarization to the overall dielectric constant decreases across the board for the PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites. For the simple reason that ions are heavier than electrons, its polarization responds only minimally to changes in field frequency, whereas the other forms of polarization don't show up until later on. The electrons respond to the oscillations of the field even at too high pitch. At higher frequencies, only electronic polarization is detectable because of the small mass of electrons [34, 35].

Figure 5 presents the frequency dependence of the dielectric loss for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites. Levels of dielectric loss are high at low applied frequency, but they drop down dramatically at higher frequencies. The drop was due to increase the space charge polarization contribution [36, 37].

Figure 6 demonstrates the impact of nanoparticles' concentration

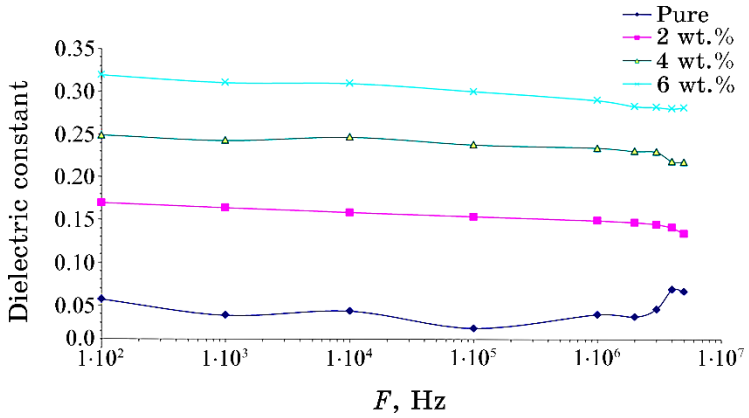


Fig. 5. The dielectric loss *versus* frequency for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites.

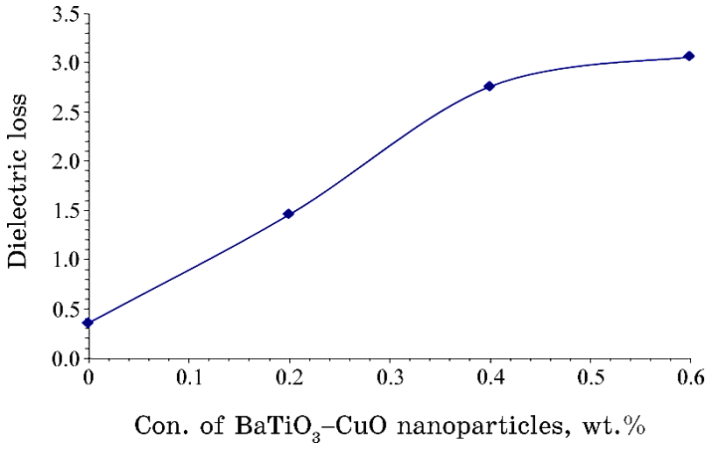


Fig. 6. Variation of dielectric loss with a concentration of nanoparticles for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites.

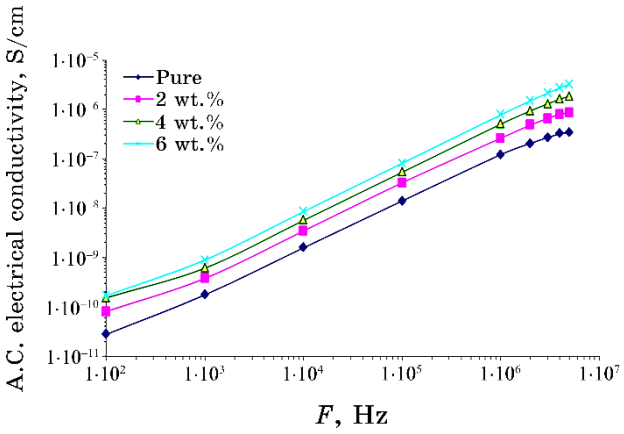


Fig. 7. Variation of A.C. electrical conductivity with frequency for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites.

on the dielectric loss of PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites at 100 Hz. This figure shows that the dielectric loss rises with increasing of $BaTiO_3$–CuO nanoparticles. This is due to increase of the charge carriers caused by increase of nanoparticles' concentration [38, 39].

Figure 7 shows that PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites have a frequency-dependent A.C. conductivity. The observed rise in A.C. current is a result of low-frequency space charge polarization and charge carrier hopping conductivity with increasing frequency (see Fig. 7) because of charge carrier hopping and electrical polarization; high-frequency gains in conductivity are limited [40].

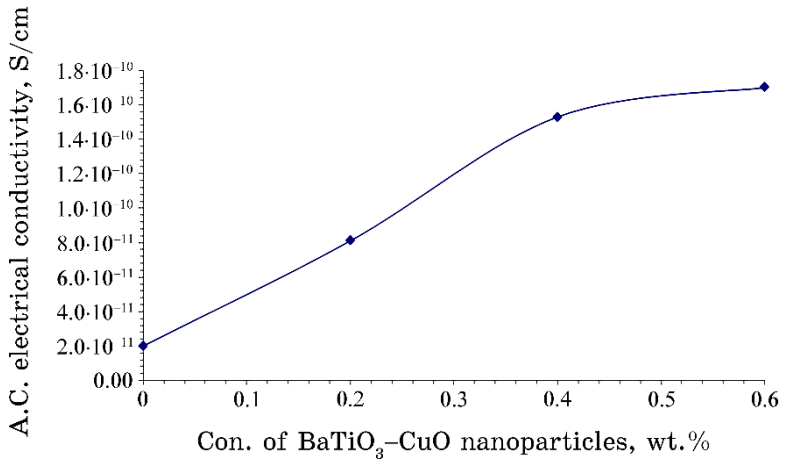


Fig. 8. Variation of the A.C. electrical conductivity with different concentrations of nanoparticles for PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites.

Figure 8 shows the relationship between A.C. electrical conductivity and $BaTiO_3$–CuO nanoparticles at 100 Hz. In this figure, we can see that the A.C. electrical conductivity increases as the nanoparticles' concentration rises. This improvement is due to the influence of space charges [41].

4. CONCLUSIONS

In this work, the fabrication of PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites has been investigated as promising materials to employ in various electronics nanodevices like sensors, electronic gates, and transistors.

Optical microscopy analysis of the nanocomposites' morphology confirmed that the polyvinyl alcohol is very malleable, as seen by the films' refined appearance and silky texture, uniform topography, and that the additive concentrations of $BaTiO_3$ and CuO NPs are uniformly dispersed across the films' upper surfaces.

The FTIR analysis showed that the $BaTiO_3$ and CuO NPs in the additive mixture had a physical effect on the polymer matrix.

The dielectric constant and dielectric loss increase with increasing of content of $BaTiO_3$–CuO nanoparticles, while they decrease with frequency. A.C. electrical conductivity increases with increasing of frequency and concentration of $BaTiO_3$–CuO nanoparticles.

As a result of these properties, the PVA–$BaTiO_3$–CuO nanocomposites have the potential to be a high-quality electronic material for the use in electrical applications.

REFERENCES

1. C. C. Okpala, *Int. J. Eng. Res. Dev.*, **8**, No. 11: 17 (2013); http://www.ijerd.com/paper/vol8-issue11/C08111723.pdf
2. 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
3. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Mater.*, **5**, No. 1: 33 (2007); https://doi.org/10.1080/15394450701405291
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); doi: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. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Nan Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010); https://www.chalcogen.ro/167_Tintu.pdf
8. 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
9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
10. Shawna Nations, Monique Long, Mike Wages, Jonathan D. Maul, Christopher W. Theodorakis, and George P. Cobb, *Chemosphere*, **135**: 166 (2015); https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.078
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
14. Madalina Elena Grigore, Elena Ramona Biscu, Alina Maria Holban, Monica Cartelle Gestal, and Alexandru Mihai Grumezescu, *Pharmaceuticals*, **9**, No. 4: 75 (2016); https://doi.org/10.3390/ph9040075
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. Shruti Nambiar and John T. W. 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. Hyeon Jeong Park, Arash Badakhsh, Ik Tae Im, Min-Soo Kim, and Chan Woo 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. Araa Hassan Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**: 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. B. H. Rabee and I. Oreibi, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 4: 538 (2018); https://doi.org/10.11591/eei.v7i4.924
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. 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
31. Morget Martin, Neena Prasad, Muthu Mariappan Sivalingam, D. Sastikumar, and Balasubramanian Karthikeyan, *Journal of Material Science: Material in Electronics*, **29**: 365 (2018); doi: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. H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, and Siddaramaiah, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188
34. Anjana Goswami, A. K. Bajpai, Jaya Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**: 781 (2018); https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2
35. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/matersci.2023015
36. 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
37. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023): doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15
38. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40
39. Nhiem Tran, Aparna Mir, Dhriti Mallik, Arvind Sinha, Suprabha Nayar, and Thomas J Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010); https://doi.org/10.2147/IJN.S9220
40. 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
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

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 915–928
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.915

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.De, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.16.Be, 81.70.Pg, 82.35.Np

Вплив вмісту нано-SiO_2 на оптичні властивості, демпфування та термостабільність поліуретанових композитів

Л. О. Воронцова, Н. В. Бабкіна, О. І. Антоненко, Л. Ф. Косянчук, О. О. Бровко

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

З метою створення нанокомпозита зі збалансованим поєднанням в ньому функціональних характеристик, таких як прозорість, діяпазон ефективного УФ-екранування, демпфування та термостабільність, проведено дослідження з виявлення оптимального складу поліуретанового (ПУ) композита на основі ПУ-матриці з поліетеру й ароматичного діізоціанату із вмістом 1, 3, 5 та 7 мас.% нано-SiO_2. Для одержання ПУ-нанокомпозита використовували метод формування *in situ*. Метод спектрофотометрії показав, що ПУ-нанокомпозити, як і ПУ-матриця, демонструють достатньо високий ($\cong$ 90%) коефіцієнт пропускання в діяпазоні видимих довжин хвиль. Разом з тим, ПУ-матриця характеризується ефективним блокуванням УФ-випромінення довжиною хвилі до $\cong$ 290 нм, а для наповнених ПУ-композитів спостерігається батохромний зсув (до $\cong$ 315 нм) спектрів пропускання. Методом термоґравіметричної аналізи виявлено, що введення нанорозмірного SiO_2 в ПУ-матрицю підвищує термостабільність композита: за його вмісту у 5–7 мас.% область температур експлуатації такого матеріялу зростає майже на 30°C. Методом динамічної механічної аналізи показано високу ефективність досліджених ПУ-композитів як демпферних матеріялів. ПУ-композит із вмістом 7 мас.% нано-SiO_2 виявляє 1,5-разове зростання модуля пружности й ефективне демпфування в діяпазоні температур від –6°C до 47°C. Зроблено висновок, що оптимальним вмістом нано-SiO_2 є 7 мас.% та є таким, що забезпечує збалансоване поєднання таких властивостей, як прозорість, УФ-захист, термостабільність, пружність та ефективне демпфування для ПУ-композита.

Polyurethane (PU) matrices based on polyester and aromatic diisocyanate with a content of 1, 3, 5, 7 wt.% nano-SiO_2 were formed by the *in situ* method and investigated to determine the optimal composition of PU nanocomposite with a balanced combination of such functional characteristics as transparency, UV protection, damping, and thermal stability. The

spectrophotometry method showed that the initial PU matrix and formed PU nanocomposites demonstrate a high (≅ 90%) transmittance in the range of visible wavelengths. At the same time, the PU matrix is characterized by effective blocking of UV radiation with a wavelength of up to ≅ 290 nm, but a bathochromic shift (up to ≅ 315 nm) of the transmission spectra is observed for filled PUs. According to thermogravimetric analysis, the thermal stability of PU composites increases, when nanosize SiO_2 is introduced into the matrix. The operating temperature range for this composite is increased by almost 30°C, when the filler content is of 5–7 wt.%. The high damping efficiency of the investigated PUs is shown by the method of dynamic mechanical analysis. PU composite with a content of 7 wt.% nano-SiO_2 has a 1.5-fold increase in storage modulus and effective damping temperature range from –6°C to 47°C. As concluded, the optimal content of nano-SiO_2 is of 7 wt.% to provide a balanced combination of such properties as transparency, UV protection, thermal stability, elasticity, and effective damping for PU composite.

Ключові слова: поліуретан, нанокомпозит, прозорість, ультрафіолетовий захист, демпфування, термостабільність.

Key words*:* polyurethane, nanocomposite, transparency, ultraviolet protection, damping, thermal stability.

(Отримано 6 грудня 2023 р.)

1. ВСТУП

Розвиток сучасних технологій вимагає створення нових полімерних матеріялів, що поєднують в собі кілька різних функціональних властивостей [1]. Основою для таких матеріялів можуть бути поліуретани (ПУ) [2]. Відомо, що ПУ є універсальними полімерними матеріялами з широким спектром хемічних і фізичних властивостей, які можуть бути адаптовані до різних вимог сучасних технологій і використовуватися як покриття, клеї, герметики, волокна, піни тощо [3].

Широке застосування ПУ в промисловому секторі пояснюється легкістю синтези, що може бути виконана у м'яких умовах; і велика увага приділяється створенню нових ПУ та вивченню їхніх властивостей [4, 5]. Завдяки своїй різноманітності та унікальності ПУ найчастіше використовують як матриці для композиційних матеріялів, функціональні властивості яких значною мірою визначаються типом і природою наповнювача. Включення, наприклад, наночастинок у ПУ є перспективним підходом для розширення їхніх функціональних властивостей [6, 7]. Поліуретанові нанокомпозити характеризуються не тільки значним поліпшенням механічних властивостей, термостабільности та водонепроникности, а й забезпечують деякі особливі властивості наноча-

теріалів, такі як електропровідність, теплоізоляція, стійкість до стирання, ультрафіолетове (УФ) екранування тощо [7–12].

Як нанонаповнювачі для органо-неорганічних полімерів завдяки своїй нетоксичності, біосумісності, термічній стійкості, високій твердості та економічній доцільності, привертають увагу наночастинки SiO_2 [13], і тому вони використовуються в покриттях, клеях, пластмасах і гумах. Разом з поліпшеними термічними та механічними властивостями, наповненим нанорозмірним SiO_2 полімерним композитам властива оптична прозорість, специфічна електрична стійкість, стійкість до атмосферних впливів і стирання [14, 15]. Нанокомпозити на основі ПУ та нанокремнезему вважаються сучасними матеріялами з широким потенціялом застосування як вогнезахисні, корозійностійкі та теплоізоляційні покриття, мембрани, покриття для риштувань тощо [16–18].

Відомо, що завдяки особливостям хемічної будови ПУ мають ефективні демпферні властивості [19–22] та використовуються в механічних конструкціях для пониження або повного гасіння шкідливих вібрацій, а наповнення ПУ нанорозмірним SiO_2 збільшує їхню термостійкість [23, 24]. Зважаючи також на значний науковий і практичний інтерес у створенні полімерних матеріялів з ефективним блокуванням УФ-випромінення та прозорих в діяпазоні довжин хвиль видимого світла [25], розширенням сфери застосування нанокомпозитних ПУ може стати розробка покриттів спеціяльного призначення зі збалансованим поєднанням таких функціональних властивостей як демпферна здатність, термостійкість, висока прозорість й ефективне УФ-екранування.

Відомо, що УФ-випромінення умовно класифікується на 3 смуги в порядку збільшення енергії: УФ-А (320–400 нм), УФ-В (280–320 нм) та УФ-С (100–280 нм) [26]. Наразі є роботи, в яких повідомляється, що ПУ/SiO_2-нанокомпозити характеризуються високою прозорістю й УФ-екрануванням певного діяпазону. Зокрема, авторами [27] показано, що ПУ-покриття, наповнені наночастинками гідрофобного кремнезему від 1 до 5 мас.%, зберігають прозорість, та зі збільшенням вмісту нано-SiO_2 збільшилась інтенсивність УФ-поглинання між 270 і 370 нм. Автори [28] досліджували використання нанокомпозитів ПУ/SiO_2 для захисного покриття поліетиленової (ПЕ) плівки. Після 500 год. УФ-опромінювання ПЕ-плівки з покриттям ПУ/SiO_2 не виявлено істотної зміни пропускання у видимому діяпазоні. Було встановлено, що захисне ПУ-покриття товщиною у 4 мкм із вмістом 6 мас.% нано-SiO_2 ефективно блокує УФ-випромінення, внаслідок чого уповільнюється фотодеґрадація ПЕ-плівки після 200-годинного випробування щодо атмосферного впливу. Авторами роботи [29] одержано ПУ-композити, наповнені нанорозмірним SiO_2, які були прозорими за всіх концентрацій наповнювача (до

50%) і показали ефективне поглинання УФ-випромінення до 320 нм. Встановлено, що нанокремнеземні добавки значно поліпшують стійкість до подряпин і стирання ПУ-покриття на акриловій основі без втрати його прозорости [30]. В роботі [31] показано, що введення нанокремнезему в ПУ-покриття, разом із поліпшенням показників макро- та мікротвердости, стійкости до стирання та подряпин, привело до зростання УФ-поглинання в діяпазоні довжин хвиль 290–400 нм зі збільшенням вмісту нано-SiO_2.

Проте під час формування нанокомпозитного ПУ наночастинки кремнезему завдяки значній питомій поверхні та наявності гідроксильних груп мають тенденцію до аґреґації й утворення аґломератів для зменшення поверхневої енергії [32]. На сьогодні одним із ефективних способів забезпечення однорідного розподілу нанорозмірного SiO_2 в матриці ПУ є його дисперґування в реакційній суміші за ретельного перемішування та формування нанокомпозиту методом *in situ* під час перебігу реакції поліприєднання або поліконденсації [33].

З метою визначення збалансованого поєднання в композиційному матеріялі таких функціональних характеристик як прозорість, УФ-екранування, термостабільність, пружність і демпфування методом *in situ* було одержано поліуретанові нанокомпозити з різною кількістю нано-SiO_2 і досліджено їхні оптичні, термічні та в'язкопружні властивості.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріяли й об'єкти дослідження

Для синтези ПУ були використані наступні реаґенти:
— олігооксипропіленгліколь (ПОПГ) молекулярної маси (ММ) 1000 (Rakita, Польща), який сушили вакуумуванням за температури у 70–80°C та $P = 5$–6 мм рт. ст. упродовж 5–6 год. і зберігали в атмосфері сухого азоту;
— 2,4-толуїлендіізоціанат (ТДІ) (81,4%, Merck), який використовували без додаткової очистки;
— триметилолпропан (ТМП) (99,9%, Merck), який сушили під вакуумом $P = 5$–6 мм рт. ст. за температури у 48°C упродовж 60 год.;
— гідрофільний пірогенний оксид кремнію марки «аеросил А-300» (нано-SiO_2) з розміром частинок у 5–20 нм, питомою поверхнею у 300 ± 30 м^2/г, який попередньо прожарювали за температури у 700°C упродовж 5 год.

Об'єктами дослідження були зразки плівок зшитого ПУ — вихідний (матриця) та композити, наповнені 1, 3, 5, 7 мас.% нано-SiO_2. Одержання зразків з більшою кількістю нанонаповнювача

було ускладнене через значне зростання в'язкости вихідної реакційної суміші із введенням нано-SiO_2.

Синтезу вихідного ПУ проводили двостадійним способом через стадію форполімеру — макродіізоціанату (МДІ), який одержували змішуванням олігомерного діола ПОПГ ММ 1000 і ТДІ у мольному співвідношенні 1:2. Надалі в МДІ вводили еквімольну кількість зшивача ТМП, перемішували, вакуумували реакційну суміш для видалення пухирців повітря. Тверднення проводили за температури у 60°C упродовж 6–8 годин. Товщина одержаних зразків складала 1 і 2 мм.

Наповнені ПУ-композиції одержували методом *in situ* шляхом введення порціями у вихідну поліуретанову суміш відповідної кількости нано-SiO_2 з подальшим ретельним перемішуванням і вакуумуванням. Тверднення зразків проводили подібно вихідним ПУ за температури у 60°C упродовж 6–8 годин. Товщина одержаних плівок складала 1 і 2 мм.

2.2. Методи дослідження

Прозорість композитних ПУ-плівок якісно оцінювали за зображеннями на світлинах, одержаних фотокамерою Sony Alpha A7 III з використанням об'єктиву Tamron AF 28–75 mm f/2.8 Di III RXD.

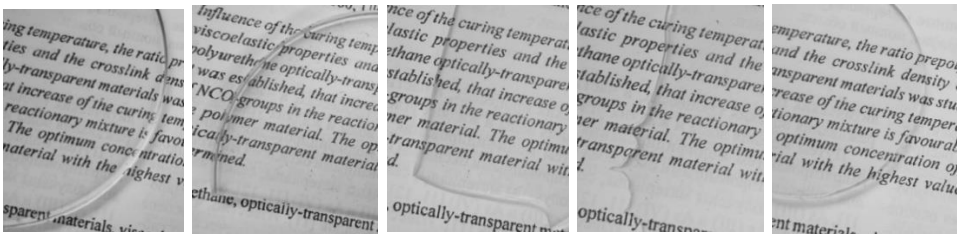
Методом спектрофотометрії досліджували оптичні властивості синтезованих поліуретанів. Спектри пропускання знімали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2401PC з приставкою ISR-240A в діяпазоні частот від 800 до 200 нм з товщиною щілини у 5 нм. Як білий стандарт, використовували $BaSO_4$, запресований вручну.

Термостабільність вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів досліджували методом термоґравіметричної аналізи (ТҐА) на приладі Q50 (TA Instruments, США) в температурному інтервалі від 20 до 700°C за швидкости нагрівання у 20°C/хв. в атмосфері повітря.

В'язкопружні властивості вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів досліджували методом динамічної механічної аналізи (ДМА) з використанням приладу DMA Q800 (TA Instruments, США). Міряння танґенса механічних втрат (tanδ) і динамічного модуля пружности (E') проводили в режимі вигину за частоти вимушених синусоїдальних коливань у 10 Гц в діяпазоні температур від –70°C до 120°C зі швидкістю нагрівання у 3 град/хв. Розміри досліджуваних зразків становили 40×7×2 мм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані зразки як вихідного, так і нанокомпозитного ПУ де-



а *б* *в* *г* *д*

Рис. 1. Зображення зразків плівок вихідної ПУ-матриці та ПУ-композитів з різним вмістом нано-SiO_2: *а* — 0 мас.%; *б* — 1 мас.%; *в* — 3 мас.%; *г* – 5 мас.%; *д* — 7 мас.%.[1]

монструють високу прозорість, незалежно від вмісту нано-SiO_2, про що засвідчують світлини плівок, розміщених на одному фоні (рис. 1).

Метод спектрофотометрії показав (рис. 2), що ПУ-матриця демонструє як достатньо високий (≅ 90%) коефіцієнт пропускання (*T*) в діяпазоні видимих довжин хвиль, так і блокування УФ-випромінення до ≅ 290 нм. Для наповнених ПУ спостерігається батохромний зсув (до ≅ 315 нм) спектрів пропускання, без втрати пропускання у видимому діяпазоні.

Таким чином, одержані ПУ-нанокомпозити характеризуються високою прозорістю у видимій області й ефективним блокуванням УФ-випромінення до ≅ 315 нм (УФ-В). Відомо [34], що, як правило, полімерна композитна плівка є оптично прозорою, коли неорганічні включення мають розміри, значно менші, ніж 200

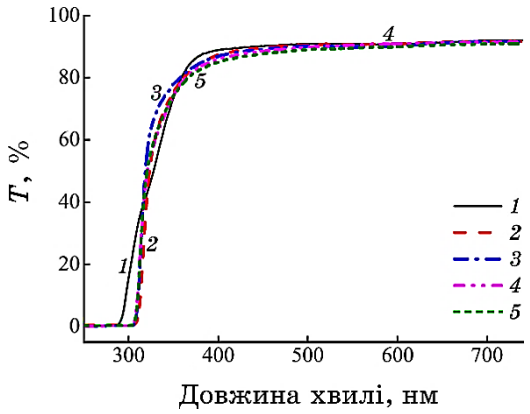


Рис. 2. Спектри пропускання вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів: *1* — 0 мас.%; *2* — 1 мас.%; *3* — 3 мас.%; *4* — 5 мас.%; *5* — 7 мас.% нано-SiO_2.[2]

нм. Спираючись на результати робіт [35, 36], прозорість одержаних методом *in situ* ПУ-композитів можна пояснити значним диспергуванням і відносно рівномірним розподілом наночастинок SiO_2 в полімерній матриці. Метод *in situ* включав етапи диспергування нано-SiO_2 в реакційну суміш ПУ та формування нанокомпозитів під час перебігу реакції поліприєднання, що могло сприяти забезпеченню однорідности синтезованих структур і запобіганню значної аґломерації зі збільшенням вмісту наночастинок. В роботі [35] поліуретан/нанокремнійові композити на основі поліестеру були одержані шляхом полімеризації *in situ*. На основі аналізи спектрів, одержаних методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетвором, автори показали, що полімеризація *in situ* може спричинити деякі хемічні взаємодії між частинками нанокремнезему та ПУ-матрицею. Авторами [37] встановлено, що з використанням полімеризації *in situ* наночастинки SiO_2 можуть бути однорідно дисперґовані у поліуретан, незалежно від їхнього розміру, чому сприяє утворення водневих зв'язків між ОН-групами на поверхні нано-SiO_2 та в ланцюгу політетрагідрофуранґліколю. Також із збільшенням вмісту нанокремнезему збільшується поглинання в діяпазоні довжин хвиль від 200 до 400 нм, і зразки ПУ, в яких нанокремнезем є дисперґованим однорідно, можуть значно екранувати УФ-випромінення.

Термостійкість ПУ-композитів під час опромінення як сонячним світлом, так і світлом в УФ-діяпазоні є важливим показником для визначення гранично допустимих температур експлуатації таких матеріялів і галузей застосування. Стійкість до термоокиснювальної деструкції зразків вихідного та ПУ-нанокомпозитів наведено на рис. 3 у вигляді кривих інтеґральної втрати ваги (w, %) і диференційної втрати ваги (dw/dT, %). За результатами ТҐА визначено такі важливі експлуатаційні характеристики матеріялів як температура початку ($T_{\text{поч.}}$) та кінця термічного розкладання ($T_{\text{кін.}}$), температура максимальної швидкости втрати ваги ($T_{\max}$), втрата ваги за температур у 300 та 350°C, а також вміст фракції, яка не розкладається з нагріванням до 700°C, — коксового залишку (табл. 1).

З рисунку 3 та табл. 1 видно, що введення нано-SiO_2 в ПУ-матрицю підвищує $T_{\text{поч.}}$, $T_{\text{кін.}}$ і $T_{\max}$, що свідчить про зростання термостійкости матеріялу. Температура початку термоокиснювальної деструкції поступово зростає з підвищенням вмісту наповнювача, і, порівняно із зразком вихідної ПУ-матриці, розкладання зразка ПУ з 1 мас.% нано-SiO_2 починається за температури на 11°C вище, а зразка ПУ з 7 мас.% нано-SiO_2 — майже на 30°C вище.

На диференційних кривих (рис. 3, *б*) для всіх зразків в діяпазоні температур від 300°C до 380°C спостерігається область шви-

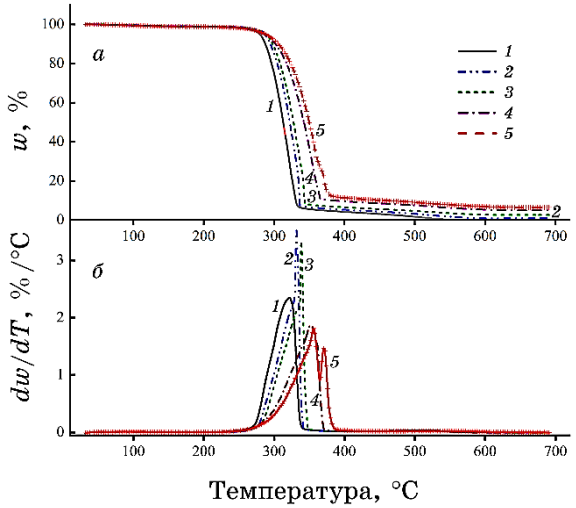


Рис. 3. Температурні залежності втрати ваги (*а*) та диференційної втрати ваги (*б*) для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів: *1* — 0 мас.%; *2* — 1 мас.%; *3* — 3 мас.%; *4* — 5 мас.%; *5* — 7 мас.% нано-SiO_2.[4]

дкої втрати ваги, що супроводжується інтенсивним тепловиділенням і є характерною стадією термічної деструкції гнучкого блоку в поліуретанах [24].

Для ПУ-нанокомпозитів ця область зсувається до більш високих температур зі збільшенням вмісту нано-SiO_2, і T_{max} зростає більше, ніж на 30°C (табл. 1). Для ПУ-композита з максимальним вмістом нано-SiO_2 (7 мас.%), на відміну від інших зразків, на диференційній кривій наявні два піки (рис. 3, *б*), які можна

ТАБЛИЦЯ 1. ТҐА дані для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів з різним вмістом нано-SiO_2.[3]

ПУ	Вміст нано-SiO_2, мас. %	$T_{поч.}$, °C	$T_{кін.}$, °C	T_{max} швидкости втрати ваги, °C	Втрата ваги, % за температур		Коксовий залишок, %
					300°C	350°C	
ПУ-1	–	277	338	320	25,21	94,37	0,08
ПУ-2	1	288	343	331	14,95	93,33	1,07
ПУ-3	3	293	347	339	11,66	92,03	2,80
ПУ-4	5	298	368	354	9,23	63,12	5,32
ПУ-5	7	306 364	364 381	356 372	7,95	50,21	6,85

трактувати як стадії розкладання гнучкого блоку за температури у 356°C та окремо за температури у 372°C розкладання межового шару, що утворюється на поверхні наночастинок SiO_2. Ймовірно, за вмісту 7 мас.% нано-SiO_2 вагова частка такого межового шару стає значною для ідентифікації на кривих ТҐА. З таблиці 1 видно, що зі збільшенням вмісту нано-SiO_2 в ПУ істотно понижується втрата ваги зразка за температур у 300 та 350°C. Коксовий залишок зразків відповідає вмісту наповнювача. Отже, ТҐА-дослідження показали, що введення нанорозмірного SiO_2 в ПУ-матрицю збільшує термостабільність композита, а за його вмісту у 5–7 мас.% область температур експлуатації такого матеріялу зростає майже на 30°C.

Відомо, що в'язкопружні властивості полімерів визначаються їхньою хемічною будовою та фізичною структурою, і тому набувають як фундаментального, так і практичного значення [38].

За положенням максимуму tanδ визначали температуру склування (T_c). Для всіх ПУ-зразків на температурній залежності tanδ спостерігається релаксаційний максимум, положення та висота якого змінюються залежно від вмісту наповнювача (рис. 4). Виявлено, що ПУ-нанокомпозити демонструють нижчі значення T_c, ніж вихідна ПУ-матриця, але зміни вмісту нано-SiO_2 та значень T_c відбуваються не симбатно (табл. 2). Менша кількість нано-SiO_2, а саме, 1 і 3 мас.%, понижує T_c на 5 і 6°C відповідно; однак зі збільшенням його вмісту до 5 і 7 мас.% T_c підвищується на 3–4°C.

Температурні залежності модуля пружности для всіх досліджених ПУ мають подібний вигляд (рис. 5), але значення E' за-

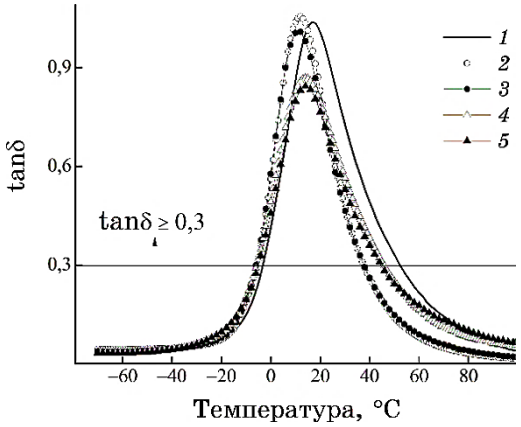


Рис. 4. Температурні залежності tanδ для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів: *1* — 0 мас.%; *2* — 1 мас.%; *3* — 3 мас.%; *4* — 5 мас.%; *5* — 7 мас.% нано-SiO_2.[5]

ТАБЛИЦЯ 2. ДМА-дані для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів з різним вмістом нано-SiO_2.[6]

ПУ	Вміст нано-SiO_2, мас. %	T_c, °C	$\tan\delta_{max}$	$E'_{T=25°C}$, МПа	$E'_{T=80°C}$, МПа	Діяпазон (ΔT) ефективного демпфування від T_1 до T_2, °C
ПУ-1	—	17	1,032	17,18	3,11	від –3 до 53 (56)
ПУ-2	1	12	1,049	10,25	5,95	від –6 до 38 (44)
ПУ-3	3	11	1,016	9,57	4,04	від –7 до 39 (46)
ПУ-4	5	15	0,868	17,36	3,69	від –6 до 48 (54)
ПУ-5	7	14	0,836	24,20	6,01	від –6 до 47 (53)

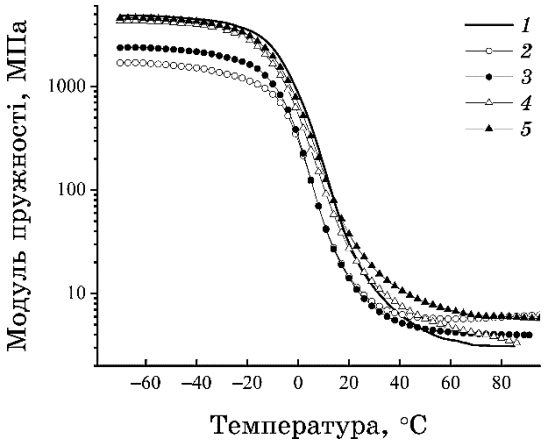


Рис. 5. Температурні залежності E' для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів: *1* — 0 мас. %; *2* — 1 мас.%; *3* — 3 мас.%; *4* — 5 мас.%; *5* — 7 мас.% нано-SiO_2.[7]

лежать від вмісту нано-SiO_2, і ця залежність теж не є лінійною. Показано, що з наповненням 1 і 3 мас.% нано-SiO_2 відбувається істотне пониження значень E' в області склоподібного стану та в області склування, а подальше зростання вмісту нано-SiO_2 до 5 і 7 мас.% збільшує модуль пружности матеріялу. В таблиці 2 наведено значення E' за $T = 25°C$, які явно демонструють відсутність симбатности між змінами вмісту наповнювача та E'.

Можна припустити, що наявність наповнювача чинить перешкоди до формування сітчастого ПУ і, як наслідок, утворюється більш дефектна та менш щільна структурна сітка, на що вказує

зменшення значень T_c та E' в області склоподібного стану для зразків із вмістом нано-SiO_2 у 1 і 3 мас.%. Але за концентрацій у 5 і 7 мас.% нано-SiO_2 в процесі формування композитів може додатково утворюватися структурна сітка з самих наночастинок [39], що приводить до зростання T_c й E'.

З таблиці 2 видно, що, порівняно з ненаповненою матрицею, значення E' для ПУ з вмістом 7 мас.% нано-SiO_2 більше майже в 1,5 рази за $T = 25$°C та майже в 2 рази — за $T = 80$°C, де матеріял вже перебуває у високоеластичному стані. Відомо, що E' в області високої еластичности корелює з показником густини сітки, і збільшення значення E' вказує на зростання кількости хемічних і/або фізичних вузлів зшивання [38].

В'язкопружні дослідження також використовують для визначення демпферних властивостей полімерів [38]. Демпферна ефективність матеріялу оцінюється як енергія, що розсіюється під час механічної вібрації, і визначається параметром механічних втрат. Зазвичай вважається, що полімерні матеріяли з механічними втратами на рівні показника 0,3 ($\tan\delta \geq 0{,}3$) є ефективними демпферами [22, 40]. За параметрами релаксаційного максимуму для досліджених ПУ визначено інтервал температур (ΔT), в якому $\tan\delta \geq 0{,}3$ (табл. 2). Виявлено, що введення нанорозмірного SiO_2 в ПУ-матрицю приводить до зменшення ΔT, особливо для композитів із 1 і 3 мас.% нано-SiO2, та зсуву інтервалу ефективного демпфування до менших температур (рис. 4., табл. 2). Але за концентрацій нано-SiO_2 у 5 і 7 мас.% зменшення ΔT є незначним, і ПУ-композити мають ефективну демпферну здатність в діяпазоні температур від –6°C до 47°C.

4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження оптичних властивостей одержаних ПУ-композитів показали високу прозорість у видимій області й ефективне блокування УФ-випромінення до 315 нм (УФ-В).

Методом ТҐА встановлено, що введення нанорозмірного SiO_2 в ПУ-матрицю збільшує термостабільність композита, а за його вмісту у 5–7 мас.% область температур експлуатації такого матеріялу зростає майже на 30°C.

Методом ДМА показано високу демпферну здатність одержаних ПУ. За наповнення у 7 мас.% нано-SiO_2 ПУ-композит виявляє 1,5-кратне зростання модуля пружности й ефективне демпфування в діяпазоні температур від –6°C до 47°C.

Збалансоване поєднання таких функціональних характеристик як прозорість, УФ-захист, термостабільність, пружність та ефективне демпфування виявлено в ПУ-композиті за вмісту 7 мас.% нано-SiO_2.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications* (Eds. K. Song, J. Z. Guo, and C. Liu) (Amsterdam: Elsevier: 2019).
2. P. Sikdar, T. M. Dip, A. K. Dhar, M. Bhattacharjee, M. S. Hoque, and S. B. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, No. 38: e52832 (2022); https://doi.org/10.1002/app.52832
3. H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, and J. Dormish, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, No. 36: 9422 (2013); https://doi.org/10.1002/anie.201302766
4. *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates. ACS Symposium Series, American Chemical Society* (Eds. Ram K. Gupta and Pawan K. Kahol) (Washington, DC: 2021), vol. **1380**.
5. M. F. Sonnenchein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends* (Hoboken: John Wiley & Sons: 2015).
6. I. V. Khudyakov, R. D. Zopf, and N. J. Turro, *Designed Monomers and Polymers*, **12**, No. 4: 279 (2009); https://doi.org/10.1163/156855509X448253
7. *Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites* (Eds. S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk, and A. Reghunadhan) (Amsterdam: Elsevier: 2017).
8. S. Chaitoglou, L. Spachis, G. Zisis, I. Raptis, N. Papanikolaou, A. Vavouliotis, R. Penedo, N. Fernandes, and A. Dimoulas, *Progress in Organic Coatings*, **150**: Article 105984 (2021); https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105984
9. L. Stroea, A.-L. Chibac-Scutaru, and V. Melinte, *Polymers*, **13**, No. 8: 1318 (2021); https://doi.org/10.3390/polym13081318
10. R. Huang, X. Du, H. Wang, X. Cheng, and Z. Du, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, No. 15: 51927 (2022); https://doi.org/10.1002/app.51927
11. S. Zhang, D. Zhang, H. Bai, and W. Ming, *ACS Applied Nano Materials*, **3**, No. 1: 59 (2020); https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01540
12. M. Joshi, B. Adak, and B. S. Butola, *Progress in Materials Science*, **97**: 230 (2018); https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.001
13. S. Mallakpou and M. Naghdi, *Progress in Materials Science*, **97**: 409 (2018); https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.002
14. D. W. Lee and B. R. Yoo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **38**: 1 (2016); https://doi.org/10.1016/j. jiec.2016.04.016
15. M. Bock, T. Engbert, S. Groth, B. Klinksiek, P. Yeske, G. Jonschker, and U. Dellwo, *Transparent Coating Compositions Containing Nanoscale Particles and Having Improved Scratch Resistance* (US Patent 6020419 (2000)).
16. L. Lin, Z. Li, H. Mao, W. Li, and Ch. Wang, *Frontiers in Materials*, **8**: Article 681678 (2021); https://doi.org/10.3389/fmats.2021.681678
17. A. Khosravi, M. Sadeghi, H. Z. Banadkohi, and M. M. Talakesh, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**: 2011 (2014); https://doi.org/10.1021/ie403322w
18. D. J. Mills, S. S. Jamali, and K. Paprocka, *Surf. Coating Tech.*, **209**: 137 (2012); http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.056
19. K. Kojio, S. Nozaki, A. Takahara, and S. Yamasaki, *Journal of Polymer Research*, **27**, No. 6: 140 (2020); https://doi.org/10.1007/s10965-020-02090-9
20. M. Nakamura, Y. Aoki, G. Enna, K. Oguro, and H. Wada, *J. Elastomers*

and Plastics, **47**, No. 6: 515 (2015); https://doi.org/10.1177/0095244314526739
21. H. Chen, H. J. Zhou, D. J. Liu, and Y. T. Li, *Advanced Materials Research*, **581–582**: 710 (2012); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.710
22. J. Čulin, *Polimery*, **61**, No. 3: 159 (2016); https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.159
23. X. Gao, Y. Zhu, X. Zhao, Z. Wang, D. An, Y. Ma, S. Guan, Y. Du, and B. Zhou, *Applied Surface Science*, **257**, No. 10: 4719 (2011); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.138
24. B. S. Kim, S. H. Park, and B. K. Kim, *Colloid and Polymer Science*, **284**, No. 9: 1067 (2006); doi:10.1007/s00396-006-1488-5
25. B. M. Jagajeevan Raj, K. S. Nithin, K. N. Shilpa, S. Sachhidananda, S. Sandeep, H. Siddaramaian, and K. Pushpalatha, *Polymer-Based Advanced Functional Composites for Optoelectronic and Energy Applications* (Elsevier: 2021), Ch. 5; https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818484-4.00003-3
26. B. L. Diffey, *Methods*, **28**, No. 1: 4 (2002); https://doi.org/10.1016/S1046-2023(02)00204-9
27. A. Mohammad Rabea, M. Mohsenia, S. M. Mirabedini, and M. Hashemi Tabatabaei, *Applied Surface Science*, **258**, No. 10: 4391 (2012); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.123
28. C. Y. Chee and I. I. Yaacob, *Advanced Materials Research*, **181–182**: 697 (2011); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.181-182.697
29. Z. S. Petrović, I. Javni, A. Waddon, and G. Banhegyi, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, No. 2: 133 (2000); https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000411)76:2<133::AID-APP3>3.0.CO;2-K
30. M. Malaki, Y. Hashemzadeh, and A. F. Tehrani, *Prog. Org. Coat.*, **125**: 507 (2018); https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.034
31. S. Zhou, L. Wu, J. Sun, and W. Shen, *Prog. Org. Coat.*, **45**, No. 1: 33 (2002); https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00085-1
32. G. Wypych, *Handbook of Fillers* (Toronto: ChemTec Publishing: 2016).
33. J. Ding and L. Ye, *Journal of Applied Polymer Science*, **127**, No. 4: 2732 (2013); https://doi.org/10.1002/app.37590
34. L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, *Polymer Microscopy* (New York: Springer Science & Business Media: 2008).
35. X. Chen, L. Wu, S. Zhou, and B. You, *Polymer International*, **52**, No. 6: 993 (2003); https://doi.org/10.1002/pi.1176
36. J.-J. Chen, C.-F. Zhu, H.-T. Deng, Z.-N. Qin, and Y.-Q. Bai, *Journal of Polymer Research*, **16**, No. 4: 375 (2009); https://doi.org/10.1007/s10965-008-9238-7
37. L. Cheng, X. Zhang, J. Dai, and S. Liu, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **33**, No. 6: 840 (2012); https://doi.org/10.1080/01932691.2011.579859
38. L. E. Nielsen and R. F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites* (New York: Marcel Dekker: 1994).
39. V. F. Shumsky, L. F. Kosyanchuk, V. V. Davidenko, I. P. Getmanchuk, O. I. Antonenko, and A. P. Sirovets, *Polimernyi Zhurnal*, **40**, No. 1: 23 (2018) (in Russian).
40. D. J. Hourston and F.-U. Schafer, *Polymers for Advanced Technologies*, **7**:

273 (1996); https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199604)7:4<273::AID-PAT520>3.0.CO;2-Q

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

[1] **Fig. 1.** Images of film samples of initial PU matrix and PU composites with different contents of nano-SiO_2: *а*—0 wt.%.; *б*—1 wt.%; *в*—3 wt.%; *г*—5 wt.%; *д*—7 wt.%.
[2] **Fig. 2.** Transmission spectra of initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO_2: *1*—0 wt.%.; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%.
[3] **TABLE 1.** TGA results for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO_2.
[4] **Fig. 3.** Temperature dependences of weight (*а*) and derivative weight (*б*) for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO_2: *1*—0 wt.%; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%.
[5] **Fig. 4.** Temperature dependences of tanδ for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO_2: *1*—0 wt.%; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%.
[6] **TABLE 2.** DMA results for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO_2.
[7] **Fig. 5.** Temperature dependences of E' for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO_2: *1*—0 wt.%; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%.

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 929–942
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.929

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.41.+e, 62.23.Pq, 81.05.Lg, 82.35.Np, 83.60.-a, 83.80.Wx, 83.85.Jn

Regulators of Formation and Properties of Nanofilled Polypropylene Threads

V. G. Rezanova and N. M. Rezanova

Kyiv National University of Technology and Design,
2, Mala Shiyanovska Str.,
UA-01011 Kyiv, Ukraine

The influence of the content of silica nanoparticles and the combined substances, namely, aluminium oxide/silica and zinc oxide/silica, on the rheological properties of the polypropylene (PP) melt and the characteristics of modified monothreads is studied. As established, the effective viscosity of PP/nanofiller compositions increases in the entire concentration range studied (0.1–3.0 wt.%) and depends on the chemical nature of the additive. In the presence of silica, the viscosity of melts increases by 20%; when mixed ZnO/SiO_2 and Al_2O_3/SiO_2 oxides are added, it increases by 30% and 50%, respectively. The elasticity of all the investigated systems decreases with increasing content of additives, judging by the indicators of jet swelling. The ability to process nanofilled compositions is improved, as evidenced by an increase in the maximum deformation of the melt jet in the longitudinal tensile field. The presence of silica nanoparticles and mixed oxides in the structure of PP monothreads improves their operational characteristics: the breaking strength and modulus of elasticity increase by 1.3–1.5 times, the percentage of strength retention in the loop and knot increases, and shrinkage decreases. Modified threads, like a polypropylene, are monolithic, have a smooth surface and are uniform in diameter along their length. Nanofillers containing a metal-oxide phase on the surface are more effective compared to the original silica.

Досліджено вплив вмісту наночастинок кремнезему та комбінованих речовин оксид Алюмінію/кремнезем і оксид Цинку/кремнезем на реологічні властивості розтопу поліпропілену (ПП) та характеристики модифікованих монониток. Встановлено, що ефективна в'язкість композицій ПП/нанонаповнювач зростає в усьому дослідженому діяпазоні концентрацій 0,1–3,0 мас.% і залежить від хемічної природи добавки. В присутності кремнезему в'язкість розтопів підвищується на 20%, а з додаванням змішаних оксидів ZnO/SiO_2 й Al_2O_3/SiO_2 — на 30% і 50% відповідно. Еластичність всіх досліджених систем зменшується з ростом вмісту добавок, судячи з показників розбухання струменів. Здат-

ність до переробки нанонаповнених композицій поліпшується, про що свідчить збільшення величин максимальної деформації струменя розтопу в поздовжньому розтягувальному полі. Наявність наночастинок кремнезему та змішаних оксидів у структурі ПП-монониток забезпечує поліпшення їхніх експлуатаційних характеристик: зростають у 1,3–1,5 рази міцність за розриву та модуль еластичности, підвищується відсоток збереження міцности у петлі та вузлі, зменшується усадка. Модифіковані нитки, як і поліпропіленові, є монолітними, мають гладеньку поверхню та рівномірні за діяметрами по довжині. Нанонаповнювачі, що містять металоксидну фазу на поверхні, є більш ефективними в порівнянні з вихідним кремнеземом.

Key words: polypropylene, nanoadditives, silica, viscosity, degree of deformation, monothreads, operational properties.

Ключові слова: поліпропілен, нанодобавки, кремнезем, в'язкість, ступінь деформації, мононитки, експлуатаційні властивості.

(Received 27 September, 2023; in revised form, 28 September, 2023)

1. INTRODUCTION

Fibrous materials and products from them have always played an important role in people's lives. Until the beginning of the 20th century, the raw material for them was natural fibres. The deficiency of natural fibres and the growing requirements for the quality and functional characteristics of fibrous materials led to the creation of an alternative source of raw materials—artificial and synthetic fibres. Today, the possibilities of giving synthetic fibrous materials the desired characteristics are practically unlimited thanks to a wide range of methods of their modification. One of the most effective of them is the formation of composite fibres and threads by introducing various types of additives into their structure, especially substances in the nanostate. Natural or specially synthesized substances are used as nanofillers. They are chosen taking into account the possibility of providing products with predetermined characteristics, cost, the possibility of secondary processing, impact on biodegradability, *etc.* Layered aluminosilicates, silicas, carbon derivatives, nanoparticles (NP) of metals, their oxides, *etc.* satisfy a significant number of requirements for nanoadditives. The presence of nanoadditives in the structure of fibrous materials gives them new, often unique properties. Natural or modified clays provide composites with a sharp improvement in strength and modulus of elasticity, heat and fire resistance, and the ability to be dyed with various dyes [1, 2]. Carbon nanotubes (CNT) provide the effect of reinforcement and shielding from electromagnetic

and microwave radiation, provide dielectric, anti-corrosion, biosensor properties, *etc.* [3–5]. Materials with high antimicrobial, thermal, electromagnetic, sorption, antiallergic, photocatalytic and antistatic properties combined with improved operational characteristics and self-cleaning ability are created from synthetic threads filled with NP of metals or metal oxides [6–12]. Magnetically sensitive nanofilled biopolymer fibres are multifunctional, which allows them to be used in a wide variety of fields [7]. A wide range of shielding materials from electromagnetic radiation is obtained by introducing magnetic nanoparticles (iron oxide, cobalt, platinum) [10, 11]. The properties of nanofilled polymer composites, including threads, are also significantly influenced by other factors: additive content, the degree of interaction between the polymer and NP in the transition layer, surface modification of nanoparticles, production conditions, *etc.* Polyvinyl alcohol fibres with a high degree of CNT orientation were obtained using the method of layer-by-layer planting, which made it possible to increase their strength by 25 times and provide electrical conductivity equal to that of copper [5]. Synthesis of Ag nanoparticles by thermal decomposition of silver salt in the process of forming polylactide threads contributes to the formation of NP uniform in size and their uniform distribution, which provides antimicrobial action already at content of 0.01 wt.% [12].

Combined substances are more effective and allow expanding the spectrum of functional characteristics of modified products. Polyurethane nanofibrous material filled with zinc oxide NP exhibits significant antibacterial activity against a number of microorganisms, in particular *E. coli*, and the introduction of bimetallic ZnO/Ag nanoparticles ensures their complete inhibition [13]. Polyvinyl alcohol nanofibers containing Ag/TiO_2 nanoparticles exhibit antimicrobial, photocatalytic, and dirt-repellent effects [14]. Of great interest are bifunctional substances, in which NP of metals or metal oxides are deposited on the surface of mineral sorbents (montmorillonite, diatomite, zeolite, silica) [15–23]. Due to the combination of properties of various components, and often their synergistic action, materials containing such fillers have a number of advantages. They simultaneously exhibit a complex of various characteristics: heat and fire resistance, high sorption and antitoxic properties, photocatalytic activity, which allows purifying air and wastewater from many pharmaceuticals [16–19]. They are characterized by a prolonged bactericidal effect, which is regulated by the rate of release of metal nanoparticles/metal oxides from the sorbent-base. This makes it possible to achieve high antimicrobial activity of materials with a minimum amount of the drug and, due to this, to reduce their cost and ecological burden on the environment. The effectiveness of the

modification of fibrous products with such nanofillers has also been established in a number of our works [20–23]. Polypropylene microfibers containing silver/silica or silver/alumina nanoadditives in their structure have a bactericidal effect on a number of strains of microorganisms and fungi. At the same time, their mechanical indicators, dimensional stability, specific surface area and hygroscopicity are increased [21, 22]. The injection of the Ag/SiO_2 combined additive into PP monothreads increases their strength and elasticity and provides antimicrobial activity. Modified threads have better manipulation characteristics and biological compatibility with the tissues of a living organism, which allows them to be used as surgical suture material and raw material for the manufacture of mesh implants [23].

The purpose of the work is to study the possibility of obtaining polypropylene threads with improved properties by forming them from a melt filled with nanoparticles of original silica or modified with metal oxides.

2. OBJECTS AND METHODS OF RESEARCH

For research was used polypropylene of brand Tatren HG 1007 with melt flow index 10 g/10 min (230°C/2.16 kg, ISO 1133-1) and a melting point of 169°C. Pyrogenic silica and combined additives, in which nanoparticles of zinc and aluminium oxides are applied to the surface of silica NP, were chosen as nanofillers. A300 brand silica with a specific surface area (S_{BET}) of 320 m^2/g produced by the Kalush Experimental Plant. Mixed oxides ZnO/SiO_2 and Al_2O_3/SiO_2 were synthesized by the chemical gas-phase deposition method at the O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine. The content of zinc and aluminium oxides in the combined additives was of 161.9 and 164.0 $\mu g/m^2$, respectively, and the specific surface area was of 307 and 293 m^2/g. The concentration of nanoadditives (C) in the PP melt was of 0.1–3.0 wt.%. The ingredients were mixed in the melt on a worm-disc extruder. The effective viscosity (η) of melts was studied using a capillary microviscometer in the range of shear stresses (τ) $(0.1–5.7)\cdot10^4$ Pa at a temperature of 190°C. Processing of the results of viscometry was carried out using generally accepted methods for constructing true flow curves. The flow regime (n) was determined by the tangent of the angle of inclination of the tangent at a given point of the flow curve to the abscissa axis. Calculations were performed using a specially developed program [24]. The elasticity of the melts was estimated by the values of the coefficient of expansion (swelling) of the jet (B) at the exit from the forming hole according to the method [25]. The coefficient of jet expansion was

calculated as the ratio of the diameter of the annealed extrudate, obtained under the conditions of free flow of the melt from the forming hole, to the diameter of the die. The ability of the melt to form fibres was determined by the value of the maximum degree of extraction (F_{max}), which was estimated as the ratio of the speed of receiving the melt jet to the linear speed of the melt in the die. Composite monothreads were formed on a laboratory bench using a die with a diameter of 780 μm with a degree of extraction of 10. Thermal orientation stretching of monothreads was performed at a temperature of 150°C with the maximum multiplicity for each sample. Multiplicity of extraction was determined as the ratio of the speed of reception to the speed of feeding threads. The study of the mechanical properties of monofilaments, their shrinkage, capillarity and hygroscopicity was carried out according to standard methods. Tensile strength, loop and knot strength, modulus of elasticity and tensile elongation were determined using a PM-3 tensile machine.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Rheological Properties and Ability to Process of Nanofilled Polypropylene Melts

The obtained experimental results regarding the influence of the content and chemical nature of nanofillers on the rheological properties of the polypropylene melt showed that all investigated additives significantly affect its viscoelastic characteristics. The addition of silica nanoparticles and mixed oxides to the PP melt helps to increase the viscosity in the entire studied range of concentrations and shear stresses (Figs. 1, 2). At this, the growth of η is more intensive with the content of nanoadditives of 0.1–1.0 wt.%. With a further increase in their concentration, the increase in viscosity slows down.

The increase of viscosity at a constant shear rate for filled polymer melts is because the solid particles do not deform during the flow, and as their content increases, the flow resistance of the melt increases. As can be seen in Fig. 1, the effect of solid filling for mixed oxides is higher compared to the original silica. This may be the result of the fact that the thickening of the composition is also affected by the degree of interaction of the particles between themselves and the dispersion medium. The formation of a structural mesh in the melt helps to increase its viscosity. The maximum increase in η of the PP melt upon addition of Al_2O_3/SiO_2 nanoparticles is the result of their higher structuring ability.

Figure 2 shows the dependence $\lg\eta = f(\lg\tau)$ for PP melt with different content of aluminium oxide/silica nanoadditive.

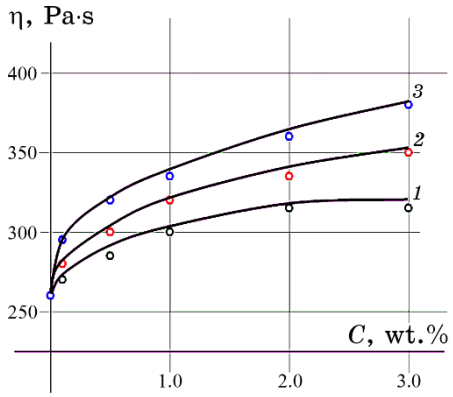


Fig. 1. Dependence of the effective viscosity of the polypropylene melt on the content and chemical nature of the nanofiller: *1*—SiO_2; *2*—ZnO/SiO_2; *3*—Al_2O_3/SiO_2.

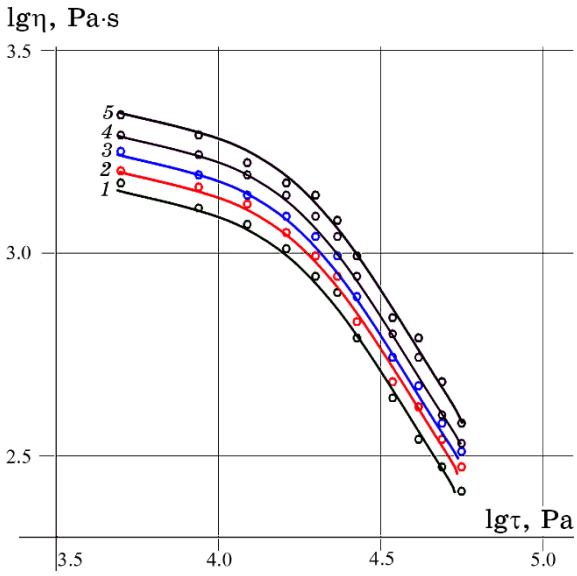


Fig. 2. Dependence of the viscosity of the polypropylene melt under different shear stresses on the content of the Al_2O_3/SiO_2 additive, wt.%: *1*—0.0; *2*—0.1; *3*—0.5; *4*—1.0; *5*—3.0.

It can be seen that at a constant shear stress, the viscosity of the system increases with an increase in the concentration of the filler. At this, in the studied range of τ, the slope of the curves remains practically constant for all nanofilled melts. This testifies to the independence of the flow pattern of the PP melt filled with mixed

oxide NP from its concentration. For systems containing SiO_2 or ZnO/SiO_2 nanoparticles, the 'viscosity–shear stress' dependence curves have a similar form.

The flow regime of all investigated nanofilled melts, as well as the original PP, is non-Newtonian and is described by a power law. The index n, which characterizes the degree of deviation from the Newtonian flow, is 2.0–2.1 for all systems regardless of the chemical nature of the additives and their content.

The elasticity of the modified polypropylene melt decreases with the introduction of nanoparticles of the original or silicon metal oxides modified already in the amount of 0.1 wt.%, which is evidenced by a decrease in the equilibrium swelling of the extrudate. At a concentration of additives of 3.0 wt.%, the values of B are reduced by $\cong 20\%$ for all investigated nanofillers. During the processing polymer dispersions, it is generally accepted that fillers improve the technological properties of polymers by reducing the transverse dimensions of the jet that comes out of the forming hole. A decrease in the high elasticity of melts for such systems is associated with an increase in the stiffness of the polymer, which in turn leads to a limitation of the mobility of macromolecular chains under shear stress conditions.

An important indicator that allows us to judge the influence of nanoadditives on the formability (flowability) of the polypropylene melt is the ability of the jet flowing out of the die opening to undergo longitudinal deformation. At this, the parameter characterizing the possibility of uniaxial stretching of the melt is the value of the maximum degree of longitudinal deformation (F_{max}). Figure 3 shows the dependence of F_{max} on the concentration of additives for a

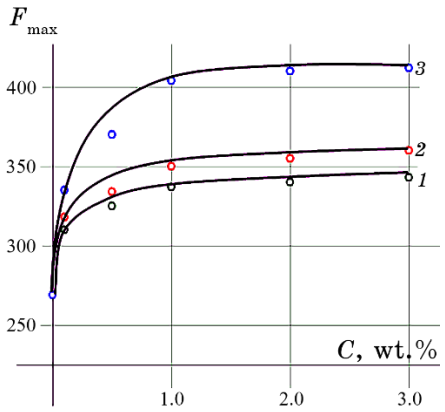


Fig. 3. Dependence of the maximum degree of drawing of the polypropylene melt on the content and chemical nature of the nanofiller: *1*—SiO_2; *2*—ZnO/SiO_2; *3*—Al_2O_3/SiO_2.

PP melt filled with silica nanoparticles and mixed oxides under constant shear stress. Higher F_{max} values for modified compositions indicate an improvement in their fibre-forming properties, since it is known that formability correlates with the values of the maximum degree of longitudinal deformation. The ability to uniaxial stretching of melts of PP/nanofiller mixtures increases with increasing content of additives: at a concentration of 1.0 wt.% value of F_{max} increases by 1.2 times for compositions with silica and by 1.3–1.5 times for systems with mixed oxides. A further increase in the concentration of NP to 3.0 wt.% has little effect on the degree of jet stretching. The melt flowability of PP/nanofiller mixtures is also significantly affected by the chemical nature of the additives. The highest modifying effect is exhibited be the mixed oxide Al_2O_3/SiO_2, in the presence of which the maximum degree of deformation of the jets in the field of the longitudinal velocity gradient is achieved. The improvement of the fibre-forming properties of nanofilled PP melts is due to the increase in the strength of the jets thanks to the increase in the viscosity of the compositions. Indirect evidence of this is the correlation between the values of viscosity growth and longitudinal deformation of the jet (Figs. 1, 3).

3.2. Properties of Nanofilled Polypropylene Monothreads

For all nanofilled polypropylene melts, the process of forming and drawing monothreads from them was stable, which was to be expected, based on the results of the performed rheological studies. The resulting modified threads, like polypropylene, were monolithic, uniform in diameter along the entire length, and had a smooth surface after forming and thermal orientation drawing.

Important characteristics of materials are indicators that determine their behaviour under various imposed loads. The mechanical properties of fibres and threads are judged by the values of the modulus of elasticity, tensile strength limits, elongation at break, retention of strength in loops and knots, *etc.* The results of the study of the influence of the content of silica additives and mixed oxides on the tensile strength (TS) and the modulus of elasticity (E) of polypropylene monothreads are shown in Figs. 4, 5. As can be seen in Fig. 4, the breaking strength of nanofilled PP threads is increased with the addition of only 0.1 wt.% silica or mixed oxide. Increasing their content to 1.0 wt.% leads to an increase in TS values by 1.3–1.5 times. In the future, the strength of the threads practically does not change. The reinforcing effect of silica modified with metal oxides is much higher than that of the original silica. At the same time, the chemical nature and content of additives have little effect on the elongation of the threads at break. They are

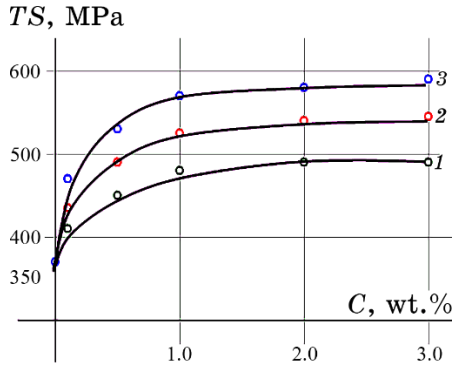


Fig. 4. Dependence of the tensile strength of polypropylene monothreads on the content and chemical nature of the nanofiller, wt.%: *1*—SiO_2; *2*—ZnO/SiO_2; *3*—Al_2O_3/SiO_2.

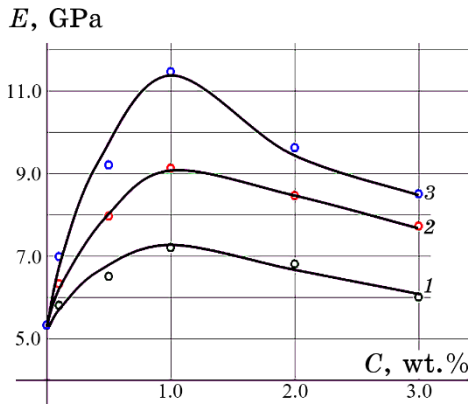


Fig. 5. Dependence of the modulus of elasticity of polypropylene monothreads on the content and chemical nature of the nanofiller, wt.%: *1*—SiO_2; *2*—ZnO/SiO_2; *3*—Al_2O_3/SiO_2.

in the range typical for polypropylene threads and make up 10–14%.

The dependence of the modulus of elasticity of modified monothreads on the concentration of additives is more complex and extreme (Fig. 5). The maximum values of E were achieved for all investigated nanofillers at their content of 1.0 wt.%. With a further increase in the concentration of additives, the dimensional stability of monothreads deteriorates, judging by the values of E: the modulus of elasticity decreases, but remains greater than that of polypropylene threads. The values of the modulus of elasticity are consistent with the strength indicators and for the threads modified

with mixed oxides, they are higher than for the original silica. The maximum effect is achieved when using aluminium oxide/silica nanoparticles.

For nanofilled PP threads, the indicators of strength preservation in the loop and knot are also higher than in unmodified ones (Table).

This indicates that such threads are more elastic than polypropylene, and have better manipulation characteristics and can reliably fix the surgical knot.

The improvement of the mechanical properties of modified PP monothreads is the result of filling with highly dispersed additives and their positive effect on the morphology of the system and the ability to process. The injection of fillers with a high specific surface area is one of the simplest methods of strengthening materials. If silicas are used as modifiers, a noticeable effect occurs when S_{BET} exceeds 50 m^2/g. The possibility of obtaining ultra-strong materials by filling with substances in the nanostate is associated with the peculiarity of their structure and the high ability to form various interactions of nanoparticles between themselves and chains of polymer macromolecules (ionic, hydrogen, covalent, van der Waals, electrostatic, *etc.*) [11]. The mixed oxides obtained by chemical gas phase deposition retain all the positive properties of the original silica, while additional active centres appear on the surface [17,

TABLE. Operating characteristics of modified polypropylene monothreads.

Nanofiller		Tex	Strength in the loop, MPa	Preservation strength at the node, %	Capillarity, mm	Hydrophilicity, %	Shrinkage, %
Chemical formula	Contents, mass %						
Without additives		5.3	290	78.4	16	0.10	7.4
	0.1	4.0	380	79.6	16	0.15	6.1
	0.5	3.9	420	83.3	18	0.20	5.3
Al_2O_3/SiO_2	1.0	3.8	510	90.5	20	0,22	4.8
	2.0	4.0	470	84.9	20	0.24	4.9
	3.0	4.1	480	78.2	21	0.25	4.9
ZnO/SiO_2	1.0	4.0	450	89.3	19	0.20	4.7
SiO_2	1.0	4.2	420	86.0	21	0.25	4.9

18]. The increased chemical activity of silicas containing a metal oxide phase on the surface determines their higher reinforcing effect among nanofilled threads. The second factor that improves the properties of modified threads can also be the improvement of their supramolecular structure. It is known that, in the presence of nanofiller, the crystallization temperature of the polymer increases, which is associated with the heterogeneous effect of nanoparticle nucleation [23, 26]. At the same time, the polymer crystallization process takes place at a higher temperature, that is, under conditions closer to equilibrium. This contributes to the formation of larger and more perfect crystallites. By adjusting the crystalline structure of polypropylene due to the introduction of modified montmorillonite into its melt, the authors of Ref. [27] obtained composites with balanced values of stiffness and impact viscosity.

The positive effect of original and modified silica nanoparticles on the structure of PP threads also helps to increase their dimensional stability at high temperatures—shrinkage during boiling decreases by almost 1.5 times (Table). At the same time, the threads maintain a smooth surface and homogeneity in transverse dimensions. The presence of nanofillers helps to improve the hygienic properties of polypropylene threads—the indicators of hygroscopicity and capillarity increase. With an increase in the additive content up to 3.0 wt.% hydrophilicity increases by 2.5 times, but it remains at the level characteristic for synthetic fibres.

Thus, the performed studies showed the possibility of obtaining modified polypropylene monothreads by injection into their structure nanoparticles of original silica and combined substances aluminium oxide/silica or zinc oxide/silica. At the same time, they retain the advantages of threads from the original PP—monolithic, smooth surface and small elongation at break.

4. CONCLUSIONS

The possibility of modifying polypropylene monothreads by forming from a melt filled with silica nanoparticles and mixed ZnO/SiO_2 or Al_2O_3/SiO_2 oxides is shown. It was established that the nanofilled threads have improved mechanical properties—the breaking strength increases by 30–50% in the entire range of additive concentrations. The modulus of elasticity reaches its maximum value at a nanoparticle content of 1.0 wt.%. In the future, it slightly decreases, while remaining higher than that of the threads from the original PP. The improvement of the mechanical properties of the studied PP monothreads is due to the ability of highly dispersed solids to form a large number of various interactions of nanoparticles between themselves and chains of polymer macromolecules. The

increased chemical activity of silicas containing a metal oxide phase on the surface determines their more significant reinforcing effect.

It was established that the investigated nanoadditives improve the technological properties of the polypropylene melt by reducing the swelling of the jet at the exit from the die and increasing its deformation in the longitudinal tensile field. Ability for processing increases with increasing concentration of all studied nanofillers. At this, the value of F_{max} increases more intensively up to the additive content of 1.0 wt.%: for compositions with silica, it increases by 1.2 times, and by 1.3–1.5 times for systems with mixed oxides. The swelling of the jet at the exit from the die is reduced by $\cong 30\%$ at the maximum concentration of fillers, regardless of their chemical nature.

It is shown that the flow of the studied nanofilled melts, as well as of the initial polypropylene, is described by a power law—the degree of deviation from the Newtonian regime is 2.0–2.1 for all systems. The viscosity of the mixtures increases with an increase in the content of nanoadditives in the entire studied range of concentrations and shear stresses. For filled polymer melts, the increase in viscosity at a constant shear rate is because solid particles do not deform during flow, and as their content increases, the flow resistance of the melt increases. For mixed oxides, the effect of filling is more pronounced, compared to the original silica, which may be due to additional structuring of the melt due to the formation of specific connections in the transition layer. The maximum increase in the viscosity of the PP melt (by 46%) occurs for compositions containing NP of aluminium oxide/silica.

Polypropylene threads filled with nanoparticles of original silica and modified metal oxides are stronger and more elastic, have low shrinkage, a smooth surface, and can have an antimicrobial effect. Based on the results of the work performed, we consider it expedient to carry out further research on the possibility of their use, in particular, in medicine as a surgical suture material and raw material for the manufacture of mesh implants.

REFERENCES

1. M. S. Saharudin, S. Hasbi, M. N. A. Nazri, and F. Inam, *A Review of Recent Developments in Mechanical Properties of Polymer–Clay Nanocomposites* (Hamburg: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH: 2020), vol. **107**; doi:10.1007/978-981-15-5753-8_11
2. A. Kausar, *Flame Retardant Potential of Clay Nanoparticles. Clay Nanoparticles* (2020), Ch. **7**, p. 169–184; doi:10.1016/B978-0-12-816783-0.00007-4
3. P. Bertašius, A. Plyushch, J. Macutkevič, J. Banys, A. Selskis, O. Platnieks, and S. Gaidukovs, *Polymers*, **15**, No. 4: 1053 (2023); https://doi.org/10.3390/polym15041053

4. W. Khan, R. Sharma, and P. Saini, *Carbon Nanotube-Based Polymer Cjmposites: Synthesis, Properties and Applications* (2016); doi:10.5772/62497
5. M. L. Wu, Yu. Chen, L. Zhang, H. Zhan, L. Qiang, and J. N. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, No. 4: 8137 (2016); https://doi.org/10.1021/acsami.6b01130
6. V. Bhandari, S. Jose, P. Badanayak, A. Sankaran, and V. Anandan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, No. 1: 86 (2022); https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04203
7. S. Strassburg, K. Mayer, and T. Scheibel, *Physical Sciences Reviews*, **7**, No. 10: 118 (2019); doi.org/10.1515/psr-2019-0118
8. E. Fakoori and H. Karami, *The Jornal of the Textile Institute*, **109**, No. 9: 1152 (2018); doi:10.1080/00405000.2017.1417681
9. V. P. Plavan, V. G. Rezanova, Yu. O. Budash, O. V. Ishchenko, and N. M. Rezanova, *Mechanics of Composite Materials*, **56**, No. 3: 1 (2020); doi:10.1007/s11029-020-09883-5
10. A. B. Lesbayev, B. Elouadi, B. T. Lesbayev, S. M. Manakov, G. T. Smagulova, and N. G. Prikhodko, *Procedia Manufacturing*, **12**: 28 (2017); doi:10.1016/j.promfg.2017.08.005
11. A. S. Perera, S. Zhang, S. Homer-Vanniasinkam, M. Coppens, and M. Edirisinghe, *ACS Appl Mater Interfaces*, **10**, No. 18: 15524 (2018); doi.org/10.1021/acsami.8b04774
12. D. Podstawczyk, D. Skrzypczak, X. Połomska, A. Stargała, A. Witek-Krowiak, A. Guiseppi-Elie, and Z. Galewski, *Polym. Compos.*, **41**, No. 11: 4692 (2020); doi:10.1002/pc.25743
13. M. Shamshi Hassan, Touseef Amna, Faheem A. Sheikh, Salem S. Al-Deyab, Kyung Eun Choi, I. H. Hwang, and Myung-Seob Khil, *Ceramics International*, **39**, No. 3: 2503 (2013); doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.009
14. Muzafar A. Kanjwal, Nasser A. M. Barakat, Faheem A. Sheikh, Woo-il Baek, Myung Seob Khil, and Hak Yong Kim, *Fibers and Polymers*, **11**, No. 5: 700 (2010); doi:10.1007/s12221-010-0700-x
15. Biswajoy Bagchi, Subrata Kar, Sumit Kr. Dey, Suman Bhandary, Debasis Roy, Tapas Kr. Mukhopadhyay, Sukhen Das, and Papiya Nandy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **108**: 358 (2013); https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.03.019
16. Selami Demirci, Zeynep Ustaoğlu, Gonca Altın Yılmazer, Fikrettin Sahin and Nurcan Baç, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **172**, No. 3: 1652 (2014); https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/?term=%22Appl+Biochem+Biotechnol%22%5Bjour%5D&sort=date&sort_order=deschttps://www.ncbi.nlm.nih.gov/nlmcatalog?term=%22Appl+Biochem+Biotechnol%22%5BTitle+Abbreviation%5Dhttps://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24242073/doi:10.1007/s12010-013-0647-7
17. M. Nazarkovsky, B. Czech, A. Żmudka, and V. M. Bogatyrov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **421**: 113532 (2021); https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113532
18. M. V. Borysenko, V. M. Gun'ko, A. G. Dyachenko, I. Y. Sulima, R. Leboda, J. Skubiszewska-Ziebab, and J. Ryczkowski, *Applied Surface Science*, **242**, Nos. 1–2: 1 (2005); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.064
19. V. M. Bogatyrev, E. I. Oranskaya, M. V. Galaburda, I. I. Gerashchenko, T. P. Osolodchenko, and V. I. Yucypchuk, *Himiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverhni*, **7**, No. 1: 44 (2016); doi:10.15407/hftp07.01.044

20. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, and V. M. Bohatyryov, *Vlakna a Textil.*, **4**: 3 (2016); http://vat.ft.tul.cz/Archive/VaT_2016_4.pdf
21. N. M. Rezanova, V. G. Rezanova, V. P. Plavan, and O. O. Viltsaniuk, *Vlakna a Textil.*, **2**: 37 (2017); http://vat.ft.tul.cz/Archive/VaT_2017_2.pdf
22. N. M. Rezanova, V. G. Rezanova, V. P. Plavan, and O. O. Viltsaniuk, *Functional Materials*, **26**, No. 2: 389 (2019); doi:10.15407/fm26.02.389
23. L. S. Dziubenko, O. O. Sapianenko, P. P. Gorbyk, N. M. Rezanova, V. P. Plavan, O. A. Viltsanyuk, and R. A. Lutkovs'kyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, Iss. 2: 347 (2018); https://doi.org/10.15407/nnn.16.02.347
24. V. G. Rezanova and N. M. Rezanova, *Programne Zabezpechennya dlya Doslidzhennya Polimernykh System* [Software for the Study of Polymer Systems] (Kyiv: Publishing House ArtEkA: 2020) (in Ukrainian).
25. C. Han and K. Funatsu, *J. Rheol.*, **22**, No. 2: 113 (1978).
26. W. J. Li, A. K. Schlarb, and M. Evstatiev, *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, No. 3: 1471 (2009).
27. J. Gou, L. Zhang, and C. Li, *Polymer Testing*, **82**, No. 9: 106236 (2020); https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106236

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 943–958
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.943

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 81.05.Lg, 82.35.Pq, 83.80.Mc, 87.15.rp, 87.85.jf, 87.85.Rs, 88.20.R-

Resource-Efficient Methods for Obtaining Fibre Semi-Finished Products and Their Practical Application

I. V. Trembus, N. V. Mykhailenko, and A. S. Hondovska

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

Prospects for non-wood plant raw materials' usage and environmentally friendly methods of obtaining fibrous semi-finished products in comparison with those, which are most widely used today, are analysed. As determined, the usage of agricultural waste and annual plants as raw materials for obtaining cellulose is quite promising today. Main advantages and disadvantages of using such raw materials for industrial needs are formulated. The study shows that non-wood plant materials have chemical composition similar to wood plant material. It is carried out analysis of processing some agricultural waste such as sunflower stalks, wheat straw, miscanthus, *etc.*, using ethanol, hydrogen peroxide, glacial acetic acid as reagent. It is determined the influence of technological parameters such as process temperature and duration on physical and mechanical parameters of paper. Research results show that increasing process duration reduces cellulose yield and content of residual lignin, and in most cases, improves physical and mechanical parameters. As established, for semi-finished products' production of appropriate quality with optimal properties, it is necessary to select technological parameters separately for each type plant raw material. First of all, this is caused by different morphological structure and chemical composition of raw materials. Fibrous semi-finished products obtained from non-wood plant raw materials by organosolvent methods are characterized by quite good physical and mechanical parameters. Some ways of using cellulose from non-wood plant raw materials for production of paper, cardboard, microcrystalline cellulose, nanocellulose and filtration membranes are highlighted. As established, such products can already be used both in various industries and for household purposes.

Проаналізовано перспективи використання недеревної рослинної сировини й екологічно більш чистих методів одержання волокнистих напівфабрикатів у порівнянні з тими, що найбільш масово використову-

ються у промисловості сьогодні. Показано, що використання відходів сільського господарства й однорічних рослин в якості сировини для одержання волокнистих напівфабрикатів є перспективним. Сформульовано основні переваги та недоліки використання такої сировини для промислового застосування. Показано, що недеревна рослинна сировина має хемічний склад, подібний до листяних порід деревини. Проведено аналізу можливости одержання волокнистих напівфабрикатів з деяких відходів сільського господарства, таких як стебла соняшнику, пшеничної соломи, міскантусу та ін. з використанням етанолу, пероксиду водню, льодяної оцтової кислоти в якості реаґенту. Визначено вплив технологічних параметрів, таких як температура та тривалість варіння на фізико-механічні показники готової продукції. Результати досліджень показали, що збільшення тривалости варіння зменшує вихід целюлози та вміст залишкового лігніну й у більшості випадків поліпшує фізико-механічні показники. Встановлено, що для виробництва напівфабрикатів належної якости з оптимальними властивостями потрібно підбирати технологічні параметри окремо для кожного виду рослинної сировини. Це зумовлено, в першу чергу, різною морфологічною будовою та хемічним складом сировини. Волокнисті напівфабрикати, одержані з недеревної рослинної сировини органосольвентними способами, характеризуються достатньо гарними фізико-механічними показниками. Висвітлено деякі шляхи використання целюлози із недеревної рослинної сировини для виробництва паперу та картону, мікрокристалічної целюлози, наноцелюлози та фільтраційних мембран. Встановлено, що така продукція вже сьогодні може використовуватися як в різних галузях промисловости, так і в побутових цілях.

Key words: non-wood plant raw materials, agricultural waste, organosolvent cooking, fibrous semi-finished products, delignification, physical and mechanical parameters, paper, cardboard, nanocellulose, filtration membrane.

Ключові слова: недеревна рослинна сировина, відходи сільського господарства, органосольвентні варіння, волокнисті напівфабрикати, делігніфікація, фізико-механічні показники, папір, картон, наноцелюлоза, фільтраційна мембрана.

(Received 9 October, 2023)

1. INTRODUCTION

Development and application alternative methods for cellulose production are very important tasks today. Usage of energy-efficient, ecological and resource-saving methods is urgent task in development new technologies for pulp production. For this purpose, it is necessary to use widespread and fast growing raw materials as well as methods and technologies of its processing that exclude usage of toxic substances or those that have difficulties in regeneration.

Thus, selection of annual plants and agricultural waste as raw materials in combination with organosolv delignification methods allows approaching creation resource-efficient technologies for pulp production.

Sulphite and sulphate delignification methods of plant raw materials are the most widely implemented for pulp production nowadays. On the one hand, they are characterized by high process efficiency and economy and make possible to produce pulp with various quality indicators. On the other hand, these methods are quite environmentally unfriendly and characterized by large amount water and air pollution during technological processes [1, 2].

Usage of oxidative-organosolvent methods can be alternative options for pulp production. Such methods are characterized by usage of cheaper chemical reagents such as monoatomic and polyatomic alcohols, carboxylic acids, ketones, ethers, esters, phenols etc. Molecular oxygen, hydrogen peroxide or nitric acid various concentrations are used as oxidants. Titanium oxide, sodium molybdate, sodium tungstate, citric acid and others are used as delignification process catalysts. Organosolvent technologies allow processing at lower temperatures and atmospheric pressure if compare with sulphite and sulphate methods. Another, but not less important advantage of such methods is fact that organic solvents have selective effect on lignin. This property makes possible to produce pulp with higher polysaccharides yield and use simpler chemical regeneration schemes in production, which also has less environmental impact [3–7].

Thus, pulp industry in recent years has demonstrated promising production increasing in the world with value of approximately 180 million tons per year, and this figure is constantly growing. Wood is used as main raw material for pulp production in the world. However, such raw materials are characterized by low reproducibility and constantly decreasing reserves. For example, technological maturity of birch (*Betula pendula*), aspen (*Populus tremula*) and hornbeam (*Carpinus bentulus*) plantations is reached after 40–50 years from the moment of planting, pine (*Pinus sylvestris*) or fir (*Picea abies*)—after 70–90 years, and oak (*Quercus robur*) or beech (*Fagus sylvatica*)—after 100–120 years [8–10].

2. THEORETICAL PART

Bulk density, boiler loading density and moisture content are important physical characteristics of plant materials that have huge impact on pulp processing as well as paper production. These physical characteristics are general quality indicators of raw materials and show it profitability for pulp processing and sustainable for

production cardboard and paper products, cellulose membranes and pulp for chemical processing. Bulk density determines transportation costs, pulp production capacity, chemicals and energy consumption. The loading density shows amount of plant material in absolutely dry state that can be fed into reactor. Density of raw material is also one of the most important characteristics that affect to production high-quality pulp, cardboard and paper products. In addition, it has huge impact on strength indicators and various other pulp physical properties. Thus, density of raw material and pulp yield can be used to estimate amount of plant material required for production of one ton of air-dry pulp. Physical properties of plant raw materials and agricultural waste are quite different. They depend on species, place of cultivation, plant age, *etc.* [2, 11].

Non-wood plant raw materials can be used as promising alternative to generally accepted materials for pulp production. Compared to wood, non-wood plant materials have similar cellulose content, lower lignin content, higher hemicellulose and silicate content. Advantages of non-wood plant material include that it is mostly by-product of agriculture, is cheaper than wood, has large volumes of production in relatively short time and requires little cleaning before usage. Unfortunately, this raw material has its own disadvantages that limit the scope of its usage. It can be called low bulk density, relatively short fibres, high silicic acids and small inclusions contents. Accordingly, there are such side problems of its usage as unprofitable transportation and storage, very fast rotting, which causes high losses. However, it should be noted that potential availability and cost-effectiveness of using agricultural waste and other annual and perennial plants are quite attractive, despite existing limitations [12].

All types of non-wood plant material can be conditionally divided into two groups, which are based on their anatomical, morphological structure and chemical composition. First group includes different types of raw materials with high cellulose content 75–85% and low lignin content 1–2%. This raw material has strong and long fibres with size more than 10 mm. This group includes cotton fibres, cotton lint, bast fibres of flax and hemp. This raw material allows obtain fibrous semi-finished products for chemical processing, high-quality paper, special valuable types of paper.

The second group include predominant part of non-woody plants with cellulose content of 31–59%, lignin of 10–25% and pentosanes of 18–27%. The fibres are characterized by shorter size than plants' fibres in first group of raw materials and reach length of 0.3–2.0 mm. This group includes straw fibres of grain and technical crops, oil crops stalks, sugar cane bagasse, common and dry cane, bamboo, kenaf, miscanthus, *etc*.

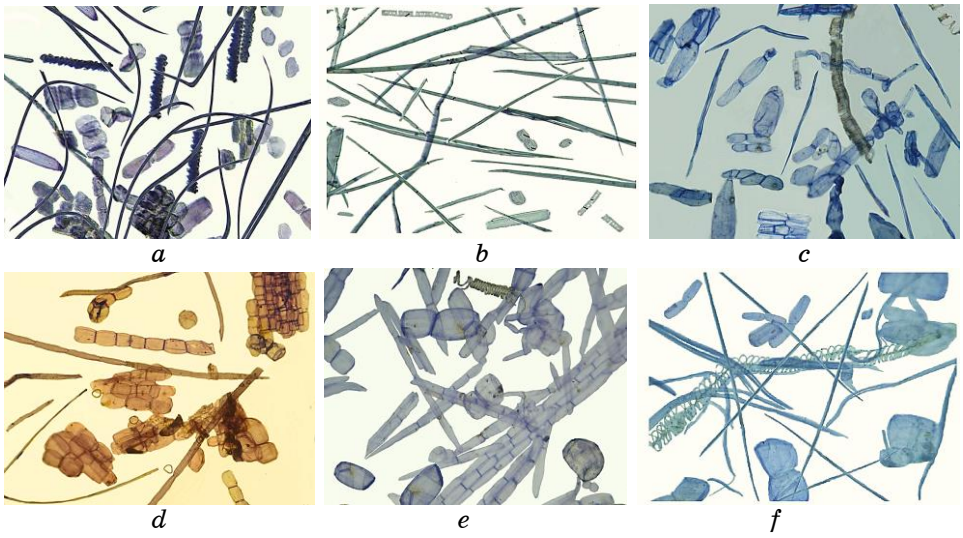


Fig. 1. Microscopic structure of stalks: (*a*)—wheat; (*b*)—rape; (*c*)—sunflower; (*d*)—corn; (*e*)—sylphium sylph; (*f*)—amaranth (magnification 8·10).

It is important to have raw materials with sufficient α-cellulose content and low pentosanes content during processing non-wood plant raw materials to obtain high-quality pulp. The fibres structure should facilitate easy access of chemicals to cellulose molecules, non-cellulosic impurities should be easily removed and content of parenchymal cells should be low. Microscopic structure of agricultural waste stems and some types of non-wood plant material are shown in Fig. 1, *a*–*f*.

Special feature of cereal crops stems is fact that they have covering layer (epidermis) saw-like shape. Ring and spiral cells are less common. The main part of industrial crops stems is long, narrow, and thick-walled with pointed ends (sclerenchyma fibres). In addition, they have vessels with bordered pores and vessels with spiral thickening, which destroy in pulp processing. Large percentage parenchymal cells are made up. They are characterized by diversity in both shape and size: from short, barrel-shaped to elongated. Transitional forms are also often found [13, 14].

Different morphological parts of non-wood plant raw materials are not equivalent for pulp and paper industry according to their chemical composition (Table). For example, in agricultural waste, stalks are the most valuable and suitable for technological needs [13]. They have the highest cellulose and the lowest mineral contents. Other morphological parts are less valuable like leaves, inflo-

rescences, spikelets, and also they can be harmful due to high ash content. First of all, it is silicon oxide, which leads to great technological complications during pulp production and reduces quality of product [15–17].

Large pentosanes number in non-wood plant raw material stems

TABLE. Chemical composition of annual plants and agricultural waste.

Raw material	Cellulose	Lignin	Solubility		Resins, fats wax	Pentosanes	Achiness
			H_2O	NaOH			
Spruce (*Picea abies*)	46.1	28.5	7.3	18.3	2.93	10.7	0.18
Birch (*Betula pendula*)	41.0	21.0	2.2	11.2	1.8	28.0	0.47
Amaranth (*Amaranthus candatus*)	31.9	26.5	17.9	35.6	0.4	19.8	3.4
Cotton (*Gossypium hirsutum*):	38.7	22.5	7.5	18.3	3.9	19.2	4.6
fibre	62.9	11.8	2.1	15.9	4.2	23.5	4.5
stem	36.3	25.9	8.8	26.2	3.0	18.2	4.8
Rye (*Secale cereale*) straw:	45.2	19.3	9.9	36.9	5.8	26.2	4.6
stem	55.8	19.8	7.9	34.9	4.6	25.6	3.6
leaf	41.7	17.4	10.8	36.5	7.2	26.3	7.3
ear	38.9	14.0	16.3	38.2	5.1	28.0	7.1
Kenaf (*Hibiscus cannabinus*)	52.4	15.9	8.9	26.1	2.21	25.5	3.3
Cannabis (*Cannabis savita*):							
bast	46.2	17.0	6.9	25.0	1.2	20.2	2.6
wooden	67.8	6.5	3.8	20.8	1.9	15.6	1.5
part	42.2	12.5	5.1	22.9	3.7	21.7	2.9
Corn (*Zea mays*)	42.6	17.9	10.1	18.7	3.0	25.7	3.9
Linen (*Linum usitatissimum*):	59.6	10.9	4.1	13.6	4.7	16.8	2.4
fibre	69.5	6.1	3.7	13.4	3.6	5.1	1.5
chaff	42.0	23.6	5.2	19.4	5.2	25.1	2.8

Continuation of TABLE.

Raw material	Cellulose	Lignin	Solubility		Resins, fats wax	Pentosanes	Achiness
			H_2O	NaOH			
Miscanthus (*Miscanthus giganteus*)	42.9	24.4	6.1	24.4	4.8	23.4	2.7
Sunflower (*Helianthus annuus*)	40.6	20.1	5.6	35.2	—	21.3	3.0
Soy (*Glycine max*)	41.8	19.7	11.3	23.8	2.9	24.6	2.5
Sverbig (*Bunias orientalis*)	34.3	22.0	25.4	35.7	1.4	19.9	9.8
Wheat (*Triticum L.*)							
straw:	44.3	16.5	10.1	38.4	5.2	26.7	6.6
stem	46.2	18.6	6.0	36.2	4.6	26.4	4.2
leaf	42.3	15.2	9.8	40.1	6.5	27.4	9.4
ear	39.0	17.6	12.0	42.2	7.0	31.2	8.6
Rapak (*Brassica napus L.*):							
stem	35.6	22.9	11.6	25.6	4.8	27.6	6.9
root	28.3	27.7	10.9	31.5	2.4	25.1	5.4
pods	22.6	12.8	18.3	29.2	4.0	23.8	4.0
Cane (*Phragmites australis*)	41.8	21.0	7.2	18.3	1.2	22.7	4.4
Sorrel (*Rumex patientia L.*)	37.8	21.4	1.4	26.0	1.4	21.9	5.1

make possible to claim that pulp, which are made from them, have good papermaking properties. In addition, they are suitable for cellulosic base manufacturing for filter-membranes' production [18, 19]. Cellulose content is the main factor that determines possibility of using plant raw materials for pulp production. In agricultural waste stamps and non-wood plant raw materials, it ranges from 32 to 60%; so, it can be argued that they are suitable for pulp production [20, 21].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Research in field of fundamentally new waste-free technologies for cellulose obtaining is conducted in variety directions. These researches include cellulose biological synthesis, enzymatic delignification of plant materials and solvolytic delignification in organic solvents [18–21].

Hydrogen–alcohol method of cellulose obtaining was one of the first among organosolv methods for cellulose obtaining thankfully to series of Kleinert's patents [22]. He proposed carry out wood delignification using 50% water solution of ethanol or methanol. Hydrogen–alcohol digestion of cellulose began at pH close to neutral and ended at pH = 2.8–3.8. Boiling was carried out in countercurrent continuous reactor at temperature 195°C.

The main disadvantages of this delignification method are that, under such conditions, only dark fibrous mass with low viscosity can be obtained and process is carried out at high temperatures. Authors of research [23] implemented previous experience of hydrogen-alcohol brews in process called ALCELL. It is based on boiling cellulose with 50% water solution of ethanol at temperature 195°C, pressure 2.8 MPa, and duration 60 minutes. Obtained pulp was bleached according to *D–L–D* scheme. Whiteness index of ALCELL cellulose reached 90%. The obtained organosolv wood pulp was used for coated papers production. Proposed method is accompanied by high-pressure usage, which makes it unsuitable for industrial realization.

Authors of research [24] proposed to use sunflower stalks as raw material for pulp production. In this way, hydrothermal treatment of plant raw materials was carried out using 70% ethanol as cooking solution in a ratio of 8:1 to solid raw materials, at temperature 170°C for 120 minutes. Cellulose with quality indicators approaching sulphate cellulose was obtained as a result of delignification process. The product has such characteristics: yield of solid residue of 36.3%, cellulose content of 69.1%, hemicellulose of 12.7%, residual lignin of 8.2%. In addition, the physical and mechanical quality indicators of cellulose samples obtained by boiling with using ethanol were not inferior to sulphated cellulose [24].

There is well-known ecological method of obtaining pulp from miscanthus stems in laboratory conditions. It is includes pretreatment with water–alcohol solution of sodium sulphite and sodium hydroxide in volume ratio of 80:20. Anthraquinone was used as delignification catalyst, temperature of process varied from 130 to 170°C, and pretreatment time was varied from 90 to 180 minutes. It should be noted that compliance with such conditions for organosolv process are determined as optimal for many representatives of

non-wood plant materials [25].

Further processing of hydrolysed raw materials includes heat treatment with solution containing acetic acid and hydrogen peroxide in ratio 1:1 with addition sodium tungstate as catalyst. Treatment temperature was of 105°C and duration of 180 minutes. It was established that increasing delignification temperature in process of miscanthus stems in range from 130 to 150°C leads to pulp yield reduction and content of residual lignin also contributes to increase physical and mechanical indicators. Further increase of process temperature to 170°C and duration to 120 minutes leads to decreasing physical and mechanical parameters of obtained product. It can be assumed that this is the reason of destruction carbohydrate part partial in plant material under such conditions. It should be noted that cellulose from miscanthus obtained using organosolv method have high quality indicators and, as author noted, can be used for production various types paper and cardboard [25, 26].

The authors of work [27] proposed ecological method of obtaining cellulose. It is characterized by hydrothermal treatment of annual plants and agricultural waste such as wheat straw, rapeseed, amaranth, sverbiga, oxalate, with solution that consists of hydrogen peroxide and glacial acetic acid. Processing was carried out at temperature of 95°C and duration from 60 to 180 minutes. As a result, it can be noted that increasing duration of delignification process more than 90 minutes leads to decreasing cellulose yield and content of residual lignin for all representatives of non-wood plant material. This regularity is connected with fact that during increasing duration of lignin and polysaccharides oxidation greater percentage of low molecular weight, mineral and extractive substances passes into solution. In addition, it should be noted that cellulose obtained in such way from all studied plants is characterized by relatively high degree of whiteness. Peracetic acid has ability not only to oxidize lignin but also to decolorize its chromophoric groups [27].

Having analysed results of research [27], it is worth noting that differences in indicators of completeness, physical and mechanical indicators of cellulose in delignification process are connected with various factors. The main and most influential should be called anatomical structure of plant raw materials. First of all, it affects on depth and speed processes of reagents penetration into intercellular space of raw materials as well as different chemical composition, which will directly affect on lignin reactivity. In addition, results of research indicate that oxidation of lignin and its transition into cooking solution for specified plants occur with different intensity that can be explained both by different lignin content in plant raw material and by its different structure. Cellulose yield and residual lignin content will decrease in case of increasing delignification

process duration. This is can be easily explained by greater influence of reaction mixture on components of plant raw material. Physical-mechanical indicators for most obtained pulp from non-wood plant raw materials also increase with increasing duration. However, process duration will negatively affect on quality indicators in product as for oxalate. First of all, it is depend on chemical composition. This is explained by the fact that in this case processes of destruction will prevail over processes of delignification. This leads to decreasing in functional structural units that give strength to finished product [27].

Alternative delignification method of vegetable raw materials includes thermal pretreatment with formic acid and hydrogen peroxide solutions [7]. During conducting experiment with different reagents ratio $HCOOH:H_2O_2$, it was determined that increasing in content of formic acid leads to decreasing in cellulose yield. This may be related to intensification process of lignin splitting which is consequence of breaking α- and β-alkyl-aryl ether bonds in lignin macromolecule, dissolution extractive substances, mineral substances and carbohydrates of plant raw materials and their transfer into the cooking solution. It should be noted that excessive increase in content of formic acid increases straw cellulose yield due to partial lignin condensation in acidic environment. Thus, there is increasing amount of residual lignin at formic acid content more than 50%. This dependence is explained by lignin partial condensation reactions, which are activated during decreasing pH of cooking solution [7].

Promising directions in development technologies for organosolvent processing using vegetable raw materials are also related to usage of various catalysts in delignification process. Their presence allows increase cellulose content in final product.

Peroxocomplexes of transition elements such as sodium tungstate or sodium molybdate are used as catalytic additives. The catalytic delignification scheme includes interaction H_2O_2 with Na_2WO_4 and formation peroxocomplex Na_2WO_8. Such complex contributes to oxidation process of acetic acid to peroxoacetic acid with simultaneous regeneration Na_2WO_4 [28–29].

Decreasing in residual lignin in cellulose was observed for ratio of ethanol to additive from 1:0.1 to 1:0.02 during addition nonylphenol, resorcinol or pyrocatechin in amount 1–5% of weight absolute dry raw materials [33].

Group of scientists [30–32] conducted study based on catalysis wood delignification with hydrogen peroxide–acetic acid–water with sodium tungstate, molybdate (Na_2WO_4 and Na_2MoO_4) and phosphorotungstic acid ($H_3PW_{12}O_{40}$) as catalyst [30]. Usage of these catalysts during treatment wood in solution $AcOH:H_2O_2:H_2O$ in ratio

50:15:35 makes possible to deepen significantly delignification process. Research was conducted at temperature of 80°C, duration of 60 minutes and a hydromodule 10:1. Sawdust chips were used as raw material. Results of these research showed that cellulose yield did not decrease as in case of used sulphuric acid. Na_2WO_4 and Na_2MoO_4 showed the highest selectivity in delignification process [31].

Authors in work [3] propose to use citric acid as catalyst in cellulose obtaining process in order to reduce general cost, which is less expensive, if compare with molybdenum and tungstate, and also has multi-ton production.

In oxidative-organosolvent cellulose obtaining process, citric acid can help activate oxidizing agent and ensure effective interaction with cellulose. Catalytic properties of citric acid can improve reaction rate and provide more efficient cellulose conversion. However, it is important to consider that usage of citric acid as catalyst may have limitations. First of all, it depends on specific process conditions. Therefore, optimizing acid concentration, temperature, reaction time and other parameters may be necessary to achieve optimal results.

In oxidative-organosolvent process for cellulose obtaining usage of citric acid as catalyst, the following chemical reactions take place.

1. Citric acid ($C_6H_8O_7$) splits into hydrogen ions (H^+) and citrate ions ($C_6H_5O_7I^-$):

$$C_6H_5O_7 \rightarrow H^+ + C_6H_5O_7I^-.$$

2. An oxidizing agent, which can be, for example, hydrogen peroxide (H_2O_2), splits into hydroxide ions (OH^-):

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH^-.$$

3. Hydroxide ions react with cellulose ($C_6H_{10}O_5$) with citric acid presence, causing cellulose splitting into shorter polymer chains:

$$C_6H_{10}O_5 + nOH^- \rightarrow \left(C_6H_{10}O_5\right)_n - 1 + C_6H_{10}O_5^{-(n-1)}.$$

4. As a result, short cellulose polymer chains can be further cleaved or dissolved in solvent containing citric acid which is promote cellulose delignification.

Citric acid acts as catalyst in these reactions, accelerating cellulose oxidation and the citric acid polymerization. This contributes to improving cellulose solubility, reducing lignin content, and obtaining higher cellulose yield.

More soluble and less polluted cellulose is obtained as a result of oxidation-organosolvent process using citric acid as catalyst. This indicates possibility of its usage in paper and cardboard production.

The authors in work [3] proposed alternative method for obtaining cellulose from agricultural waste. It includes oxidative processing using wheat straw as raw material. Solution for process consists of glacial acetic acid and water in volume ratio 75:25 with addition of hydrogen peroxide as an oxidant. As delignification-process catalyst, citric acid was used. The main technological parameters were temperature and delignification duration. Thus, delignification process was carried out at temperatures from 80 to 100 ± 2°C and duration from 60 to 180 minutes. It was established that parameters increasing, especially temperature, accelerates delignification process. It allows obtain cellulose with high yield and low residual lignin content. Formation additional hydrogen bonds between polysaccharides and high hemicelluloses content are achieved by increasing processing time to 180 minutes. As a result, it leads to better papermaking properties of cellulose. Physical and mechanical properties in obtained pulp also improve slightly with increasing process duration. It can be concluded that such cellulose can be used for production different types of bleached paper [3].

Environmentally friendly method of production microcrystalline cellulose from bagasse can be showed as example of usage of non-wood plant raw materials. Process carried out by acid delignification method with preliminary alkaline treatment and further oxidation process. This process showed good yield of microcrystalline cellulose with result 310 g per 1 kg of plant material. Equally, important fact is that microcrystalline cellulose production is considered energy-intensive. For this example, it should be noted that usage of pre-treatment reduces duration of the reaction. In turn, it minimizes electricity consumption without affecting to product quality and yield. In addition, such microcrystalline cellulose was analysed using various methods and showed high-quality chemical composition and purity of samples. Therefore, such environmentally friendly method of producing microcrystalline cellulose from inexpensive, renewable and available raw materials such as bagasse is quite promising and alternative [33].

Nanocellulose has unique properties such as high surface area, aspect ratio, mechanical strength and stiffness. These properties combined with availability, biodegradability, and stability make nanocellulose good opponent for synthetic polymers. It should be noted that lignocellulosic biomass produced from agricultural and industrial waste is readily available and shows great promise as inexpensive and high-quality raw material for nanocellulose production. Source of waste does not significantly affect to main stages in

process if talking about technology of nanocellulose production. Principles remain the same for all sources of waste. It is quite important that process parameters should be selected for different raw materials separately. It is connected with composition and structure of raw materials, which affect to production process. Nowadays, acid hydrolysis and oxidation with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, which is also called TEMPO-oxidation are the most widespread methods of obtaining nanocellulose [34].

Nanocellulose widely used as addictive in cardboard and paper industry as filler to provide mechanical strength for products. Membranes based on nanocellulose have excellent mechanical properties and, as a result, they increase filters durability. Large specific surface area, high aspect ratio and broad possibilities for chemical modification are the most important advantages of nanocellulose. Nanocellulose membranes can be effective as separate product. It is currently proven that nanocellulose membranes in combination with organic or inorganic components purify most effectively [35, 36].

Current needs for purification various types of impurities in water leads to development new and innovative applications such as creation of highly efficient membranes. Cellulose fibres obtained from agriculture wastes can be used for membrane production using various methods. These materials are often considered promising alternatives for replacing and improving energy-intensive operations in many industries [37].

Membrane efficiency is dependent on material, which is used for its production. It is directly affects on its permeability, structure and thickness. Mixed-matrix membrane is one of membrane type that has attracted considerable attention. It is also called composite and obtained by direct integration of filler into the polymer matrix [38]. Both organic and inorganic material can act as filler. It is advisable and effective to use inorganic material with large number of micropores in combination with main adsorbate to achieve optimal cleaning results. For this case, using organic base and inorganic filler give possibility to apply simultaneously properties of both materials [39]. Membranes with mixed matrix demonstrate excellent mechanical strength and can be used in various industries [41]. Ways of the cellulose and fillers' modification for improving their structure are being conducted nowadays. These researches include searching methods for reducing particle size to nanosize, increasing mechanical strength and increasing access to hydroxyl groups. Various functional groups are used to modify polymers such as amine, aniline, methacrylate, polyvinyl alcohol, and polyethylene oxide [40, 41].

Cellulose-based membranes are quite effective in pressure filtra-

tion processes such as micro-, ultra- and nanofiltration. Such methods of water purification are quite simple, effective and environmentally friendly. Thus, usage of cellulose as biomass for membranes production is promising alternative to petroleum-based resins and other plastics, which commonly used in such materials.

4. CONCLUSION

It can be concluded that such developments in field of modern technologies for obtaining pulp from non-wood plant raw materials and agricultural waste using oxidative-organosolvent delignification methods are promising, but insufficiently researched. There are no comprehensive studies about usage of oxidation-organosolvent cellulose in production of thin types of paper and cellulose membranes. Its systematic development requires further scientific developments.

REFERENCES

1. I. Demir, M. S. Baspınar and M. Orhan, *Build Environ,* **40**, No. 11: 1533 (2005); https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.11.021
2. V. A. Barbash, *Innovatsiini Tekhnologii Roslynnogo Resursozberezhennya* [Innovative Technologies of Plant Resource Conservation] (Kyiv: Karavela: 2016) (in Ukrainian).
3. I. V. Trembus, A. S. Hondovska, Ye. Yu. Tinytska, and N. V. Mykhailenko, *Vcheni Zapysky TNU imeni V. I. Vernadskoho*, **72**, No. 33: 180 (2022); https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.2/25
4. Nicolas Brosse, Mohd Hazwan Hussin, and Afidah Abdul Rahim, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, **166**: 153 (2019); https://doi.org/10.1007/10_2016_61
5. Irina Trembus and Nina Semenenko, *Tekhnichni Nauky ta Tekhnologii*, **19**, No. 1: 250 (2020); https://doi.org/10.25140/2411-5363-2020-1(19)-250-256
6. Valerii Barbash, Irina Trembus, and Julia Nagorna, *Chemistry and Chemical Technology*, **6**, No. 1: 83 (2012); https://doi.org/10.23939/chcht06.01.083
7. V. Barbash, I. Trembus, and N. Sokolovska, *Cellulose Chem. Technol*, **52**, Nos. 7–8: 673 (2018).
8. Simiksha Balkissoon, Jerome Andrew, and Bruce Sithole, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **13**: 16607 (2023); https://doi.org/10.1007/s13399-022-02442-z
9. Edyta Małachowska, Marcin Dubowik, Aneta Lipkiewicz, and Kamila Przybysz, and Piotr Przybysz, *Sustainability*, **12**, No. 17: 7219 (2020); https://doi.org/10.3390/su12177219
10. R. O. Kozak and R. H. Salambai, *Naukovyi Visnyk NLTU Ukrainy*, **19**: 110 (2009).
11. Kumar Anupam, Arvind Kumar Sharma, Priti Shivhare Lal, and Vimlesh Bist, *Fiber Plants*, **13**: 235 (2016); https://doi.org/10.1007/978-3-319-

44570-0_12
12. M. Salaheldin, *Journal of Forest Production and Industries*, **3**: 84 (2014).
13. I. V. Trembus and I. M. Deikun, *Budova Roslynnoi Syrovyny* [The Structure of Vegetable Raw Materials] (Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute: 2022).
14. Mario Guimarães, Jr., Vagner Roberto Botaro, Kátia Monteiro Novack, Wilson Pires Flauzino Neto, Lourival Marin Mendes, and Gustavo H. D. Tonoli, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **15**: 51 (2015); https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10854
15. J. L. Bowyer and V. E. Stockmann, *Forest Products Journal*, **51**, No. 1: 10 (2001).
16. A. Majtnerova and G. Szeiffova, *Cellulose Chemistry and Technology*, **40**: 405 (2006).
17. Pasi Rousu, Paivi Rousu, and Juha Anttila, *Resources, Conservation and Recycling*, **35**: 85 (2002); https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00124-0
18. Alejandro Rodríguez, Ana Moral, Luis Serrano, Jalel Labidi, and Luis Jiménez, *Bioresource Technology*, **8**, No. 99: 2881 (2008); https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.003
19. Yoshihiro Sano, Takashi Sasaya, and Akira Sakakibara, *Japan Tappi Journal*, **5**, No. 42: 487 (1988); https://doi.org/10.2524/jtappij.42.487
20. Saim Ateş, Ilhan Deniz, Hüseyin Kirci, Celil Atik, and Onur Tolga Okan, *Tutkish Journal of Agriculture and Forestry*, **39**, No. 1: 144 (2015); https://doi.org/10.3906/tar-1403-41
21. F. Marin, J. L. Sanchez, J. Arauzo, R. Fuertes, and A. Gonzalo, *Bioresource Technology*, **100**, No. 17: 3933 (2009); https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.011
22. T. N. Kleinert, *TAPPI Journal*, **72**, No. 3: 169 (1989).
23. P. N. Williamson, *Pulp Paper Mag. Canada*, **12**: 47 (1987).
24. S. Caparros, J. Ariza, F. Lopez, J. A. Nacimiento, G. Garrote, and L. Jimenez, *Bioresource Technology*, **99**, No. 5: 1368 (2008); https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.045
25. P. Ligero, A. Vega, and M. Bao, *Industrial Crops and Products*, **21**, No. 2: 235 (2005); https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.006
26. V. A. Barbash, V. O. Zinchenko, and I. V. Trembus, *Naukovi Visti Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu Ukrainy 'Kyivskyi Politekhnichnyi Instytut'*, **5**: 118 (2012).
27. V. Barbash, V. Poyda, and I. Deykun, *Cellulose Chemistry and Technology*, **45**: 613 (2011).
28. S. Jorma, *Paperi Ja Puu*, **78**, No. 3: 92 (1996); https://doi.org/10.3917/deba.092.0078
29. N. El-Ghany, *Cellulose Chemistry and Technology*, **43**: 419 (2009).
30. J. Sundquist, L. Laamanen, and K. Poppius, *Paperi Ja Puu*, **70**, No. 2: 143 (1988).
31. V. A. Barbash, S. P. Prymakov, I. V. Trembus, and M. O. Kulik, *Naukovyi Visnyk NTUU 'KPI'. Ser. Khimichna Inzheneriia, Ekolohiia ta Resursozberezhennia*, **2**: 92 (2010).
32. Kamyar Salehi, Othar Kordsachia, and Rudolf Patt, *Industrial Crops and Products*, **52**: 603 (2014); https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.014
33. Ranaprathap Katakojwala and S. Venkata Mohan, *Journal of Cleaner Pro-*

duction, **249**: 119342 (2000); https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119342
34. V. A. Barbash and O. V. Yashchenko, *Appl. Nanosci.*, **10**: 2705 (2020); https://doi.org/10.1007/s13204-019-01242-8
35. S. S. Nair, J. Zhu, and Y. Deng, *Sustain. Chem Process*, **2**, No. 23: 1 (2014); https://doi.org/10.1186/s40508-014-0023-0
36. Hoi-Fang Tan, B. S. Ooi, and C. P. Leo, *J. Water Process Eng.*, **37**: 101502 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101502
37. Kar Kit Wong and Zeinab Abbas Jawad, *J. Polym. Res.*, **26**: 289 (2019); https://doi.org/10.1007/s10965-019-1978-z
38. Mridula Prakash Menon, R. Selvakumar, Palaniswamy Suresh Kumar, and Seeram Ramakrishna, *RSC Adv.*, **68**: 42750 (2017); https://doi.org/10.1039/C7RA06713E
39. Abiodun Abdulhameed Amusa, Abdul Latif Ahmad, and Jimoh Kayode Adewole, *Membranes*, **10**, No. 12: 370 (2020); https://doi.org/10.3390/membranes10120370
40. Alexis Wells Carpenter, Charles-François de Lannoy, and Mark R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, No. 9: 5277 (2015); https://doi.org/10.1021/es506351r
41. Olawumi O. Sadare, Kelvin O. Yoro, Kapil Moothi, and Michael O. Daramola, *Membranes*, **12**, No. 3: 320 (2022); https://doi.org/10.3390/membranes12030320

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 959–971
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.959

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.72.Ff, 62.20.de, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.05.Je, 81.40.Np, 81.70.Jb

Структура та властивості композиційного матеріялу на основі карбіду Силіцію, армованого на мезорівні високоентропійним диборидом

Дуань Маньтан[1], В. Т. Мосяк[1], Д. Л. Палагеча[1], К. В. Кривенко[1], С. Г. Пономарчук[1], Д. О. Рєзнік[1], Я. В. Зауличний[1], О. В. Степанов[1], Д. С. Леонов[2], М. Ю. Барабаш[1,2], Ю. І. Богомол[1]

[1]*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Берестейський, 37, 03056 Київ, Україна*
[2]*Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна*

Спрямовано закристалізований евтектичний керамічний композит $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ виготовляли методом безтиґльового зонного топлення порошкових пресовок з використанням порошків карбіду Силіцію та диборидів перехідних металів (TiB_2, ZrB_2, HfB_2, NbB_2, TaB_2) у якості вихідних матеріялів. Мікроструктура одержаних композитів представляє собою матрицю з карбіду Силіцію, спрямовано армовану на мезорівні однофазним високоентропійним диборидом $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$. Рентґеноструктурна аналіза композитів підтвердила наявність у їхньому складі наступних фаз: SiC та високоентропійного дибориду $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$. Досліджено вплив швидкости вирощування на мікроструктурні та мікромеханічні характеристики кераміки $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$. Встановлено, що збільшення швидкости вирощування приводить до зменшення розмірів армувальної фази та підвищення твердости та тріщиностійкости від 22,2 до 24,9 ГПа та від 3,6 до 3,9 МПа·м$^{1/2}$ відповідно.

Directionally solidified $SiC/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ eutectic ceramics is prepared by the floating zone method based on the crucibleless zone melting of compacted powders using silicon carbide and transition-metal diboride (TiB_2, ZrB_2, HfB_2, NbB_2 and TaB_2) powders as initial materials. The microstructure of as-prepared composites consists of a silicon carbide matrix uniformly reinforced on mesoscopic level by a single-phase high-entropy $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ diboride. The XRD analysis of the com-

posites confirms the presence of the following phases in their compositions: SiC and $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$. The effect of the solidification rate on the microstructural and micromechanical characteristics of the $SiC/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ 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 22.2 to 24.9 GPa and 3.6 to 3.9 $MPa \cdot m^{1/2}$, respectively.

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

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

(Отримано 22 вересня 2024 р.)

1. ВСТУП

Високотемпературна кераміка на основі боридів перехідних металів є перспективним кандидатом для застосування в аерокосмічній галузі завдяки унікальній комбінації властивостей, в тому числі високій температурі топлення, твердості та модулю пружности [1–3]. Однак стійкість до окиснення є основною проблемою під час розробки таких високотемпературних матеріялів, оскільки продукт окиснення B_2O_3 випаровується під час нагрівання, що приводить до утворення пористої стовпчастої структури на основі зерен оксидів відповідних перехідних металів [4–6]. Більшість розробок щодо підвищення стійкости боридної кераміки до окиснення ґрунтується на додаванні 20–30 об.% SiC для створення захисного шару на поверхні під час окиснення. Для більш ефективного підвищення стійкости до окиснення композитів системи ZrB_2/SiC також додають бориди перехідних металів, такі як TiB_2, TaB_2 і VB_2 [7]. Зазвичай таку кераміку одержують гарячим пресуванням, гарячим ізостатичним пресуванням, іскро-плазмовим спіканням. Ці методи уможливлюють синтезувати високощільні матеріяли, одночасно обмежуючи механізми росту зерна, особливо останній [2]. Невеликий розмір зерен сприяє підвищенню окисної стійкости кераміки та її механічних властивостей [1, 2].

Ще одним ефективним підходом для поліпшення високотемпературних властивостей є виготовлення спрямовано закристалізованої кераміки, наприклад системи $Me B_2/SiC$ (де MeB_2 — TiB_2, ZrB_2, HfB_2 та ін.), яка має фазові діяграми евтектичного типу [8]. Такі евтектичні керамічні композити, що формуються *in situ* під час спрямованої кристалізації, зазвичай мають підвищені механічні властивості як за кімнатної, так і за підвищених темпера-

тур, завдяки однорідній дрібнозернистій мікроструктурі та великій площі поверхні чистих і міцних меж поділу між фазами [9–11]. Дослідження спрямовано закристалізованої кераміки ZrB_2–SiC показали, що вона може мати поліпшену стійкість до окиснення завдяки захисній боросилікатній плівці, яка повністю покриває бічні поверхні спрямовано одержаних спрямованою кристалізацією зразків [8]. Також встановлено, що такі керамічні композити мають підвищену тріщиностійкість у порівнянні з однофазною керамікою [12].

Значний прогрес у розробці нових високотемпературних матеріялів надало дослідження високоентропійних боридів [13]. Такі матеріяли демонструють надвисокі температури топлення, а також відмінні тепло- й електропровідність, твердість, міцність, стійкість до зношування й окиснення [14–17]. Завдяки унікальній мікроструктурі ці матеріяли можуть мати потужній потенціял для використання як високотемпературний матеріял або як компонент у композитах для застосування в екстремальних умовах. Встановлено, що введення високоентропійного бориду у кераміку SiC під час іскро-плазмового спікання поліпшує ущільнення та механічні властивості композитів [18]. Показано, що додавання до 15 мас.% $(Hf_{0,2}Mo_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,2})B_2$ до кераміки SiC підвищує як твердість, так і тріщиностійкість композитів у порівнянні з однофазною керамікою на основі SiC.

Отже, застосування високоентропійної боридної кераміки в якості армувальної складової у спрямовано армованих на мезорівні евтектичних стопах на основі карбіду Силіцію, може значно поліпшити як їхні механічні властивості, так і окисну стійкість. Тому метою даної роботи було одержати методом спрямованої кристалізації евтектичний композит на основі карбіду Силіцію, спрямовано армований на мезорівні високоентропійним диборидом $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, та дослідити його мікроструктуру, хемічний і фазовий склади та мікромеханічні властивості.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Евтектичний композит $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, спрямовано закристалізований, був одержаний методом безтиґльового зонного топлення неспечених порошкових пресовок, розробленим у КПІ імені Ігоря Сікорського [19]. В якості вихідних матеріялів використовувалися порошки TiB_2, ZrB_2, HfB_2, NbB_2, TaB_2 та SiC з середнім розміром частинок близько 1 мкм і чистотою у 98% виробництва Донецького заводу хемічних реактивів. Вміст компонентів розраховувався, виходячи з даних по діяграмі топкости SiC/ZrB_2 [8]. Таким чином, суміш розраховувалася у пропорції 41,5 мол.% $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ і 58,5 мол.% карбіду Си-

ліцію. Мольний відсоток вмісту TiB_2, ZrB_2, HfB_2, NbB_2 та TaB_2 в $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ був однаковим — 20 моль.%. Змішування компонентів проводилося шляхом 10-кратного 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 діяметром у 10 мм і довжиною у 145 мм було одержано шляхом холодного пресування за тиску у 50 МПа. Після пресування зразки піддавалися сушці у вакуумній сушильній шафі упродовж 12 годин за температури у 100°C з метою видалення вологи та полімеризації пластифікатора.

Вирощування кристалів спрямовано закристалізованого евтектичного композиту $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ проводилось у високочастотній індукційній установці для вирощування кристалів «Кристал 206», оснащеній камерою високого тиску. В якості зародка використовували попередньо вирощений спрямовано закристалізований евтектичний композит SiC/ZrB_2 із заздалегідь визначеною кристалографічною орієнтацією $(111)SiC\|(100)ZrB_2$. Зонне топлення проводилося в середовищі гелію за надлишкового тиску у 1 атм. Швидкості вирощування складали: 1, 2 та 3 мм/хв.

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

Інтеґральну мікротвердість одержаних зразків вимірювали на поздовжніх і поперечних перерізах за допомогою стандартної методики індентування. Випробування на твердість виконували за навантаження у 9,81 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 [20] для Палмквістових тріщин у крихких матеріялах:

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

де H — твердість, E — модуль Юнґа, розрахований для композиту $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ за допомогою правила суміші ($E_{SiC} = 700$ ГПа [21], $E_{(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Hb_{0,2}Ta_{0,2})} = 500$ ГПа [22]), l — середня довжина діягоналі індентування, C_0 — середня довжина тріщин. Для кожного зразка було зроблено по тридцять мірянь для одержання середньої твердости та довжини тріщин.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Фазовий склад

На рисунку 1 представлено дифрактограми зразків евтектичного стопу SiC/$(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, спрямовано закристалізованого, яких було виготовлено за різних швидкостей вирощування. Дослідження показали наявність піків, що відповідають гексагональній кристалічній структурі MeB_2 типу AlB_2, а також слабких піків SiC. Незважаючи на те, що об'ємний вміст SiC становить 58,5 мол.% у синтезованих композитах, дифракційні піки SiC мають низьку інтенсивність через низький рентґенівський розсіювальний фактор атомів Силіцію та Карбону в порівнянні з високоентропійними диборидами перехідних металів. Одержані дані та характер інтенсивности корелює з даними, яких було одержано для спрямовано закристалізованих композитів на основі карбіду Бору [23].

Встановлено, що на одержаних дифрактограмах найбільша інтенсивність спостерігається переважно для піків із кристалографічною орієнтацією (100) для високоентропійного дибориду $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ й (111) для карбіду Силіцію, що вказує на переважальну кристалографічну орієнтацію цих фаз в одержаних композитах SiC/$(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ (рис. 1). Така

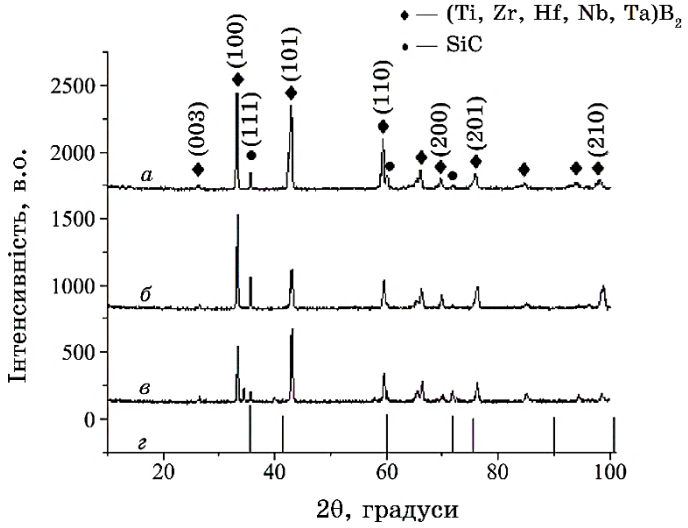


Рис. 1. Рентґенівські дифрактограми зразків спрямовано закристалізованого евтектичного стопу SiC/$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$, одержаних за різних швидкостей вирощування: *а* — SiC–MeB_2 3 мм/хв.; *б* — SiC–MeB_2 2 мм/хв.; *в* — SiC–MeB_2 1 мм/хв.; *г* — SiC муассаніт СЗ.[1]

поведінка також може бути підтверджена використанням спрямовано закристалізованого зародка з евтектики SiC/ZrB_2 з визначеною кристалографічною орієнтацією $(111)SiC\|(100)ZrB_2$.

3.2. Мікроструктура

На рисунку 2 показано мікроструктуру одержаних спрямовано

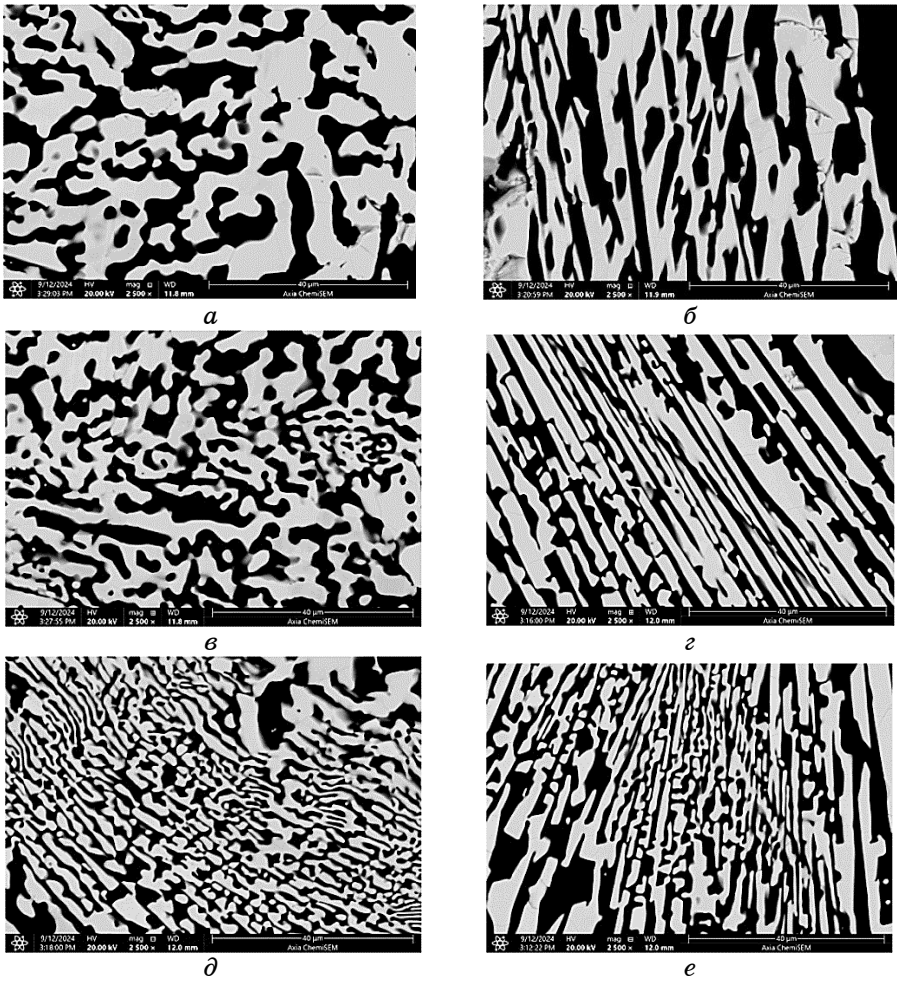


Рис. 2. Мікроструктура у поперечному (*а*, *в*, *д*) і поздовжньому (*б*, *г*, *е*) перетині до напрямку вирощування зразків спрямовано закристалізованого евтектичного стопу $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, одержаних за різних швидкостей вирощування: *а*, *б* — 1 мм/хв.; *в*, *г* — 2 мм/хв.; *д*, *е* — 3 мм/хв.[2]

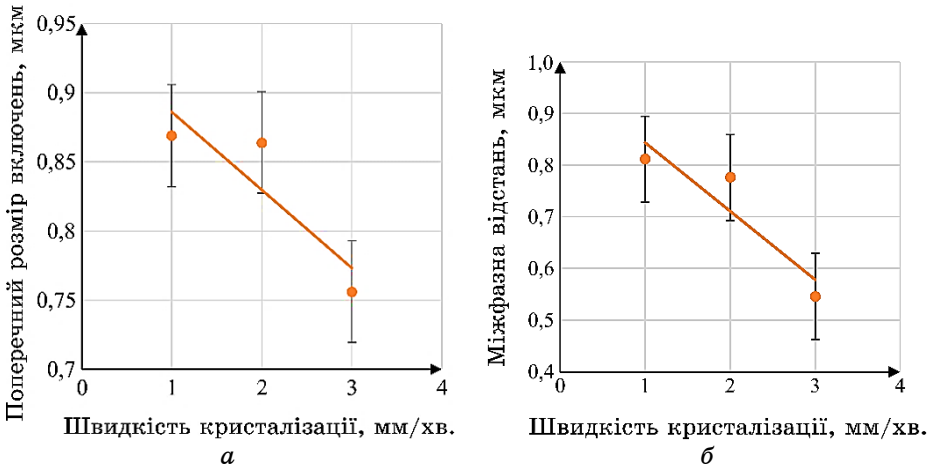


Рис. 3. Залежність поперечного розміру армувальної фази високоентропійного бориду $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ (*а*) та віддалі між лямелями (*б*) для зразків спрямовано закристалізованого евтектичного стопу $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ від швидкости вирощування.[3]

армованих композитів $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, вирощених за різних швидкостей вирощування. Вона представляє собою матрицю з карбіду Силіцію (темна фаза), спрямовано армовану стрижневими включеннями високоентропійного дибориду $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ (світла фаза).

Встановлено, що зі збільшенням швидкости вирощування композиту від 1 до 3 мм/хв. поперечний розмір армувальної фази $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, а також віддаль між лямелями зменшуються (рис. 2, 3). Водночас за допомогою спрямованої кристалізації можна контролювати розмір фазових складових евтектичних стопів, реґулюючи швидкість вирощування [9]. Зі збільшенням швидкости кристалізації час для дифузії біля межі поділу твердої та рідкої фаз зменшується. Це, в свою чергу, приводить до зменшення середнього поперечного розміру армувальної фази у евтектичних стопах (рис. 3). Така поведінка є характерною для більшости відомих спрямовано закристалізованих стопів.

3.3. Хемічний склад

Дослідження хемічного складу методом мікрорентґеноспектральної аналізи показали, що хемічні елементи, які входять до складу одержаного спрямовано закристалізованого евтектичного стопу $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ достатньо рівномірно розподілені по площині зразка (рис. 4). На рисунку показано карти розподілу

елементів: Бору (B), Карбону (C), Силіцію (Si), Титану (Ti), Цирконію (Zr), Гафнію (Hf), Ніобію (Nb) і Танталу (Ta).

Встановлено, що Силіцій і Карбон в основному концентруються в області матричної фази SiC, а перехідні метали (Ti, Zr, Hf, Nb і Ta) в основному розташовуються в області армувальної фази

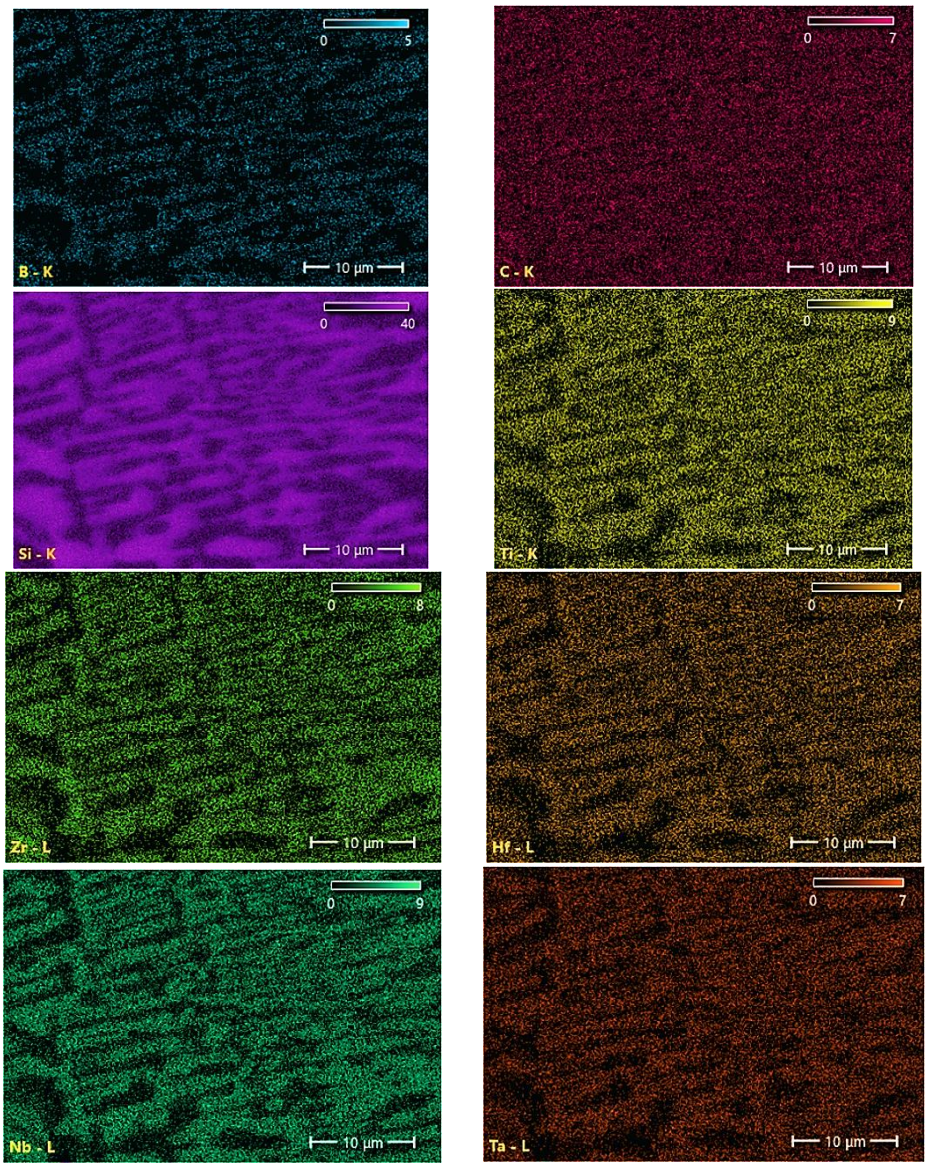


Рис. 4. Розподіл хемічних елементів у мікроструктурі спрямовано закристалізованого евтектичного композиту $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$.[4]

$(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, що, в свою чергу, підтверджує утворення саме високоентропійного дибориду.

3.4. Мікромеханічні властивості

Вивчення мікромеханічних властивостей одержаного спрямовано закристалізованого евтектичного $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$-композиту показало, що інтеґральна мікротвердість за Віккерсом (H_μ) (рис. 5) збільшується з підвищенням швидкости вирощування від 23,2 до $24{,}9 \pm 0{,}5$ ГПа у поперечному до вирощування напрямку і від 22,2 до $22{,}9 \pm 0{,}3$ ГПа у поздовжньому до вирощування напрямку, що перевищує значення, одержані для евтектичних стопів, армованих індивідуальними диборидами [12]. Водночас тріщиностійкість (K_{1C}) одержаного композиту збільшується

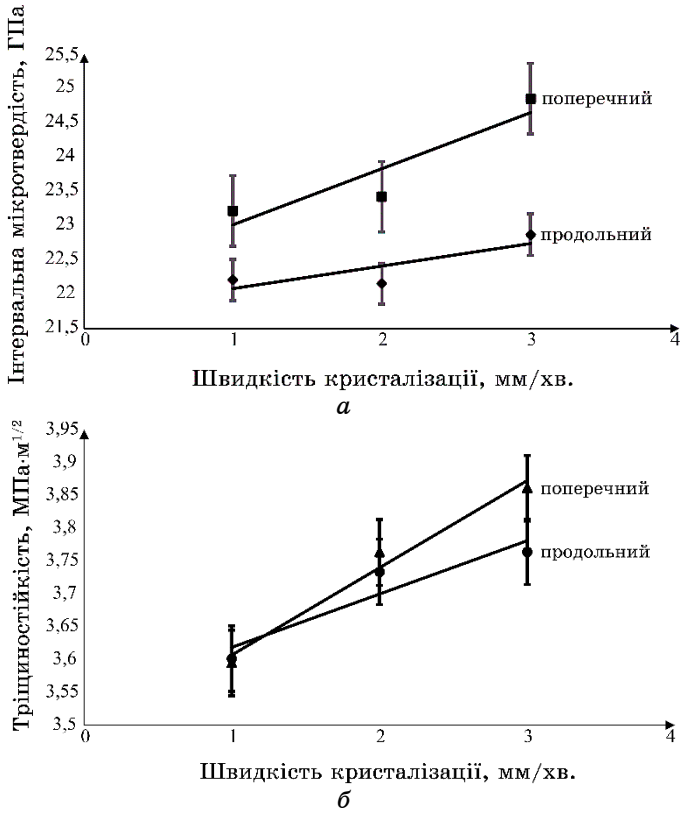


Рис. 5. Залежність інтеґральної мікротвердости (*а*) та тріщиностійкости (*б*) спрямовано закристалізованого евтектичного композиту $SiC/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ від швидкости вирощування.[5]

з підвищенням швидкости вирощування від 3,6 до $3{,}9 \pm 0{,}1$ МПа·м$^{1/2}$ в поперечному до вирощування напрямку і від 3,6 до $3{,}8 \pm 0{,}1$ МПа·м$^{1/2}$ в поздовжньому до вирощування напрямку. Таку поведінку можна пояснити зменшенням розмірів структурних складових з підвищенням швидкости вирощування (рис. 3).

Залежність величини інтеґральної мікротвердости за Віккерсом можна пояснити ефектом Голла–Петча, оскільки зменшення розмірів структурних складових приводить до збільшення їхньої кількости за однакового вмісту армувальної фази, що, як наслідок, веде до збільшення кількости 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 Ґріффітсом, підвищує значення руйнувального напруження в матеріялі, тобто сприяє підвищенню його міцности та тріщиностійкости.

Таким чином, інтеґральна мікротвердість за Віккерсом і тріщиностійкість (K_{1C}) зростають зі зменшенням розмірів структурних складових у спрямовано закристалізованому евтектичному композиті SiC/$(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ (рис. 3, 5).

На рисунку 6 показано типовий відбиток індентора за Віккерсом після індентування на поздовжньому перерізі одержаного спрямовано армованого композиту SiC/$(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, вирощеного зі швидкістю у 2 мм/хв. Встановлено, що тріщини, паралельні до фази $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$, як правило, схильні відхилятися від прямого поширення з наступним затуханням (рис. 6). Тріщини в перпендикулярному напрямку добре визначені, добре поширюються через матричну фазу SiC і відхиляються або й перекриваються (мостикуються) армувальною фазою $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$. Відомо, що відхилення і мостикування

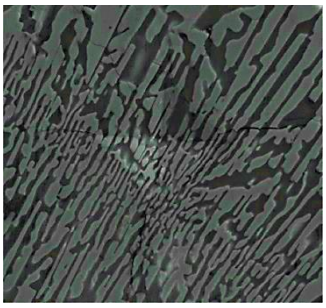


Рис. 6. Відбиток індентора за Віккерсом після індентування на поздовжньому перерізі спрямовано армованого SiC/$(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$-композиту.[6]

тріщин — це найбільш поширені механізми зміцнення у спрямовано закристалізованих керамічних евтектиках [9, 23, 24]. Такі механізми реалізуються завдяки наявності залишкових термічних напружень у фазових складових композитів, які виникають в результаті ріжниці коефіцієнтів термічного розширення фаз. Таким чином, в даному дослідженні тріщиностійкість одержаного композиту $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ було підвищено за рахунок залишкових напружень, які виникли через ріжницю коефіцієнтів термічного розширення в SiC ($4{,}0\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$) [21] і $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$ ($8{,}55\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$) [24].

Через менший коефіцієнт термічного розширення матрична фаза карбіду Силіцію перебуває в стисненому стані, що сприяє реалізації механізмів відхилення та мостикування тріщин [25].

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, в роботі методом безтиґльового зонного топлення був успішно синтезований спрямовано закристалізований евтектичний композит системи $SiC/(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$. Мікроструктура одержаних композитів представляє собою матрицю з карбіду Силіцію, спрямовано армовану високоентропійним диборидом $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})B_2$. Зі збільшенням швидкости вирощування від 1 до 3 мм/хв. у композиті поперечний розмір армувальної фази, а також віддаль між лямелями зменшуються. Фазовий і хемічний аналізи повністю підтверджують результати мікроструктурних досліджень.

Тріщиностійкість та інтеґральна мікротвердість одержаного композиту сягають, відповідно, $3{,}9\pm0{,}1$ МПа·м$^{1/2}$ і $24{,}9\pm0{,}5$ ГПа, що перевищує значення, одержані для евтектичних стопів на основі карбіду Силіцію, армованих індивідуальними диборидами перехідних металів.

Одержані результати вказують на високу перспективність подальшої розробки композиційних матеріялів на основі карбіду Силіцію, армованого високоентропійними керамічними стопами, для застосування в екстремальних умовах експлуатації.

ПОДЯКИ

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

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, *J. Am.*

Ceram. Soc., **90**: 1347 (2010); https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x
2. W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, *Scripta Materialia*, **129**: 94 (2017); https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018
3. Brian C. Wyatt, Srinivasa Kartik Nemani, Gregory E. Hilmas, Elizabeth J. Opila, and Babak Anasori, *Nat. Rev. Mater.*, 1 (2023); https://doi.org/10.1038/s41578-023-00619-0
4. T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**: 1079 (2010); https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03031.x
5. F. Monteverde and A. Bellosi, *J. Electrochem. Soc.*, **150**: B552 (2003); doi:10.1149/1.1618226
6. X. T. Zhao, H. L. Wang, and R. Zhang, *Key Engineering Materials*, **697**: 680 (2016); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.697.680
7. E. Eakins, D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee, *Metall. Mater. Trans. A*, **42**: 878 (2011); https://doi.org/10.1007/s11661-010-0540-8
8. H. Zhang, D. D. Jayaseelan, I. Bogomol, M. J. Reece, C. Hu, S. Grasso, and W. E. Lee, *Journal of Alloys and Compounds*, **785**: 958 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.208
9. J. Llorca and V. M. Orera, *Progress in Materials Science*, **51**: 711 (2006); https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.10.002
10. R. L. Ashbrook, *Journal of the American Ceramic Society*, **60**: 428 (1977); https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15527.x
11. I. Bogomol, T. Nishimura, O. Vasylkiv, Y. Sakka, and P. Loboda, *Journal of Alloys and Compounds*, **485**: 677 (2009); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.044
12. Z. Jiamin, Z. Degui, Z. Haiwen, I. Bogomol, S. Grasso, and C. Hu, *International Journal of Applied Ceramics Technology*, **15**: 619 (2018); https://doi.org/10.1111/ijac.12838
13. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, and S. Jiang, *Sci. Rep.*, **6**: 37946 (2016); https://doi.org/10.1038/srep37946
14. W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**: 1347 (2007); https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x
15. G.-J. Zhang, W.-M. Guo, D.-W. Ni, and Y.-M. Kan, *Journal of Physics*, **176**: 012041 (2009); doi:10.1088/1742-6596/176/1/012041
16. W. Fahrenholtz and G. Hilmas, *International Materials Reviews*, **57**: 61 (2012); https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000012
17. *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications* (Eds. W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, and Y. Zhou) (John Wiley & Sons: 2014); doi:10.1002/9781118700853
18. Jin-Hao Yuan, Wei-Ming Guo, Yang Liu, Shi-Kuan Sun, Xiao-Ming Duan, De-Chang Jia, and Hua-Tay Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**: 1629 (2022); https://doi.org/10.1111/jace.18209
19. I. Bogomol and P. Loboda, *Directionally Solidified Ceramic Eutectics for High-Temperature Applications*. In: *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
20. K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**: 13

(1982); https://doi.org/10.1007/BF00724706
21. K. E. Petersen, *Proceedings of IEEE*, **70**: 420 (1982); https://doi.org/10.1109/PROC.1982.12331
22. Gang Yao, William-Yi Wang, Pei-Xuan Li, Ke Ren, Jia-Qi Lu, Xing-Yu Gao, De-Ye Lin, Jun Wang, Yi-Guang Wang, Hai-Feng Song, Zi-Kui Liu, and Jin-Shan Li, *Rare Met.*, **42**: 614 (2023); https://doi.org/10.1007/s12598-022-02152-5
23. 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
24. P. B. Oliete, J. I. Pena, A. Larrea, V. M. Orera, and J. L. Lorca, *Adv. Mater.*, **19**: 2313 (2007); https://doi.org/10.1002/adma.200602379
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 Ave.,
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 diffraction patterns of the directionally solidified eutectic SiC/$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ alloy obtained at different growth rates: *а*—SiC–*Me*B_2 3 mm/min.; *б*—SiC–*Me*B_2 2 mm/min.; *в*—SiC–*Me*B_2 1 mm/min.; *г*—moissanite C3.

[2] **Fig. 2.** Microstructure in the transversal (*а*, *в*, *д*) and longitudinal (*б*, *г*, *е*) cross-sections to the growth direction of the directionally solidified eutectic SiC/$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ alloy obtained at different growth rates: *а*, *б*—1 mm/min.; *в*, *г*—2 mm/min.; *д*, *е*—3 mm/min.

[3] **Fig. 3.** Dependence of the transversal size of rods of high-entropy $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ boride (*а*) and distance between lamella (*б*) of the directionally solidified eutectic SiC/$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ alloy on the growth rate.

[4] **Fig. 4.** Distribution of chemical elements in the microstructure of the directionally solidified eutectic SiC/$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ composite.

[5] **Fig. 5.** Dependence of integral microhardness (*а*) and fracture toughness (*б*) of the directionally solidified eutectic SiC/$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ composite on the growth rate.

[6] **Fig. 6.** The Vickers indentation trace on longitudinal cross-section of the obtained SiC/$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ composite.

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 973–984
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.973

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.72.Ff, 64.70.dg, 64.70.Hz, 81.05.Bx, 81.10.Bk, 81.15.Jj, 81.15.Kk

Структура наношаруватих композиційних матеріялів системи Cu–Fe, одержаних методом електронно-променевого випаровування–конденсації

М. І. Гречанюк[1], О. В. Маценко[2], В. О. Шаповалов[3], В. Г. Гречанюк[2,3], І. М. Гречанюк[2], А. В. Козирєв[2]

[1]*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Омеляна Пріцака, 3, 03142 Київ, Україна*
[2]*Київський національний університет будівництва та архітектури, просп. Повітрофлотський, 31, 03037 Київ, Україна*
[3]*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, вул. Казимира Малевича, 11, 03650 Київ, Україна*

Проведено дослідження методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопій, кількісної металографії, а також рентґеноспектральної аналізи мікроскопічних об'ємів конденсованих композиційних матеріялів Cu–Fe, що містять 2,66–84,6 мас.% Феруму. Матеріяли з пористістю у 1,6% було одержано методом електронно-променевого високошвидкісного випаровування–конденсації у вакуумі на крицеву підкладинку із розділювальним шаром CaF_2. Досліджено особливості формування структури конденсованих матеріялів, що зумовлені процесами самоорганізації в умовах утворення й осадження пересичених розчинів, вивчено вплив вмісту другого компонента (Феруму) на структуру матричної фази стопу. Встановлено, що ці процеси пов'язані з формуванням стовпчастої та шаруватої структур матеріялу. Шерсткість підкладинки та неоднорідності структури розділювального шару мали помітний вплив на структуру та властивості одержаних зразків через шарувату природу конденсованого матеріялу та високу спадковість структурних елементів під час формування шарів. В результаті структурних досліджень зразків конденсованого матеріялу було встановлено, що характер аґреґатів із стовпчиків (або волокон), які в свою чергу складаються із частинок сфероїдальної, сочевицеподібної й інших форм, свідчить про те, що конденсація матеріялу відбувається у рідкій фазі після перетворення пари на рідину. Аналіза розподілу частинок, що утворюють поверхню конденсованого матеріялу, за розмірами свідчить про переважальну роль процесів коалесценції в їхньому зростанні. Дослідження

в широкому діяпазоні зміни концентрації двох компонентів системи Cu–Fe показали, що помітна мікрошаруватість, яка підвищує механічні властивості матеріялу, виникає за вмісту Феруму у понад 6 мас.%. За невеликої кількости Феруму у матеріялі частинки дисперсної фази, що осаджуються, утворюють конґломерати не більше 2,5 мкм, а самі не перевищують 0,1 мкм. Із збільшенням вмісту Феруму макроструктура поверхні змінюється: відбувається сфероїдизація частинок, що сприяє формуванню стовпчастої структури матеріялу, з'являються ознаки утворення безструктурної плівки.

The condensed composite materials of Cu–Fe containing 2.66–84.6 wt.% of iron are studied by optical and scanning electron microscopy, quantitative metallography, and x-ray spectral analysis of microscopic volumes. Materials with a porosity of 1.6% are fabricated by the electron-beam high-speed evaporation–condensation method in a vacuum on a steel substrate with a CaF_2 separation layer. The peculiarities and singularities of structure formation of these condensed materials, which are governed by the processes of self-organization under the conditions of formation and precipitation of supersaturated solutions, are investigated. The influence of the content of the second component (iron) on the structure of the matrix phase of the copper-based alloy is also studied. As revealed, these processes are related with the formation of a columnar and layered structure of the material. As noticed during the study, the roughness of the substrate and the heterogeneity of the structure of the separation CaF_2 layer have a noticeable effect on the structure and properties of the obtained samples. This is due to the layered nature of the condensed material and the high heredity of structural elements in the process of formation of these layers. As found as a result of structural studies of samples of condensed material, it is aggregated from columns (or fibres), which in turn consist of particles of spherical, lentils-like and other shapes. This indicates that the condensation of the material occurs in the liquid phase after the vapour-to-liquid transformation. Analysis of the size distribution of the particles, which form the surface of the condensed material, exposes the predominant role of coalescence processes in their growth. Studies in a wide concentration range of the two components of the Cu–Fe system show that a noticeable microlayering, which increases the mechanical properties of the material, occurs at an iron content of more than 6 wt.%. With a small amount of iron in the material, the particles of the dispersed phase, which precipitate, form conglomerates of no more than 2.5 μm, and they themselves do not exceed 0.1 μm. The macrostructure of the surface changes with increasing of iron content: the particles become spheroidized that contributes to the formation of the columnar structure of the material. In addition, there are signs of formation of a structureless film.

Ключові слова: композиційний матеріял, електронно-променеве випаровування, електронно-променева конденсація, випаровування–конденсація, шаруватість, стовпчаста структура, дефекти структури.

Key words: composite material, electron-beam evaporation, electron-beam condensation, evaporation–condensation, layering, columnar structure,

structural defects.

(Отримано 2 жовтня 2023 р.)

1. ВСТУП

Актуальні тенденції розвитку науки про матеріяли передбачають розробку нових композиційних матеріялів із компонентів, що мають різні фізико-механічні властивості, а також пошук нових методів одержання їх. В останній час з'ясовуються нові перспективи використання конденсованих матеріялів великої товщини, що ставить перед дослідниками ряд нових технологічних задач.

З огляду на те, що матеріялознавчі задачі структурної інженерії визначаються вимогами до функціональних властивостей виробів, в деяких випадках використання конденсованих матеріялів є доцільним. Перевага таких матеріялів полягає у можливості досягати заданих властивостей, що дає змогу свідомо реґулювати міцність, пластичність, робочі температури й інші важливі властивості матеріялу шляхом зміни співвідношення компонентів, параметрів технологічних процесів і впливу на структуру.

Електронно-променева технологія надає великі можливості для одержання композиційних матеріялів різного складу: NiCrAl, CoCrAl [1–4], Ni(Cr)–Al_2O_3 [5, 6], Cu–Mo [7–9], ZrO_2–Y_2O_3 [4, 10], Ti–Nb, Ni–Y, Cu–Cr, Cu–W [10]. Дана робота стосується дослідження мікрошаруватих композиційних матеріялів на основі системи Cu–Fe [11]. Метою є встановлення фізико-хемічних і технологічних умов формування таких матеріялів в умовах конденсації з парової фази, вивчення їхньої структури.

Електронний промінь, що має найбільший коефіцієнт вбирання енергії, а також значний діяпазон потужности та концентрації енергії, ефективно використовується як інструмент для виготовлення тонких (до 5 мкм) плівок радіо- й електротехнічного призначення, а також захисних, зносостійких і стійких до ерозії покриттів товщиною у понад 5 мкм [10, 12].

Техніка випаровування та конденсації металевих і неметалевих матеріялів у вакуумі передбачає осадження за різними температурними режимами. Осадження за відносно низьких температур уможливлює одержувати мікро- та наношаруваті матеріяли з великою кількістю недосконалостей кристалічної ґратниці у кожному із шарів. Для одержання конденсатів з доволі рівноважною структурою осадження слід проводити за температур у понад 1/3 температури топлення легкотопкого шару.

Судячи з численних повідомлень [13–15], властивості матеріялів Cu–Fe є чутливими до структури, а взаємна розчинність компонентів за звичайних умов є незначною [16–17], що збільшує

ймовірність утворення пересичених розчинів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання матеріялів на основі міді та заліза, конденсованих з парової фази, використовували промислову установку електронно-променевого високошвидкісного випаровування–конденсації у вакуумі Л2, що була розроблена й удосконалена на НВП «Елтехмаш» (м. Вінниця) [10, 12]. Для дослідження використовували методи оптичної макро- та мікроскопії, сканувальної електронної мікроскопії, металографії та рентґеноспектральну аналізу мікроскопічних об'ємів (МБС, Neophot-2, Superprobe-733 Jeol). Дослідні зразки мали розмір у 10×10 мм^2, що надавався їм після відділення конденсованого матеріялу від підкладинки. Використовувалися такі вихідні матеріяли: мідь марки М0-М3, залізо Армко, Ст3, цирконій Е635, Е110, Е125, R60702, ітрій ІтМ-1, ІтМ-2, а також CaF_2 67/548ЄЕС, 1999/45/ЄС.

Мідь і залізо після вакуумного дугового перетоплення (залізо — в секційному водоохолодному кристалізаторі в середовищі очищеного арґону) у формі зливків міді ($\varnothing$100 мм, $h>40$ мм) і заліза ($\varnothing$70 мм, $h<250$ мм) проточували на чистовий розмір ($\varnothing98{,}5\pm0{,}1$ мм і $\varnothing68\pm0{,}1$ мм відповідно), щоб унеможливити заклинювання їх у тиґлі. В цих зливках засвердлювали глухі отвори для розміщення наважок леґувальних добавок у вигляді знежиреного та висушеного остружка стопу цирконію й ітрію. Призначення леґувальних добавок полягало у пришвидшенні випаровування. Цирконій може пришвидшувати випаровування Купруму вдвічі. Разом з Ітрієм вони забезпечують утворення ванни-посередника, що складається переважно з Купрум–Цирконій–Ітрійової матриці евтектичного складу й анізотропних частинок сполуки $ZrCu_4$, що мають таку ж довжину, як і її глибина. Така структура та морфологія забезпечують високу швидкість випаровування у 40–60 мкм/хв.

Конденсацію проводили на шліфовану ($R_a=0{,}63$) крицеву підкладинку із Ст3 діяметром у 0,8–1 м і товщиною у 20 мм. Підкладинку, нагріту до 700°С, було завчасно вкрито розділювальним шаром CaF_2. Цю сполуку було обрано через високу термодинамічну стабільність ($\Delta G_{298}=1162{,}4$ кДж/моль), достатньо високу температуру топлення (1400°С) і розчинність у гарячій воді. CaF_2 наносили випаровуванням із лунки, яку попередньо засвердлювали на поверхні зливка заліза.

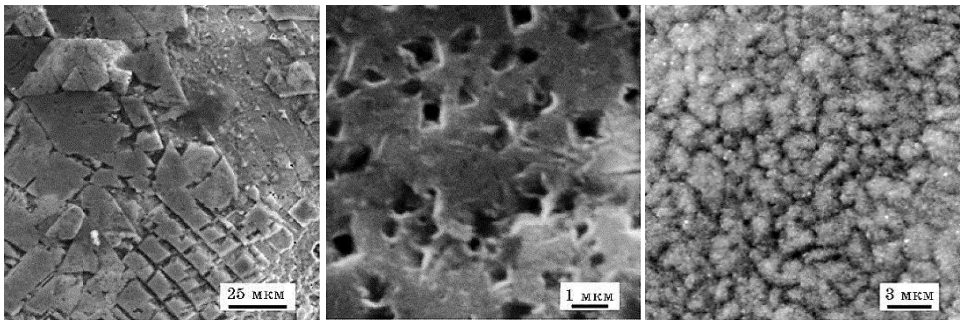
Шліфування підкладинки є необхідною частиною технологічного процесу одержання конденсованого матеріялу. Проте навіть досягнення реґламентованої шерсткости ($R_a=0{,}63$) не виключає виникнення борозен. У попередніх експериментах було встанов-

лено, що реґулярне розташування їх, зумовлене режимом механічного оброблення, істотно впливає на структуру матеріялу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження розділювального шару показали, що, в залежності від умов взаємочину в системі Fe–Cu–CaF_2–середовище, спостерігаються різні морфологічні типи структури розділювального шару, що виявляються під час механічного відділяння конденсатів. Встановлено, що основними з них є плівки з кристалохемічними особливостями твердіння складових стопу в системі Ca–F–Fe–Cu–середовище (рис. 1, *а*), тонкий шар композиційного матеріялу Fe–CaF_2 без ознак міжфазного взаємочину (рис. 1, *б*) й осад нанодисперсного металевого парового потоку (рис. 1, *в*). Рельєф і висока дисперсність поверхні вимагали створення однорідного технологічного шару, що було забезпечено нанесенням міді з парового потоку.

Структура починає формуватися з закріплення на поверхні розділювального шару зі сторони ванни-випарника зародкових частинок сферичної або сфероїдальної форми субмікронних розмірів (рис. 2, *а*). Наступним етапом є утворення на них дендритних волокон (рис. 2, *б*, *в*), що зростають і об'єднуються у стовпчики, аґреґати (рис. 2, *г*). Ці стовпчики можуть зростати в межах товщі конденсату або окремих її ділянок. В процесі об'єднання їхніх меж на одному рівні утворюється шаруватість. Вона мало помітна у мікроаналізі структури за вмісту Феруму у матеріялі до 6 мас.%. Особливості мікроструктури Cu–Fe-конденсату визначаються розвитком стовпчастої й шаруватої структур матеріялу та впливом викидів рідкої фази, що може порушувати формуван-



а *б* *в*

Рис. 1. Морфологічні типи структури розділювального шару: *а* — закристалізована плівка; *б* — шар матеріялу Fe–CaF_2; *в* — осад наночастинок.[1]

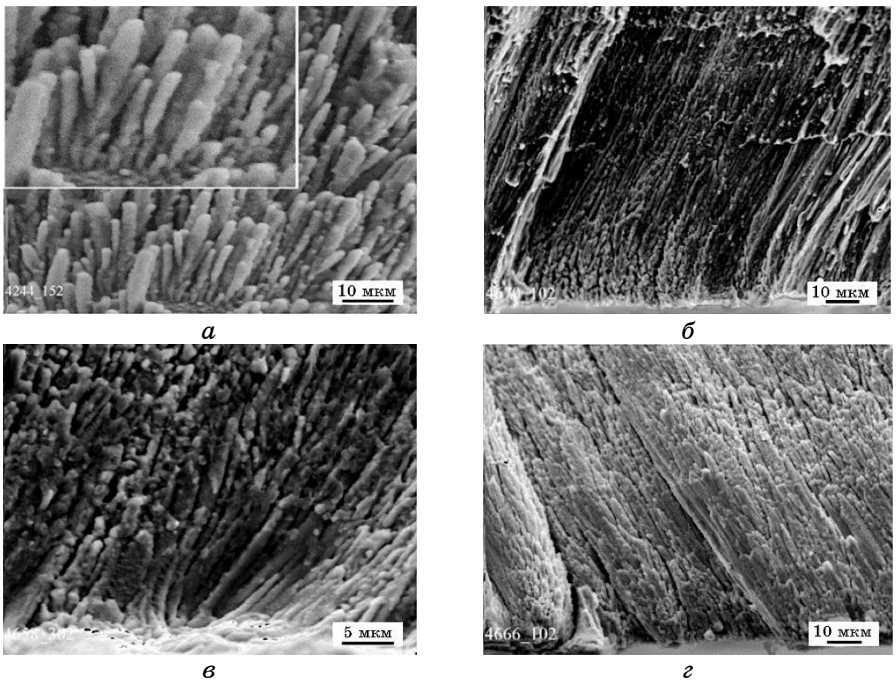


Рис. 2. Основні етапи структуроутворення конденсатів: *а* — одновісні волокна на зародкових частинках; *б*, *в* — дендритні волокна на частинках; *г* — стовпчики у конденсаті.[2]

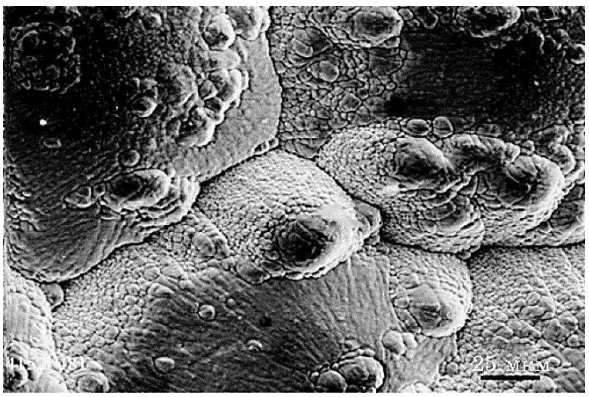


Рис. 3. Поверхня конденсату на технологічному шарі.[3]

ня цих шарів і стовпчиків.

Результати електронно-мікроскопічної аналізи (рис. 3) дають підстави вважати, що кожний стовпчик зростає шляхом нормального приєднання до зародкових сфероїдальних частинок, фор-

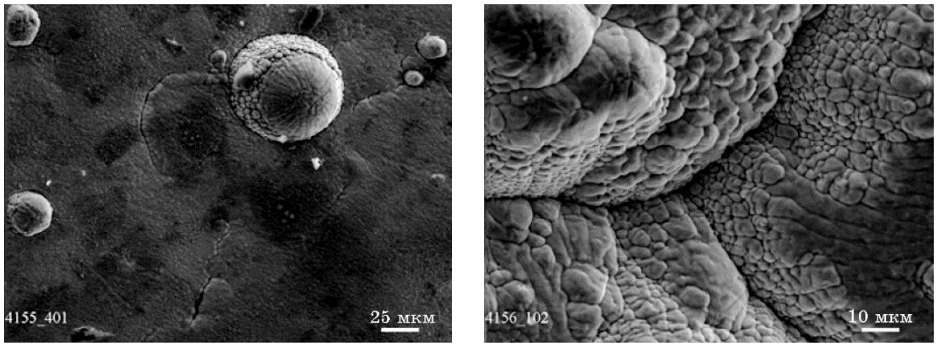
ма й розміри яких змінюються через процеси коалесценції, коаґуляції та консолідації з утворенням аґреґатів.

Структура зовнішнього шару аґреґатів свідчить про те, що формування структури відбувається в присутності рідкої фази після осадження пари, оскільки частинки у стовпчиках від розділювального шару мають переважно сферичну форму. Кількість частинок іншої форми зростає зі збільшенням розміру аґреґату та відповідає діючому ґрадієнту температур між крицевою підкладинкою, що нагрівається до 700°C, і ванною-випарником. Спостерігається перехід від конденсації пари у кристал через рідину до комбінації двох механізмів: перехід пари у кристал напряму та через рідину. Кінетики цих двох процесів відрізняються. Внаслідок цього відбувається формування мікрогетерогенної структури, що містить аномалії, які позначаються на властивостях (особливо, структурно чутливих) конденсованого матеріялу. Такою аномалією в структурі конденсату є стовпчики, що складаються зі сферичних і сочевицеподібних частинок. Їхній напрямок визначається паровим потоком, а морфологія — низкою фізико-хемічних чинників, в тому числі процесами коаґуляції та коалесценції рідиноподібних частинок.

Аналіза мікроструктури поверхні конденсованого матеріялу дає змогу зробити припущення про істотний вплив Феруму на аґреґатний склад парового потоку, що надходить до технологічного шару та формує конденсат. За малого вмісту Fe частинки дисперсної фази, що приєднуються до поверхні цього шару, утворюють конґломерати не більше 2,5 мкм, а самі не перевищують розміри у 0,1 мкм. Із збільшенням вмісту Fe до 40 мас.% макроструктура поверхні змінюється: внаслідок взаємочинів у системі Cu–Fe–O (в присутності рідкої фази) відбувається сфероїдизація частинок, що сприяє формуванню стовпчиків. З'являються ознаки утворення безструктурної плівки, що спостерігається на поверхні конденсату та на частинках у його перерізі (рис. 4).

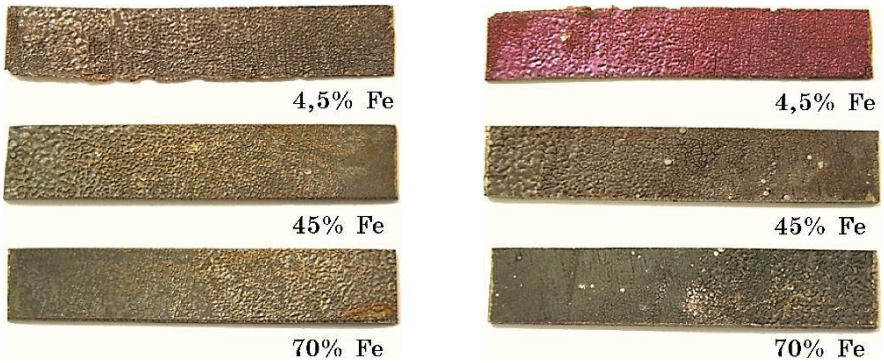
В цій роботі було одержано та досліджено двофазні композиційні матеріяли із вмістом Феруму від 2,66 до 84,42 мас.%.

На рисунку 5 наведено макроструктури поверхні зразків композитних матеріялів на основі міді із різним вмістом Феруму товщиною у 0,75–1,44 мм [10]. Порівняння зображень зразків зі сторони підкладинки із розділювальним шаром і зі сторони ванни-випарника свідчать про відтворення профілю підкладинки під час формування конденсованого матеріялу. Помітно рядність, яку викликано борозенками на поверхні підкладинки. Це підтверджено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Наслідування меж і рядків спостерігається у всій структурі конденсованого матеріялу, в тому числі на поверхні від ванни-випарника.



а *б*

Рис. 4. Особливості зародження та росту аґреґатів у конденсаті мідь–залізо.[4]



а *б*

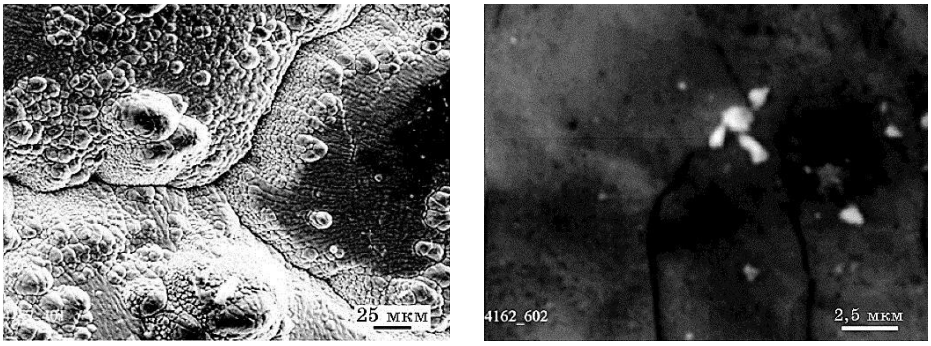
Рис. 5. Макроструктура поверхні зразків конденсованих матеріялів на основі міді різного кількісного складу: *а* — зі сторони підкладинки із розділювальним шаром; *б* — зі сторони ванни-випарника.[5]

Для всіх зразків спостерігається створення замкнених меж різної ширини в межах рядків зі схильністю цих меж до руйнування. Структура поверхні конденсату від підкладинки в таких межах відповідає закристалізованому розтопу з ознаками кристалічности та без них. В цих межах на стороні від ванни-випарника утворюється нова аґреґована структура. Вона представлена самоорганізованими стовпчиками (або волокнами), що зароджуються на поверхні розділювального шару та біля його межи із ванною-випарником. Такі стовпчики (волокна) зростають, ущільнюючись, і, збільшуючись за розмірами, утворюють аґреґати з вершинами. Деякі з них, за умов завершення процесу конденсації в середовищі, що збагачене домішками, отоплюються

(рис. 4).

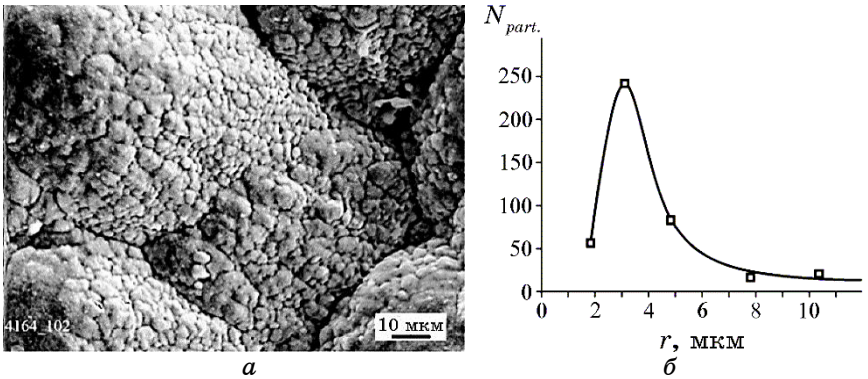
Аналіза поверхні конденсату зі сторони ванни-випарника дає змогу зробити висновки про різнорівневий характер цієї структури (рис. 6, *а*) і про вплив домішок, в тому числі твердих, на процеси конденсації (рис. 6, *б*). Характер аґреґатів зі стовпчиків (або волокон), що в свою чергу складаються із частинок сфероїдальної, сочевицеподібної та інших форм, свідчить про те, що конденсація відбувається у рідкій фазі після перетворення пари на рідину.

Результати аналізи поверхні аґреґатів методом кількісної металографії задля визначення середнього розміру частинок, що їх утворюють, і розподіл частинок за розмірами наведено на рис. 7 [11, 18]; вони цілком узгоджуються з уявленнями про механізм



а *б*

Рис. 6. Поверхня конденсату зі сторони ванни-випарника: *а* — різнорівнева поверхня аґреґатів; *б* — тверді домішки на поверхні аґреґатів.[6]



а *б*

Рис. 7. Структура поверхні аґреґатів у конденсованому матеріялі, що містить 34 мас.% Fe [11, 18] (*а*); *b* — розподіл частинок за розмірами ($N_{part.}$ — кількість частинок, r — їхній середній радіюс).[7]

утворення зародків кристалізації та зростання частинок на різних стадіях випаровування.

Вважається, що осадження атомів на підкладинку відбувається в декілька стадій. На першій стадії на поверхні підкладинки (можливо, на її дефектах) утворюються зародки. Друга стадія полягає у зростанні цих зародків шляхом поступового приєднання окремих атомів внаслідок ефективних зіткнень чи поверхневої дифузії. В нашому випадку форма кривої (рис. 7, *б*) свідчить про переважну роль саме коалесценції в зростанні частинок. Форма частинок аґреґату уможливлює припустити, що вона відбувається внаслідок зіткнення двох або навіть декількох частинок у просторі над ванною-випарником.

Враховуючи стохастичний характер технологічних і фізико-хемічних процесів, що супроводжують одержання конденсованого матеріялу з парової фази, точно визначити кінетику процесу кристалізації за функцією розподілу неможливо, проте це припущення підтверджується також даними сканувальної електронної мікроскопії. Сферична та сочевицеподібна форми частинок, що зростають, об'єднуючись у волокна, свідчать про самоорганізацію шляхом переважно рідиноподібної коалесценції. Аналіза щільности одержаних матеріялів показала, що їхня пористість становить у середньому 1,6%.

4. ВИСНОВКИ

Проведено комплексне дослідження конденсованих композиційних матеріялів на основі міді (2,66–84,6 мас.% Феруму), яких було одержано методом високошвидкісного випаровування–конденсації у вакуумі. Встановлено, що характер самоорганізації структури конденсату в процесі його формування пов'язаний із зародженням і зростанням волокон, утворенням дендритів на їхній основі, формуванням аґреґатів з них, ущільненням елементів структури під час масоперенесення матеріялу, що конденсується, на підкладинку. Шерсткість підкладинки та неоднорідності структури розділювального шару сильно впливають на структуру та властивості одержаного матеріялу в усьому його об'ємі через спадковість рядків і меж. Встановлено, що помітна мікрошаруватість у конденсованому матеріялі, що підвищує його механічні властивості, виникає за вмісту Феруму в матеріялі у понад 6 мас.%. За невеликої кількости Феруму у матеріялі частинки дисперсної фази, що осаджуються, утворюють конґломерати не більше 2,5 мкм, а самі не перевищують 0,1 мкм. Із збільшенням вмісту Феруму до 40 мас.% макроструктура поверхні змінюється: відбувається сфероїдизація частинок, що сприяє формуванню стовпчастої структури матеріялу, з'являються ознаки утворення

безструктурної плівки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. T. O. Prikhna, I. M. Grechanyuk, M. V. Karpets, M. I. Grechanyuk, G. A. Bagliuk, V. G. Grechanyuk, and V. A. Chornovol, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **61**, Nos. 1–2: 70 (2022); https://doi.org/10.1007/s11106-022-00296-8
2. T. O. Prikhna, I. M. Grechanyuk, M. V. Karpets, M. I. Grechanyuk, G. A. Bagliuk, V. G. Grechanyuk, and O. V. Khomenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **61**, Nos. 3–4: 230 (2022); https://doi.org/10.1007/s11106-022-00310-z
3. I. M. Grechanyuk, M. I. Grechanyuk, G. A. Bagliuk, V. G. Grechanyuk, O. V. Khomenko, O. V. Dudnik, and V. I. Gots, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **61**, Nos. 7–8: 459 (2022); https://doi.org/10.1007/s11106-023-00333-0
4. M. I. Grechanyuk, I. M. Grechanyuk, Y. N. Yevterev, V. G. Grechanyuk, T. O. Prikhna, G. A. Bagliuk, V. I. Gots, O. V. Khomenko, O. V. Dudnik, and O. V. Matsenko, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **61**, Nos. 5–6: 328 (2022); https://doi.org/10.1007/s11106-022-00320-x
5. M. I. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk, V. A. Shapovalov, I. M. Grechanyuk, O. V. Matsenko, A. V. Kozyrev, and V. I. Gots, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 883 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.883
6. M. I. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk, A. M. Manulyk, I. M. Grechanyuk, A. V. Kozyrev, and V. I. Gots, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 683 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.683
7. V. G. Grechanyuk, N. I. Grechanyuk, V. O. Chornovol, A. V. Kozyrev, V. I. Gots, A. V. Matsenko, V. A. Kulichenko, T. D. Grabina, and Yu. I. Kozyreva, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 7: 927 (2022); https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0927
8. N. I. Grechanyuk, V. P. Konoval, V. G. Grechanyuk, G. A. Bagliuk, and D. V. Myroniuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **60**, Nos. 3–4: 183 (2021); https://doi.org/10.1007/s11106-021-00226-0
9. N. I. Grechanyuk and V. G. Grechanyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Nos. 11–12: 633 (2018); https://doi.org/10.1007/s11106-018-9938-4
10. N. I. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, Yu. A. Smashnyuk, V. G. Grechanyuk, and A. Manulyk, *Nanocomposites VI: Nanoscience and Nanotechnology in Advanced Composites. The Minerals, Metals & Materials Series* (Eds. T. Srivatsan and M. Gupta) (Cham: Springer: 2019), pp. 105–113; https://doi.org/10.1007/978-3-030-35790-0_9
11. R. V. Minakova, M. I. Grechanyuk, V. G. Zatovskyi, M. E. Golovkova, G. E. Kopylova, O. P. Vasilega, and D. G. Verbylo, Pro Deyaki Osoblyvosti Struktury i Vlastyvostei Tovstykh Parofaznykh Kondensativ na Osnovi Midi ta Zaliza [About Some Features of Structure and Properties of Vapour-Phase Condensate on the Copper and Iron Base], *Electron Microscopy and Strength of Materials. Ser.: Physics of Materials, Structure and Properties of Materi-*

als (Kyiv: IPM of the National Academy of Sciences of Ukraine: 2010), Iss. 17, p. 37 (in Ukrainian); http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/63513
12. N. I. Grechanyuk, G. A. Baglyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk, and Yu. A. Smashnyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, Nos. 1–2: 113 (2017); https://doi.org/10.1007/s11106-017-9878-4
13. C. Biselli and D. G. Morris, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42**, No. 1: 163 (1994); https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90059-0
14. J. D. Verhoeven, S. C. Chueh, and E. D. Gibson, *Journal of Materials Science*, **24**: 1748 (1989); https://doi.org/10.1007/BF01105700
15. Z. Wu, J. Zhang, Y. Chen, and L. Meng, *Journal of Rare Earths*, **27**, No. 1: 87 (2009); https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60197-0
16. X. Sauvage, F. Wetscher, and P. Pareige, *Acta Materialia*, **53**, No. 7: 2127 (2005); https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.024
17. C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **25**: 320 (2004); https://doi.org/10.1007/s11669-004-0150-5
18. N. I. Grechanyuk, R. V. Minakova, M. E. Golovkova, N. V. Minakov, D. G. Verbilo, and G. E. Kopylova, Formirovanie Metodom Ehlektronno-Luchevogo Ispareniya–Kondensatsii Cu–Fe i Cu–Ni Kompozitsionnykh Materialov i Ikh Svoistva [Formation of Cu–Fe and Cu–Ni Composite Materials by Electron-Beam Evaporation–Condensation Method and Their Properties], *Electrical Contacts and Electrodes* (Kyiv: IPM of the National Academy of Sciences of Ukraine: 2012) (in Russian); http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/63598

[1]*I. M. Frantsevych Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Omeljan Pritsak Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*
[2]*Kyiv National University of Construction and Architecture, 31, Povitroflotsky Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine*
[3]*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine, 11, Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

[1] **Fig. 1.** Morphological types of the structure of the separation layer: *а*—crystallized film; *б*—Fe–CaF_2 material layer; *в*—sediment of nanoparticles.
[2] **Fig. 2.** Basic stages of structure formation of the condensates: *а*—uniaxial fibres on seed particles; *б*, *в*—dendritic fibres on particles; *г*—columns in condensate.
[3] **Fig. 3.** The surface of the condensate on the technological layer.
[4] **Fig. 4.** Features of nucleation and growth of aggregates in copper–iron condensate.
[5] **Fig. 5.** Surface macrostructure of samples of copper-based condensed materials with different quantitative composition: *а*—from the side of the substrate with a separating layer; *б*—from the side of the evaporator bath.
[6] **Fig. 6.** Condensate surface from the side of the evaporator bath: *а*—uneven surface of aggregates; *б*—solid impurities on the surface of aggregates.
[7] **Fig. 7.** The surface of the aggregates in the condensed material with 34 wt.% Fe [11, 18]: *а*—structure of surface; *б*—particle-sizes' distribution ($N_{part.}$—number of particles; r—their average radius).

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 985–1000
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.985

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 44.05.+e, 66.70.Lm, 81.05.Mh, 81.05.Zx, 83.80.Mc, 87.85.jc

Peculiarities of Nanostructured Fabrics for Operation Under Thermal Impact

O. V. Kolosnichenko[1], N. V. Ostapenko, T. V. Struminska[1], M. Yu. Barabash[3,4], D. S. Leonov[3], N. V. Skliarenko[2], T. V. Lutsker[1], T. V. Remenieva[1], H. M. Oliinyk[1], L. V. Navolska[1], and M. V. Kolosnichenko[1]

[1]*Kyiv National University of Technologies and Design, 2, Mala Shiyanovs'ka Str., UA-01011 Kyiv, Ukraine*
[2]*Lutsk National Technical University, 75, Lvivska Str., UA-43018 Lutsk, Volyn region, Ukraine*
[3]*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13, Pokrovs'ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine*
[4]*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', 37, Beresteiskyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

The article considers the urgent issue of developing protective clothing for work in adverse conditions during ultra-high heat exposure. As found, the heat-protective military clothing insufficiently provides the necessary preservation and impedes the calculation of the maximum effective time of protective action under severe operating conditions. As shown, the nanotechnology in the creation of modern textile materials tends to grow in accessibility from the economic and technological point of view. Therefore, new capabilities have emerged for modelling technological processes carried out at the nanoscale level. The advancement of this area is fostered by the growing demand for the latest materials with fundamentally new properties. This up-to-date approach is being applied and further developed in the research laboratories of the Kyiv National University of Technologies and Design. As confirmed, in multilayer clothing, the amount of air layers between individual layers of materials is insignificant. In addition, the amount of air layers in the garment package, rather than in the package of materials of the corresponding garment components, is found to be more significant. This is the factor being relied upon

in the development of complex types of overalls for critical applications. Design and practical approaches to the creation of effective thermal protective packages applying modern textile materials of the 'advanced textiles' class are proposed in order to reveal the possibilities of creating critical components and elements of clothing as a starting point for the development of types of heat-protective clothing.

Розглянуто актуальну проблему проєктування захисного одягу для робіт у несприятливих умовах під час надвисокого теплового впливу. Виявлено, що теплозахисний спецодяг військового призначення неповною мірою забезпечує необхідне збереження й ускладнює визначення граничнo допустного часу захисної дії згідно з важкими умовами експлуатації. Показано, що нанотехнології у створенні сучасних текстильних матеріялів стають нині все більш доступними з економічного та технологічного погляду. Тому з'явилися нові можливості моделювання технологічних процесів, які відбуваються на наномасштабному рівні. Розвиток цього напряму визначається зростаючим попитом на новітні матеріяли з принципово новими властивостями. Такий сучасний підхід застосовується та розробляється у наукових лабораторіях Київського національного університету технологій та дизайну. Доведено, що в багатошаровому одязі величина прошарків повітря між окремими шарами матеріялів є незначною. Виявлено, що в пакеті одягу, та не в пакеті матеріялів відповідних вузлів одягу величина повітряних прошарків більш значуща. Такий ефект використовується для створення складних видів спецодягу відповідального призначення. Запропоновано проєктно-практичні підходи щодо створення ефективних теплозахисних пакетів із застосуванням сучасних текстильних матеріялів класу 'advanced textiles' з метою виявлення можливостей проєктування критичних вузлів і елементів одягу як підґрунтя розробки різновидів теплозахисного одягу.

Key words: clothing design, thermal protection of a human, heat-protective clothing for special purposes, textile barrier materials, multilayer protective clothing, thermal protection characteristics of materials, heat-protective costumes.

Ключові слова: проєктування одягу, тепловий захист людини, теплозахисний одяг спеціяльного призначення, текстильні бар'єрні матеріяли, багатошаровий захисний одяг, теплозахисні характеристики матеріялів, костюми теплозахисні.

(Received 7 November, 2024; in revised form, 12 November, 2024)

1. INTRODUCTION

As a primary objective of the innovation development in the creation of protective clothing, the implementation of the latest technologies and production facilities is crucial to ensure the entry into modern high-tech markets. The transition of design and production processes is aimed at fundamentally enhancing the protecting prop-

erties of human protective equipment for work in adverse environmental conditions. This mechanism requires subsequent advancement of scientific, technical and innovation policy to promote the quality and competitiveness of the final product. With this range of objectives outlined, the relevance of the present study is determined. The selected approach is distinguished by a higher complexity and depth of the functional concept of previous studies by the authors of the scientific school of ergonomics and design of special-purpose clothing. Of importance is the analysis of the nature and context of real production operations in relation to human work in conditions of high temperature exposure and other extreme hazardous factors of an aggressive environment.

The work of a human in conditions of advanced temperatures may only be enabled by the use of heat-protective special clothing (HPSC). In the current scientific environment, the development of effective heat-protective clothing is an urgent matter, the complexity of which is conditioned by the multi-parametric nature of the tasks of designing, manufacturing and operating the clothing. Of particular urgency is the challenge of creating an effective HPSC designed to protect a human from the effects of a combination of thermal factors—thermal radiation, high air temperature, flame, and contact with heated objects. Consequently, human work in a variety of environmental conditions and temperatures necessitates scientifically based approaches to the development of special heat-protective clothing. This requirement holds especial relevance in conditions that dramatically deviate from normal and are approximating extreme levels, which places a major responsibility on the developers of protective clothing in terms of reducing production injuries and fatalities during traditional and emergency rescue operations of varying severity.

It is suggested that the sets of special protective clothing currently in service in Ukraine and abroad for traditional and emergency rescue operations be divided into two groups depending on the type of work. As for conventional work in the oil and gas industry, the following lightweight protective suits are used: jackets and trousers (or semi-coveralls), coveralls of various types, as well as overalls of known global brands AVER (Germany), TWIMAN-TEMPLETON&CO (USA), DU PONT (USA), *etc*. In case of minor outbreaks of fire, insulating lightweight costumes or coveralls, as well as overalls by AVER, EXGALOR (Germany), DU PONT (USA), COMASEC (France), *etc*. are used for carrying out repair work [1].

The variety of types and operating conditions of special protective clothing implies that the clothing developer is aware of physiological and hygienic standards, when selecting the entire set of equipment, as well as takes into account the organism's functional

reactivity to external factors. Operational experience with heat-protective clothing illustrates not only does it not fully provide the necessary protection, but in some cases it causes additional thermal dangers. This effect is caused by the thermal failure and flashover of the constituent materials. The reason for this stems from insufficient research on the resistance of HPSC materials to thermal factors caused by the limited laboratory and experimental basis, which inevitably leads to a difficulty in determining the maximum effective time of protective action of heat-protective clothing under specific operating conditions.

Lately, nanotechnology has grown into a more accessible medium from an economic and technical point of view. Now, it appears possible to model processes running at the nanoscale. Such a tendency is stimulated by the ever-growing demand for the latest materials with fundamentally new properties. It is the development of nanomaterials with new thermophysical properties that is an all-purpose solution to many problems in the light industry. The convergence of nano-, info-, bio-, and cognitive technologies may serve in the prospect as a key to prolonging the active stage of human functioning. The identified areas direct the level of future technologies, which are often associated with the creation of hybrid structures capable of combining and connecting organic fragments with inorganic ones or living tissues with synthetic components. The modern technologies mentioned above may impart new properties in the development of materials with primarily unique strength, elasticity, thermal conductivity (thermal protection), and significantly accelerate the search for new ecological systems with advantageous properties [2–5].

The aim of the work is to study the process of heat transfer through a protective package of materials in a passive mode of protection, as well as to determine the temperature of the subjoint space and the time of protective action of the sets to solve the problems of developing varieties of heat-protective clothing.

The specificity of developing heat-protective clothing depends on the modes and parameters of thermal load during operation and is characterized by a passive or active degree of protection. According to the ergothermic load of a human, when working in personal protective equipment (PPE), as well as the thermal resistance of the package, which is determined by the combination of materials to provide barrier multifunctional heat protection, the main characteristic of a human's comfortable state remains the temperature of the subjoint space.

2. MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH

At the end of the twentieth and beginning of the twenty-first cen-

tury, there was a significant expansion of the production of various technical and environmental materials (eco-, agro-, geo-, and construction textiles, *etc.*), along with materials for clothing with special properties: heat-protective, heat-repellent, antistatic, electrically conductive, antibacterial, sorptive, waterproof, *etc.* [5–9]. They have a corresponding application in specific types of clothing (protective, medical, sportswear, *etc.*). Such materials, as a rule, demonstrate several properties and can be used as separate layers of clothing and underwear, as well as, in a layered form in certain clothing packages in accordance with the zonal placement on different parts of the human body, generating barrier multifunctional protection. As intended, diverse properties of such multifunctional materials may be obtained by mixing fibres with a variety of properties; modifying textile materials and their surfaces; creating multilayer materials, *etc*.

Over the years, the Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD) has pursued research into the development of new types of protective clothing and textile materials for their manufacture and industrial production. With the use of KNUTD laboratory equipment, a technology for obtaining materials based on a thermoplastic polymer composition modified with Ag, Cu, and Fe nanoparticles by depositing the molten mass of metal nanodispersion on the low-melting surface of a polypropylene granule was established [1, 10–14]. Such barrier materials enable the creation of clothing with predictable protective properties by combining layers of materials into packages, according to the zoning of the clothing surface and the properties of each material. When designing personal protective equipment, taking into account environmental conditions and human capabilities, the process of selecting the initial parameters results in a compromise optimization of the life support system. The protective role of clothing increases particularly in cases of extreme external exposure (temperature 35–40°C and above) and when the natural thermoregulation system is unable to maintain thermal homeostasis at a given level [1, 10–11, 15].

Therefore, today brings about the emergence of new types of lightweight, durable composite materials for a wide range of applications, including materials for insulating clothing for various purposes, sportswear and paraphernalia, as well as medical products. The use of biomimetic nanomaterials and materials for medical purposes, in particular for personal protective equipment, various auxiliary tools, face protection masks, surgical implants, sets the stage for ensuring the high level of human safety in extreme environmental conditions, and for high-quality and effective medical care in case of emergencies [2, 15–19].

Nanotechnology enables the creation of new systems for visualiz-

ing the surface of materials with high accuracy. The development and use of the latest materials and nanotechnologies is the main driving force behind the modernization and advancement of production, infrastructure, and the social sphere. Another breakthrough is the spread of self-assembly production technologies; namely, the so-called 'desktop nanofactory' is capable of producing certain products with molecular precision and in a short time [20–22]. Intelligent functional structural materials with high strength, ductility, lightness, transparency, and reflectivity substitute metals and plastic compositions these days, possessing an increased ability to improve the technical properties of products: resistance to radiation and corrosion, high and low temperature effects, material ageing, *etc*. Challenges in this regard include a deficiency of modern scientific and industrial equipment for the development of new materials based on nanotechnology and the production of nanoproducts for various purposes; a shortage of high-quality domestic raw materials; a demand for qualified personnel; competition in the markets; and the need for substantial investments in organizing large-scale production of significant volumes. Promising markets to focus on are textiles and leather goods, medical equipment and medical supplies. The methodology of theoretical research is grounded in the basic provisions of the theory of heat and mass transfer, and in the fundamental principles of the theory of thermoelasticity of shells and plates.

3. DISCUSSION

Heat-resistant nanostructured composite, ceramic, and metal materials prove vastly beneficial in many industries due to their resistance to chemical decomposition at elevated temperatures. It is materials with such properties that should not only be used in various types of PPE, but also to protect humans from ultra-high heat, which are up to now on the list of most demanded in the manufacture of reliable products. It should be noted that the main contribution to thermal protection of a human is made by such groups of PPE as special clothing and insulating costumes, which are types of protective overalls (Fig. 1). Such PPE operates under conditions of various thermal effects and degrees of protection corresponding to the operating conditions [1, 16, 22–25], making it necessary to study the peculiarities of heat transfer in the subjoint space packages for the purpose of their qualitative development and design.

The presented varieties of heat-protective clothing indicate that the generalized classification of costumes is lightweight and insulating, and that they meet the standards and specifications for PPE. Lightweight protective clothing is of high mass and is made of

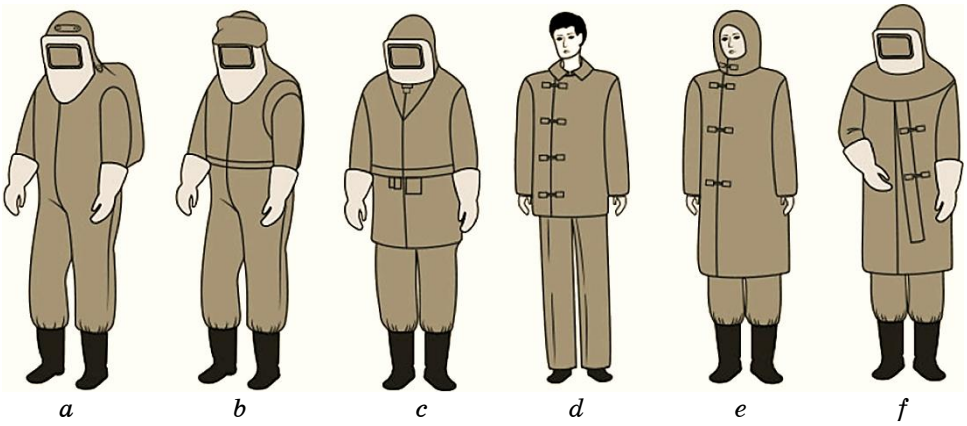


Fig. 1. Varieties of heat-protective costumes, coveralls, insulating sets of special clothing.

thick materials of high surface density. Insulating suits that function as emergency protection against extremely high temperatures are of even more mass, which puts an additional strain on the human and requires careful study of the composition of materials and their thermal protection characteristics for specific clothing design conditions.

Overalls are known to represent an approximate three-dimensional shape of the human body, formed by connecting individual cut parts using various (primarily threaded) joints. Overalls can be single-layer; however, complex, multilayer, multicomponent overalls are more commonly used [1, 16–18, 22].

In multilayer clothing, the amount of air layers between individual layers of materials is insignificant, due to these layers being bonded to each other at the edges and in the middle areas of the clothing. Between individual types of overalls, in the so-called garment package (rather than in the package of materials), the amount of air interlayers is more significant. This factor is the primary driver in the creation of sophisticated overalls for critical applications. Their size depends on the allowances for a loose fit, which for overalls range from 1.5 to 2.0 cm. While this means that the size of air interlayers between the layers of clothing is the same, it is certain that an increase in allowances contributes to an increase in air interlayers in clothing.

The intricate shape of the human body, and the way it performs certain movements, leads to a considerable imbalance of air layers in the package of a set of overalls. The high thermal insulation properties of air in an inert state necessitate considering it when determining the total thermal insulation properties of clothing.

It is known that the thermal insulation of the human body for the account of clothing is expressed by the value of the average total thermal resistance. For a package of overall materials, the equation is as follows [1, 12, 23, 25]:

$$R_{sum} = \sum_{1}^{n} \frac{\overline{\delta}_{air}}{\lambda_v} + \sum_{1}^{m} \frac{\overline{\delta}_f}{\lambda_f} + \frac{1}{\alpha}, \quad (1)$$

where $\sum_{1}^{n} \overline{\delta}_{air}/\lambda_{air}$ is the sum of thermal resistances of n air layers in the clothing; $\sum_{1}^{m} \overline{\delta}_f/\lambda_f$ is the sum of thermal resistances of m layers of fabric in the clothing; $1/\alpha$ is heat transfer coefficient; λ_{air} is air thermal conductivity coefficient; λ_f is thermal conductivity coefficient of the fabric; δ_{air} is the average measured thickness of the air interlayer between the layers of materials, as well as between the linen and human skin; δ_f is the average measured thickness of the materials.

All the terms of the sum of Eq. (1) are variable values. The first two of them determine the average equivalent resistance and depend on the constructive structure of the clothing, the last one, namely, surface thermal resistance, is largely determined by the resistance of the environment, each of which is to be considered.

The thermal resistance of air layers in clothing varies with their thickness and thermal conductivity. Maximum thermal insulation is achieved through the inertness of air, *i.e.*, when heat is transferred by conduction. Air stillness is feasible in narrow layers not exceeding 1.27 cm [24]. For this reason, air layers in overalls above this value are impractical. Since 1.27 cm is the maximum value, the largest average air interlayer should strive to a lower value. Given that a set of clothes consists of several items that a human wears in layers, starting with underwear, there is natural pressure from the outer layers on the inner ones. This reduces the size of air layers in a set of clothes in correspondence with certain indicators of the elastic properties of fabrics and construction details.

The air inertness generated by sequentially applying the clothing items depends not only on the size of the air layers: movement patterns, gait, and working postures change the size of the air layers of the clothing. In addition to heat transfer by conduction, a convective component occurs, as a result of which the thermal conductivity of the air increases with the thermal resistance of the air layers decreasing, thereby reducing the thermal resistance of the entire set of overalls. Meanwhile, the circulation of air inside the clothing during human movement is by no means a disadvantage:

rather, it is even advisable, since human movements are accompanied by increased heat generation and automatic reduction of the total thermal resistance of clothing is required to maintain comfortable conditions in the sub-joint space. This is not the case, when, due to the presence of openings in the clothing, as well as the breathability of materials and seams, outside air enters the sub-joint space. In this regard, the convective component of the air in the layers rises with the increase in air velocity quite significantly, resulting in a dramatic decrease in the total thermal resistance of the clothing. Consequently, when developing protective clothing, it is imperative to take into account the variability of the total thermal resistance of its air layers. To maintain comfort conditions when a human moves, natural air circulation should be sustained by increasing air layers in clothing. At the same time, it is necessary to prevent air from entering the clothing, for which purpose blind fasteners, sealed joints of parts, and the application of air-resistant materials or substrates are advisable.

A similar nature is the variability of the total thermal resistance of materials in a clothing package depending on the nature of the fibre. The fibre composition of materials determines the thermal protection properties of fabrics, *i.e.*, the ability to keep air in a stationary state well or poorly. The amount of air contained in a material depends on the thickness, porosity and volumetric content of the material. The requirements for materials, as well as their ergonomics, allow us to determine with sufficient accuracy the total thermal resistance of the combination of materials included in the clothing package. Nonetheless, the diversity of requirements is unlikely to lead to a substantial increase of this value. Therefore, for the purpose of designing overalls with high heat protection performance, a prominent role is played by nonwoven insulating materials (substracts), the insulating properties of which are largely determined by their thickness and significant porosity. The softness and flexibility of these materials enables the designed shape of overalls to be shaped into any constructive structure. However, to maintain high heat protection properties, insulating membranes shall have good elastic properties, since the thermal insulation properties diminish with decreasing thickness.

The most critical component of the packages' thermal insulation properties belongs to the top material, the main purpose of which is to protect the entire set from the main aggressive environmental factor. But, under any combination of aggressive factors, one cannot neglect the changeability of the heat transfer coefficient due to the presence of the so-called 'boundary layer' of air at the interface between the outer surface of the clothing and the environment, further increasing the total thermal resistance. In Eq. (1), this is taken

into account by the third term.

Among the numerous parameters that affect the value of the heat transfer coefficient, the most influential for overalls are the constructive shape of the clothing (surface curvature factor) and air velocity. Considering that the human body is a complex spatial shape, clothing is unable to copy it in exact form, *i.e.*, it reflects the curvature factor to a high extent, but in a steadier form, especially in matters of the average heat transfer coefficient over the entire surface of the overalls.

As such, knowing the air velocity and assuming the clothing as a flat parallel plate or cylinder with a diameter of 0.18 m, the convective-conductive component of the heat transfer coefficient may be calculated by the theory of similarity. The radiation component of the heat transfer coefficient is a function of the temperature of the objects surrounding the human and the radiation constant of the outer fabric. The higher the equivalent resistance of the clothing, the more its surface temperature approximates the ambient air temperature, the smaller the temperature difference and the lesser the heat transfer by radiation. Therefore, when designing overalls, consideration should be given to the value of the surface thermal resistance of clothing and its variability, similar to thermal resistance.

The analysis of the components of Eq. (1) in relation to a set of protective clothing on a human indicates the complexity of the heat transfer process in the human-environment system, taking into account the constructive specifics of the clothing structure. The solution of the stated tasks appears to be possible when conducting an array of theoretical studies and their experimental confirmation, calculating the time of the protective effect of the set in order to predict the behaviour of types of heat-protective clothing, as well as keeping in view its constructive and technological level for specific situations and searching for unified models of design solutions.

Summarizing, the paper outlines the directions of basic research addressing the problem of developing heat-protective clothing to determine heat loss of the body and human comfort zones in heat-protective clothing, heat-protective properties of materials and thermal insulation membranes, thermal protective properties of material packages and clothing in general. The first group of issues is within the competence of hygienists, without whom no research on protective clothing and further advancement of this area is practicable. Long-term cooperation between the authors and physiologists and hygienists led to the successful completion of the tasks [1, 12–14, 16–19]. Other areas require separate studies of the heat protection properties of fabrics and membranes, which is the key objective in accordance with the aim of the present work. It is associated

with the disclosure of the mechanisms of the immobilizing properties of textile materials, which should allow establishing rational values of their thickness, porosity, volumetric content, and elasticity. The results obtained allow us to proceed to a reasonable selection of materials and membranes to address the issues of designing overalls with specific heat-protective properties and calculating the time spent by humans working in adverse environmental conditions.

In calculating the effectiveness of human protection against thermal effects using a composition of layers of clothing materials, a stationary thermal regime is assumed. However, under the influence of powerful radiation fluxes and high atmospheric temperatures, in the course of clothing operation, it is necessary to take into account a significantly non-stationary thermal regime. The conventional methods of estimating heat-protective clothing in stationary training with a relatively short time of its stable operation may lead to major errors [12–14, 25]. For this reason, approaches have been developed to establish a mathematical model of nonstationary heat transfer through a multilayer set of clothing to the human body and an instrumentation base has been set up [17–19, 26–28].

The heat-protective clothing package is represented as a system of flat plates that may be separated by gas-air layers (Fig. 2).

For the sake of simplicity, suppose we neglect the effect of the steam flow formed by the evaporation of sweat and air from the surface of the human body on heat transfer through a set of clothes, since the influence of these flows is negligible.

The heat transfer in the i-th layer of clothing, $i = 1, 2, \ldots, j$, is described by the acclaimed Fourier–Kirchhoff heat-transfer equation:

$$c_i \rho_i \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x}\right), \tag{2}$$

where c_i, ρ_i, λ_i are the heat capacity, density and thermal conductivity of the i-th layer of clothing, which can be functions of the coordinate x, time τ and temperature T.

Should there be no gas-air space between the layers i and $i+1$, the thermal interaction between these layers is characterized by heat transfer conditions of the fourth grade at the boundary of their contact $x = x_{i+1}$:

$$\begin{cases} \lambda_i \dfrac{dT\left(x_{i+1} - 0, \tau\right)}{dx} = \lambda_{i+1} \dfrac{dT\left(x_{i+1} + 0, \tau\right)}{dx}, \\ T\left(x_{i+1} - 0, \tau\right) = T\left(x_{i+1} + 0, t\right), \end{cases} \tag{3}$$

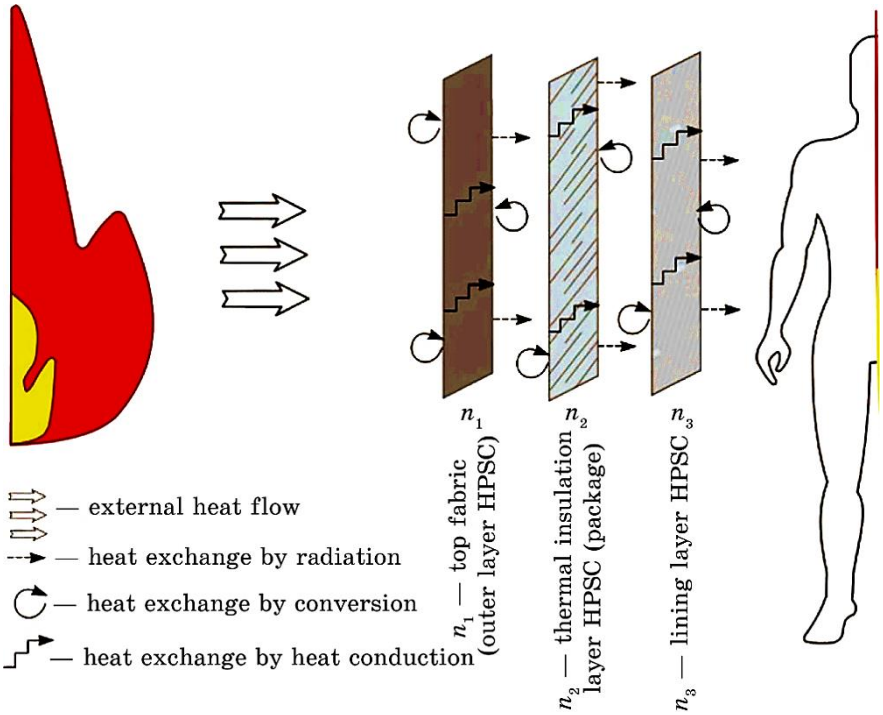


Fig. 2. Physical model of heat transfer through a package of materials of protective clothing.

where $T(x_{i+1}-0,\tau)$ and $T(x_{i+1}+0,\tau)$ are the limits of the temperature function T, when, at a constant time τ, point x proceeds to the point $x=x_{i+1}$, remaining in the clothing layer, respectively, i and $i+1$.

The heat transfer through a unit surface of the gas-air layer i, which has a thickness δ_i, is defined as

$$q_i=\frac{\lambda_f}{\delta_i}\left[T(x_{1+1},\tau)-T(x_i,\tau)\right]+\overline{\varepsilon}_i\sigma_0\left[\left(\frac{T(x_{i+1},\tau)}{100}\right)^4-\left(\frac{T(x_i,\tau)}{100}\right)^4\right], \quad (4)$$

where σ_0 is the radiation coefficient of an absolutely black body; $\overline{\varepsilon}$ is the given degree of blackness of the gas-air layer, which is determined by the values of the degrees ε_i and ε_{i+1} layers of the clothing i and $i+1$, by the ratio:

$$\overline{\varepsilon}_i=1/\left(\varepsilon_i^{-1}+\varepsilon_{i+1}^{-1}-1\right),$$

λ_v is thermal conductivity of air, referred to the medium tempera-

ture of the layer:

$$T_i = \frac{\left[T\left(x_{i+1},\tau\right) + T\left(x_i,\tau\right)\right]}{2}.$$

Pursuant to Eq. (5), for the conditions of complex heat transfer and clarity of the process description, it is convenient to introduce the effective thermal conductivity coefficient λ_{eff}, which is determined in accordance with the expression $q_i = \lambda_{eff_i}\delta_i^{-1}\left[T\left(x_{i+1},\tau\right) - T\left(x_i,\tau\right)\right]$, and is obtained by the relationship

$$\lambda_{eff,i+1} = \lambda_f + \frac{\bar{\varepsilon}\sigma_0\delta}{T\left(x_{i+1},\tau\right) - T\left(x_i,\tau\right)}\left[\left(\frac{T\left(x_{i+1}\right)+0,\tau}{100}\right)^{-4} - \left(\frac{T\left(x_{i+1}-0,\tau\right)}{100}\right)^{-4}\right]. \quad (5)$$

Air layers have a significant impact on the heat protection properties of clothing. It is common for the total thermal resistance of air layers to surpass that of the clothing layer composition. Depending on the composition of the clothing set, the total thermal resistance of the air layers may be several times greater (or less) than the thermal resistance of the clothing materials. With that said, the thickness of air layers for a set of household clothing is practically within 4–7 mm. Therefore, to determine the temperature $T_2(\tau)$ on the inner surface of the clothing separated from the body by an air layer ($i = 1$), an equation akin to Eq. (5) may be implemented:

$$q_T = \frac{\lambda_f}{\delta_1}\left(T_2 - T_1\right) + \bar{\varepsilon}_1\sigma_0\left[\left(\frac{T_2}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_1}{100}\right)^4\right]. \quad (6)$$

To meet the many and often contradictory requirements of consumers, it is essential that multifunctional textile materials be developed. Such consumer requirements are an impetus for researchers and textile manufacturers. The analysis of scientific and patent literature has revealed a consistent interest in the development of multifunctional textile materials [29–31].

With a large number of modern textile materials, referred to as advanced textiles, which are classified as high-tech and possess various physical, mechanical and thermal protection properties, it may be assumed that the method of layering (or joining) individual textile products into one structure enables the technical properties of textile composite materials to be adjusted within a wide range to ensure thermophysiological comfort. The mentioned works have been identified as promising for many years and have been successfully implemented in the research of the Kyiv National University

of Technologies and Design [1, 22, 32–33]. The most basic methods of obtaining multifunctional textiles (mixing fibres, modifying yarns, modifying the structure and surface of textile fabrics) are of limited potential. The transition to complex layered composite textile structures opens up wide opportunities for product manufacturing. Such structures should consist of different functional layers arranged in the right order. In recent years, global developments in this area have received a high priority: they are directly related to the creation of Intelligent Textiles and Smart Textiles—advanced and innovative textile materials.

4. CONCLUSIONS

It has been shown that the study of the heat-protective properties of clothing packages implies the issue of rational arrangement and alternation of materials with proven physical properties to obtain the optimal thermal insulation effect. It has been established that environmental factors and air layers of clothing material packages exert a significant influence. The composition of the material packages was calculated and determined, and the selection of physical models for the design of heat-protective clothing sets was substantiated. For the first time, a mathematical model of unsteady heat transfer through a multilayer set of heat-protective clothing was presented as a system of flat plates distributed by gas layers. Due to the air mobility, the model is considered for the case of flow around a circular cylinder under the influence of incoming air with a natural degree of flow tubulisation. The analytical equations for determining the temperatures on the inner surface of clothing, which is separated from the body by a clothing package and air layers, are obtained.

REFERENCES

1. S. M. Bereznenko, V. I. Vlasenko, I. A. Ihnat'yeva, M. V. Kolosnichenko, V. V. Kostryts'kyy, V. P. Popov, Ye. A. Prokopova, A. M. Slizkov, and N. P. Suprun, *Voloknysti Materialy ta Vyroby Legkoi Promyslovosti z Prognozovanymy Bar'ernymy Medyko-Biologichnymy Vlastyvostyamy. Teoretychni Zasady Tekhnologiy Vyrobnytstva Voloknystykh Materialiv z Prognozovanymy Bar'ernymy Medyko-Biologichnymy Vlastyvostyamy* [Fibrous Materials and Products of Light Industry with Predicted Barrier Medical-Biological Properties. Theoretical Foundations of Technologies for the Production of Fibrous Materials with Predicted Barrier Medical-Biological Properties] (Kyyiv: KNUTD: 2014), Ch. **1**.
2. N. V. Skliarenko, M. V. Kolosnichenko, A. S. Didukh, O. V. Kolosnichenko, and T. V. Remenieva, *International Journal of Design & Nature and Ecody-*

namics, **17**, No. 6: 875 (2022); https://doi.org/10.18280/ijdne.170607
3. D. Hofer, *Melliand Textilberichte*, **10**: 805 (2004).
4. Anita A. Desai, *Textil Magazine*, **5**: 73 (2003).
5. D. Schwabe, *Melliand Textilberichte*, **6**: 444 (2005).
6. Kalina Pashkevich, Maryna Kolosnichenko, Olga Yezhova, Olena Kolosnichenko, and Nataliia Ostapenko, *Tekstilec.*, **61**, No. 4: 224 (2018); doi:10.14502/Tekstilec2018.61.224-234
7. *Military Textiles. A Volume in Woodhead Publishing Series in Textiles: No. 73* (Ed. Eugene Wilusz) (Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd: 2010); https://elbdisliker.at.ua/TermBallInd/-E-Wilusz-Military_Textiles-BookFi-.pdf
8. S. Duncan, T. Mclellan, and E. G. Dickson, *Improving Comfort in Clothing. A Volume in Woodhead Publishing Series in Textiles: No. 106* (Ed. Guowen Song) (Woodhead Publishing Ltd: 2011), p. 320–369.; https://www.researchgate.net/profile/Guowen_Song/publication/309647418_Pages_from_Guowen_Song_Improving_Comfort_in_Clothing/data/581b6ec508ae12715aefdd9d/Pages-from-Guowen-Song-Improving-Comfort-in-Clothing.pdf
9. M. P. Bereznenko, V. I. Vislenko, N. G. Bandura, N. I. Kurlova, and I. Ya. Khokhlova, *Visnyk Kyyivs'kogo Natsional'noho Universytetu Tekhnolohiy ta Dyzaynu* [Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design], **25**, No. 5: 43 (2005) (in Ukrainian).
10. O. I. Volkov, V. V. Kostritskij, V. G. Kaplunenko, S. M. Bereznenko, and M. V. Kosinova, *Intelektual'nyy Bakterytsydnyy Tekstyl'* [Intelligent Bactericidal Textiles] (Patent Ukrayiny UA 916 l9C2, 10.08.2010) (in Ukrainian).
11. M. V. Kolosnichenko, *Visnyk Kyyivs'koho Natsional'noho Universytetu Tekhnolohiy ta Dyzaynu* [Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design], **10**, No. 2: 153 (2003) (in Ukrainian).
12. *Resnick Institute Report: Critical Materials for Sustainable Energy Application* (Pasadena, CA: California Institute of Technology: 2011); https://authors.library.caltech.edu/records/61e2c-aas81
13. N. P. Suprun, V. I. Vlasenko, and S. I. Arabuli, *Tekstyl' ta Bahatofunktsional'ni Tekstyl'ni Kompozytsiyni Materialy u Vyrobakh dlya Invalidiv ta Vazhko Khvorykh* [Textiles and Multifunctional Textile Composite Materials in Products for the Disabled and Seriously Ill] (Kyiv: KNUTD: 2011) (in Ukrainian).
14. Nataliia Ostapenko, Marina Kolosnichenko, Larysa Tretiakova, Tatyana Lutsker, Kalina Pashkevich, Alla Rubanka, and Halyna Tokar, *Tekstilec.*, **64**, No. 2: 136 (2021); https://doi.org/10.14502/Tekstilec2021.64.136-148
15. A. I. Rubanka, N. V. Ostapenko, M. M. Rubanka, O. V. Kolosnichenko, and K. L. Pashkevich, *Vlakna a Textil*, **24**, No. 4: 22 (2017); http://vat.ft.tul.cz/2017/4/VaT_2017_4_4.pdf
16. O. V. Kolosnichenko, N. V. Ostapenko, and M. V. Kolosnichenko, *Vlakna a Textil*, **23**, No. 2: 3 (2016); http://vat.ft.tul.cz/Archive/VaT_2016_2.pdf
17. T. V. Struminska, S. I. Prasol, E. V. Kolosnichenko, N. V. Chuprina, and N. V. Ostapenko, *Vlakna a Textil*, **26**: No. 4: 84 (2019); http://vat.ft.tul.cz/2019/4/VaT_2019_4_10.pdf
18. *Collection Foresight Projects: Foresight Projects Give Evidence to Policymakers to Help Them Create Policies That Are More Resilient to the Future* (Government Office for Science: 2013); http://www.bis.gov.uk/foresight

19. *GAO-14-181SP. Nanomanufacturing: Emergence and Implications for U.S. Competitiveness, the Environment, and Human Health* (Report to Congressional Requesters. United States Government Accountability Office) (Washington: 2014); https://www.gao.gov/assets/gao-14-181sp.pdf
20. O. V. Chepelyuk, Yu. H. Saribyekova, O. Ya. Semeshko, P. I. Vankevych, A. D. Chernenko, N. V. Ostapenko, O. V. Kolosnichenko, A. S. Prokhorovs'kyy, *Innovatsiyni Tekhnolohiyi Vyrobnytstva Tekstyl'nykh Materialiv i Vyrobiv Viys'kovoho ta Spetsial'noho Pryznachennya* [Innovative Technologies for the Production of Textile Materials and Products for Military and Special Purposes] (Kherson: Oldi-plyus: 2021).
21. N. Z. Azer, *ASHRAE Transaction*, **85**, Pt. 1: 268 (1979).
22. J. Y. Murthy and S. R. Mathur, *Numerical Heat Transfer. Part B: Fundamentals*, **37**, Iss. 1: 25 (2000); https://doi.org/10.1080/104077900275530
23. John C. Chai, Girija Parthasarathy, HaeOk S. Lee, and Suhas V. Patankar, *Jornal of Themophysics and Heat Transfer*, **9**, No. 3: 410 (1995); https://doi.org/10.2514/3.682
24. M. V. Kolosnichenko, Yu. O. Skrypnyk, and T. O. Pol'ka, *Vymiryuval'na ta Obchyslyuval'na Tekhnika v Tekhnolohichnykh Protsesakh* [Measuring and Computing Equipment in Technological Processes], **4**: 155 (2000) (in Ukranian).
25. M. V. Kolosnichenko and N. V. Tsesel's'ka, *Visnyk Kyyivs'koho Natsional'noho Universytetu Tekhnolohiy ta Dyzaynu* [Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design], **1**, No. 1: 55 (2001).
26. N. V. Ostapenko, Yu. O. Skrypnyk, and O. V. Kolosnichenko, *Termoelektrychnyy Prystriy dlya Vymiryuvannya Riznytsi Temperatur* (Patent na Korysnu Model' 61325 Ukrayina, MPK G01K 7/14, G01K 17/08; Zayavnyk ta Patentovlasnyk Kyyivs'kyy Natsional'nyy Universytet Tekhnolohiy ta Dyzaynu. — No. u201103073; Zayavl. 16.03.2011; Opubl. 11.07.2011, Byul. No. 13).
27. O. P. Kyzymchuk, L. M. Mel'nyk, and I. V. Yermolenko, *Visnyk Kyyivs'koho Natsional'noho Universytetu Tekhnolohiy ta Dyzaynu. Seria 'Tekhnichni Nauky'* [Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design. Series 'Technical Sciences'], **104**, No. 6: 115 (2016) (in Ukranian); https://vistnuk.knutd.edu.ua/project/6-104/
28. *Spetsial'ni Vydy Obrobky Tkanyn* [Special Types of Fabric Processing]; http://um.co.ua/7/7-5/7-5209.html
29. M. Bereznenko, M. Pawlowa, S. Bereznenko, V. Vlasenko, and N. Kurlowa, *Kazimierz Pulaski Technical University of Radom. Towaroznawcze Problem Jakoiici*, **3**, No. 28: 10 (2011).
30. *Adaptive Velour Pant Set. Buck & Buck*; https://www.buckandbuck.com/adaptive-velour-pant-set.html
31. *Arm Access Shirt. Care Wear*; https://www.careandwear.com/collections/arm-access-collection/products/arm-access-shirt?variant=41295479701685

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 1001–1011
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.1001

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 05.10.Ln, 05.70.Ce, 65.40.De, 65.40.gd, 81.30.Bx, 81.30.Kf, 82.60.-s

Термодинамічне моделювання структурних перетворень у високоентропійних стопах NiTiCoCuZrHf

О. Б. Мельник, А. Б. Шевченко, О. В. Олійник

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

Композиції для високоентропійних стопів (ВЕС), що містять елементи Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf, розглянуто з використанням термодинамічного підходу в рамках напівемпіричної теорії Мієдеми. Розраховано склади стопів з мінімальною Ґіббсовою вільною енергією, які будуть перебувати у формі однофазних стійких твердих розчинів. Встановлено, що стехіометрія однофазних стійких твердих розчинів буде істотно відріжнятися від еквімолярної, а еквіатомні ВЕС будуть багатофазними. Оцінено параметри мартенситних перетворень й виявлено кореляцію їх з експериментальними даними. Одержані результати використано для інтерпретації еластокалоричного ефекту в системах, що досліджувалися.

The compositions for high-entropy alloys containing Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf elements are considered using a thermodynamic approach within the framework of the semi-empirical Miedema's theory. The compositions of alloys with the minimum Gibbs free energy, which will be in the form of single-phase stable solid solutions, are calculated. As found, the single-phase stable solid solutions will differ significantly from the equimolar stoichiometry, and the equiatomic high-entropy alloys will be multiphase. The parameters of martensitic transformations are estimated, and their correlation with experimental data is revealed. The obtained results are used to interpret the elastocaloric effect in the studied systems.

Ключові слова: високоентропійні стопи, твердий розчин, Ґіббсова енергія, мартенситні перетворення.

Key words: high-entropy alloys, solid solution, Gibbs energy, martensitic transformations.

(Отримано 6 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що фазові переходи першого роду, що виникають внаслідок прикладання або видалення зовнішнього поля [1, 2], викликають калоричні ефекти через ріжницю ентальпій між початковою та кінцевими фазами. Було виявлено, що стопи з пам'яттю форми виявляють великий еластокалоричний ефект, коли вони піддаються мартенситному перетворенню, викликаному зовнішнім одновісним напруженням.

Стопи на основі Ni–Ti з ефектом пам'яті форми широко використовуються як еластокалоричні матеріяли для охолоджувальних систем, оскільки вони мають великий тепловий ефект (> 20 кДж/кг) і малу механічну роботу для його активації [3, 4]. Бінарні Ni–Ti мають високі еластокалоричні властивості, які можуть поліпшуватися шляхом розробки багатокомпонентних систем на їхній основі [5, 6]. Одним з чинників пошуку таких матеріялів може бути більший стрибок ентропії, який характерний для високоентропійних стопів (ВЕС). У ВЕС NiTiCoCuZrHf було експериментально виявлено мартенситні перетворення з еластокалоричним ефектом, які супроводжуються пам'яттю форми [7, 8]. Для цих матеріялів важливим напрямом поліпшення властивостей є оптимізація складу, який впливає на фазову однорідність і стабільність системи.

У якості ВЕС, як правило, розглядаються багатокомпонентні системи (≥ 5), які можуть перебувати у формі твердих розчинів, інтерметалідів або стекол із близьким до еквіатомного складом. Багатокомпонентний ВЕС буде перебувати у стані однофазного твердого розчину (ТР) з енергією, нижчою за відповідні багатофазні гетерогенні системи за рахунок зростання ентропії, що викликає зменшення Ґіббсової вільної енергії, яка характеризує термодинамічну стабільність системи.

ТР перебуватиме в стані стабільної рівноваги, якщо він має найменшу Ґіббсову вільну енергію

$$\Delta G_{ss} = \Delta H_{ss} - T\Delta S\,,$$

де ΔG_{ss} — зміна Ґіббсової вільної енергії для ТР, ΔH_{ss} — ентальпія утворення ТР, ΔS — зміна ентропії, а T — температура під час змішання елементів.

Фаза з найменшою Ґіббсовою вільною енергією ΔG є найбільш стабільною за температури T.

На ентропію впливають конфіґураційні, електронні, магнетні та коливні ефекти.

У більшості випадків домінує конфіґураційний (через змішання) внесок ΔS_{mix}. Для випадку реґулярного розчину

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k\sum_{i=1}^{n} c_i \ln(c_i), \tag{1}$$

де ΔS_{mix} — зміна ентропії змішання, c_i — атомова доля i-го елементу, k — Больцманнова стала.

Відповідно до (1), найбільшу ентропію змішання матимуть стопи зі складом, близьким до еквіатомного.

Склад стабільних однофазних твердих розчинів може відрізнятися від еквіатомного через додаткові ентальпійні внески. Тому, щоб знайти склади стабільних однофазних ТР, які містять елементи Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf, ми знаходимо мінімум Ґіббсової енергії по концентрації. Для досліджуваних систем нами визначаються деякі термодинамічні параметри можливого мартенситного перетворення, які важливі для інтерпретації еластокалоричного ефекту в них.

2. МОДЕЛЮВАННЯ

Було проведено термодинамічне дослідження задля прогнозування стабільної фази ТР для досліджуваних систем. Ґрунтуючись на напівемпіричній теорії Міедеми [9, 10], для ентальпії утворення твердого розчину (ΔH_{ss}) маємо:

$$\Delta H_{ss} = \Delta H_{\text{mix}} + H_{el} + \Delta H_{str}, \tag{2.1}$$

де ΔH_{mix} — ентальпія хемічного змішання, ΔH_{el} — ентальпія пружніх спотворень, ΔH_{str} — структурна ентальпія.

ΔH_{mix} є хемічним внеском через ріжницю в енергії атомів у початковому стані та станах змішання. ΔH_{el} — додаткова пружня енергія через невідповідність розмірів атомів. Формування розчину $3d$-перехідних елементів може привести до трансформації одного типу ґратниці в інший і до відповідної зміни енергії ΔH_{str}.

Параметри для виразу (2.1) визначали наступним чином. Ентальпія змішання багатокомпонентного ТР, що складається з n елементів, становила [11]

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{n} c_i c_j \Omega_{ij}, \tag{2.2}$$

де Ω_{ij} — параметер, що характеризує взаємодію між елементами i та j реґулярного розчину, $\Omega_{ij} = 4\Delta H^{ij}_{\text{mix}}$, c_i — атомова частка i-го компонента, $\Delta H^{ij}_{\text{mix}}$ — ентальпія змішання для бінарного рідкого еквіатомного стопу. Значення $\Delta H^{ij}_{\text{mix}}$ взято з [12].

Енергія пружніх спотворень у твердому розчині ΔH_{el} складає [13]

$$\Delta H_{el} = \sum_{i=1}^{n} c_i B_i \frac{\left(V_i(T) - V(T)\right)^2}{2V_i(T)}. \qquad (2.3)$$

Тут $V(T)$ — середній об'єм атома стопу, $V_i(T)$ — атомовий об'єм, а B_i — об'ємний модуль пружности твердого тіла з i-го елемента;

$$V_i(T) = V_{0i}\left(1 + 3\alpha_i\left(T - T_0\right)\right),$$

α_i — коефіцієнт лінійного розширення для i-го компонента, $T_0 = 293$ К;

$$V(T) = \frac{\sum_{i=1}^{n} c_i B_i V_i(T)}{\sum_{i=1}^{n} c_i B_i}.$$

Ефективну температуру топлення твердого розчину T_m розраховували як

$$T_m \approx \sum_{i=1}^{n} c_i T_m^i,$$

де T_m^i — температура топлення i-го елемента.

ΔH_{str} — структурна ентальпія цих твердих розчинів, що залежить від середньої кількости валентних електронів Z. Її розраховували як

$$Z = \sum_{i=1}^{n} c_i z_i,$$

де z_i — кількість валентних електронів для i-го елемента.

На основі емпіричних залежностей зміни ентальпії для ОЦК-, ГЦК- та ГЩП-кристалічних структур від Z [14] одержували $\Delta H_{str}(Z)$ для твердого розчину.

Гіббсову вільну енергію для ТР можна записати як

$$\Delta G_{\substack{ss \\ i=1\ldots n}}\left(c_i\right) =$$

$$= \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n} c_i c_j \Omega_{ij} + \sum_{i=1}^{n} c_i B_i \frac{\left(V_i\left(T_m\right) - V\left(T_m\right)\right)^2}{2V_i\left(T_m\right)} + \Delta H_{str}(Z) - kT_m \sum_{i=1}^{n} c_i \ln\left(c_i\right). \qquad (2.4)$$

Процедура мінімізації ΔG_{ss} за концентрацією елементів здійснювалася методом Монте-Карло для знаходження складу стійких однофазних ТР. Значення констант α_i, V_{0i}, B_i, T_m^i, z_i у виразі (2.4)

взято з таблиць [15].

В рамках моделю Мієдеми для зміни ентальпії під час можливого мартенситного перетворення у ТР можна записати:

$$\Delta H^* = H_{str1}(Z) - H_{str2}(Z), \tag{2.5}$$

де ΔH^* — зміна ентальпії під час мартенситного перетворення, $H_{str1}(Z)$, $H_{str2}(Z)$ — величини енергій для двох самих низькоенергетичних структур із Z [14].

Деформацію через мартенситний перехід можна оцінити як

$$\varepsilon = \frac{V_m - V_a}{V_a} = \sqrt{\frac{2\Delta H^*}{\left[\sum_{i=1}^{n} c_i B_i\right] V(T)}}, \tag{2.6}$$

де V_m і V_a — атомові об'єми мартенситу й аустеніту відповідно.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Результати розрахунків Ґіббсової енергії зведено до таблиць для різних комбінацій елементів (у табл. 1 — для еквіатомних і близьких до них композицій, а у табл. 2 — для ТР з мінімальною Ґіббсовою вільною енергією). Оптимізовані композиції ТР одержували для систем NiTiCoCuZrHf, NiTiCoZrHf, NiTiCuZrHf, TiCoCuZrHf. Їхній склад значно відрізняється від еквіатомного; це пояснюється впливом інших, крім ентропійного, чинників ($\Delta H_{\text{mix_ss}}$, H_{el}, ΔH_{str}) у Ґіббсову енергію.

Відмінності композицій проілюстровано концентраційними діяграмами Ґіббсової вільної енергії для потрійних і псевдопотрійних систем стопів (рис. 1, 2).

Склади ТР з мінімальною Ґіббсовою вільною енергією (табл. 2) відповідають стійким однофазним гомогенним системам, тоді як еквіатомні та близькі до них композиції (табл. 1) з максимальною конфіґураційною ентропією будуть багатофазними. Це істотно впливає на фізичні властивості ВЕС, зокрема механічні.

Розглядувані ВЕС досліджувались експериментально в [8] на предмет мартенситних перетворень. Вони проявляють ефект пам'яті форми, що взагалі спостерігається для стопів, які містять Ni і Ti.

Нами було розраховано ряд термодинамічних параметрів для мартенситних перетворень, які можуть відбуватися в означених системах. Відповідні результати дано в табл. 3. Порівняємо дані значення з величинами, одержаними експериментально для окремих систем. Так, наприклад для стопу NiTi $\Delta H^* \approx 30$ кДж/кг [6], $\varepsilon \approx 5\%$ [16], що корелює з результатами нашого дослідження.

ТАБЛИЦЯ 1. Розраховані параметри ΔG_{ss}, ΔH_{mix}, ΔH_{el}, ΔH_{str}, ΔS_{mix}, Z, T_m для твердих розчинів з близьким до еквіатомного складом.

№	Стопи	ΔG_{ss}, кДж/моль	ΔH_{mix}, кДж/моль	ΔH_{el}, кДж/моль	ΔH_{str}, кДж/моль	ΔS_{mix}, Дж/(моль·К)	Z, ел.	T_m, К
1	NiTi	−17,165	−35,0	31,157	−2,75	5,763	7,0	1835
2	NiTiCo	−24,978	−28,00	23,410	−3,833	9,134	7,666	1812
3	NiTiCu	−21,357	−17,777	21,060	−9,3333	9,134	8,333	1676
4	NiTiZr	−12,496	−37,3333	52,154	−9,666	9,134	6,0	1932
5	NiTiHf	−2,486	−34,222	59,199	−9,666	9,134	6,0	2058
6	$Ni_{16,67}Ti_{16,67}Co_{16,67}Cu_{16,67}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	−6,626	−29,888	52,650	−1,916	14,898	7,0	1905
7	$Ni_{25}Ti_{16,67}Co_{25}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	−3,484	−38,333	56,360	3,499	13,212	6,75	1970
8	$Ni_{25}Ti_{16,67}Cu_{25}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	−5,526	−28,166	50,952	−4,500	13,212	7,25	1867
9	$Ti_{16,67}Co_{25}Cu_{25}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	4,231	−23,999	49,881	−1,500	13,212	7,00	1877

ТАБЛИЦЯ 2. Розраховані параметри ΔG_{ss}, ΔH_{mix}, ΔH_{el}, ΔH_{str}, ΔS_{mix}, Z, T_m для твердих розчинів з мінімальною Ґіббсовою енергією утворення.

№	Стопи	ΔG_{ss}, кДж/моль	ΔH_{mix}, кДж/моль	ΔH_{el}, кДж/моль	ΔH_{str}, кДж/моль	ΔS_{mix}, Дж/(моль·К)	Z, ел.	T_m, К
1	$Ni_{49,5}Ti_{19,7}Co_{19,6}Cu_{4,2}Zr_{16,67}Hf_{0,1}$	−30,26	−27,036	23,615	−7,322	10,909	8,244	1791
2	$Ni_{52,3}Ti_{20,7}Co_{20}Zr_{6,9}Hf_{0,1}$	−29,660	−29,245	24,3882	−7,09999	9,797	8,138	1808
3	$Ni_{64,6}Ti_{22,3}Cu_6Zr_7Hf_{0,1}$	−27,17	−29,391	25,475	−8,7680	8,138	8,295	1782
4	$Ti_{20,9}Co_{54,7}Cu_{18,1}Zr_{6,2}Hf_{0,1}$	−17,735	−18,473	22,325	−4,89800	9,527	8,00	1753

У ВЕС $Ni_{25}Ti_{16,67}Cu_{25}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$ виявлено мартенситне перетворення з $V_a = 15{,}891$, $V_m = 16{,}032$, $\varepsilon \approx 2{,}66\%$ [8]. Наша оцінка для цього складу становить $\varepsilon \approx 5{,}54\%$, проте, виходячи з концентраційної залежности Ґіббсової енергії, цей ТР не буде однофазним. Для вказаної комбінації елементів однофазним буде ТР $Ni_{64,6}Ti_{22,3}Cu_6Zr_7Hf_{0,1}$ з $\varepsilon \approx 2{,}67\%$, що узгоджується з експериментом.

Найстійкішою композицією ВЕС, у яку входять всі елементи, що розглядаються в даному дослідженні, є $Ni_{49,5}Ti_{19,7}Co_{19,6}Cu_{4,2}Zr_{16,67}Hf_{0,1}$. Вона відповідає мінімуму Ґіббсової енергії й однофазному гомогенному ТР.

Концентраційні залежності параметрів ΔG_{ss} (рис. 2), ΔH^* (рис. 3), ε (рис. 4), ΔS (рис. 5) для оптимізованих за складом систем проілюстровано псевдопотрійними діяграмами для $Ni_{49,5}Ti_{19,7}(CoCuZr)_{30,8}$.

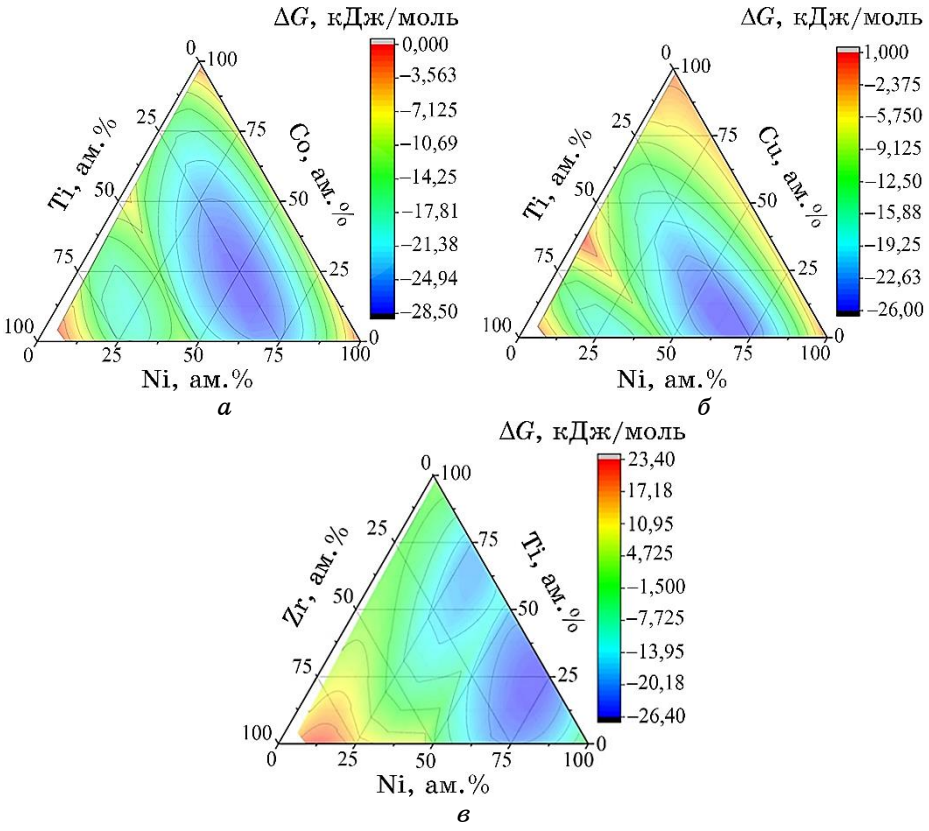


Рис. 1. Розрахована Ґіббсова енергія утворення ΔG_{ss} для твердих розчинів у стопах потрійних систем Ni–Ti–Co (*а*), Ni–Ti–Cu (*б*), Ni–Ti–Zr (*в*).[1]

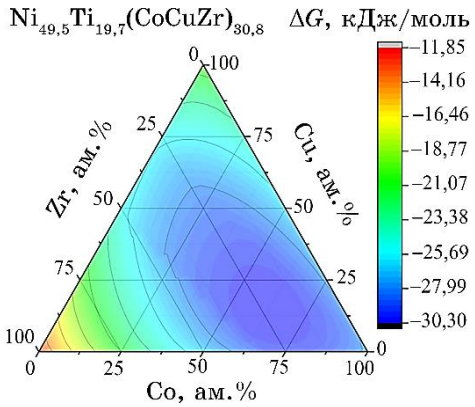


Рис. 2. Розрахована Ґіббсова енергія утворення для твердих розчинів (ΔG_{ss}) у стопах псевдопотрійної системи $Ni_{49,5}Ti_{19,7}(CoCuZr)_{30,8}$.[2]

ТАБЛИЦЯ 3. Розраховані параметри ΔH^*, ΔS^*, ε^* для мартенситного перетворення.[3]

№	Стопи	ΔH^*, кДж/кг	ΔS^*, Дж/(кг·К)	ε^*, %
1	NiTi	37,537	108,1	5,86
2	NiTiCo	24,170	165,6	4,77
3	NiTiCu	5,878	161,1	2,46
4	NiTiZr	30,336	138,6	6,01
5	NiTiHf	21,048	96,14	5,61
6	$Ni_{16,67}Ti_{16,67}Co_{16,67}Cu_{16,67}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	24,06	179,2	5,87
7	$Ni_{25}Ti_{16,67}Co_{25}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	12,14	160,4	4,09
8	$Ni_{25}Ti_{16,67}Cu_{25}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	20,960	158,2	5,54
9	$Ti_{16,67}Co_{25}Cu_{25}Zr_{16,67}Hf_{16,67}$	23,937	158,1	5,91
10	$Ni_{49,5}Ti_{19,7}Co_{19,6}Cu_{4,2}Zr_{16,67}Hf_{0,1}$	8,652	184,3	2,980
11	$Ni_{52,3}Ti_{20,7}Co_{20}Zr_{6,9}Hf_{0,1}$	12,299	166,4	3,53
12	$Ni_{64,6}Ti_{22,3}Cu_6Zr_7Hf_{0,1}$	6,919	138,0	2,67
13	$Ti_{20,9}Co_{54,7}Cu_{18,1}Zr_{6,2}Hf_{0,1}$	16,717	159,9	4,19

4. ВИСНОВКИ

1. Склади з мінімальною Ґіббсовою вільною енергією розраховувалися в рамках напівемпіричного підходу Міедеми у наближенні моделю реґулярного твердого розчину для ВЕС, які містять Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf.
2. Визначено склади стопів, сприятливі для утворення однофазних твердих розчинів.

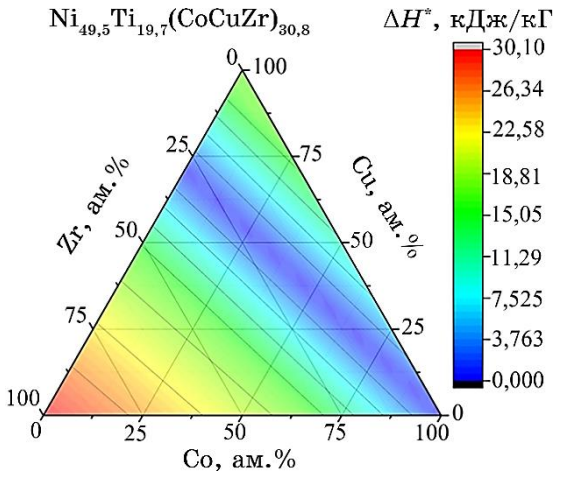


Рис. 3. Розрахована зміна ентальпії під час мартенситного перетворення для твердих розчинів (ΔH^*) у стопах псевдопотрійної системи $Ni_{49,5}Ti_{19,7}(CoCuZr)_{30,8}$.[4]

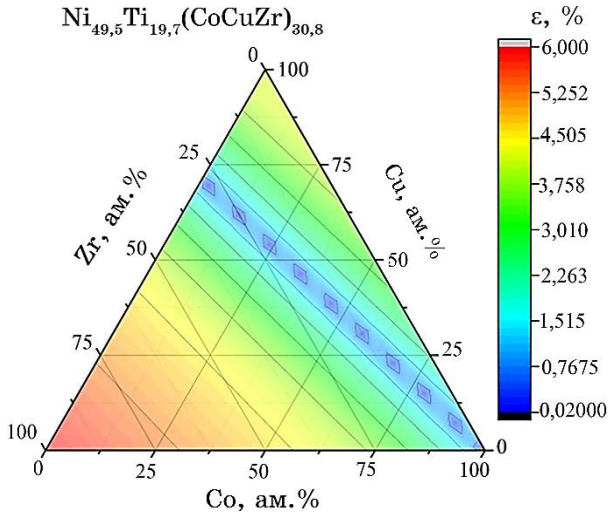


Рис. 4. Розрахована деформація під час мартенситного перетворення для твердих розчинів (ε) у стопах псевдопотрійної системи $Ni_{49,5}Ti_{19,7}(CoCuZr)_{30,8}$.[5]

3. Досліджено характер фазоутворення в еквіатомних стопах. Показано, що склади стійких твердих розчинів істотно відрізняються від еквіатомних, і тому еквіатомні ВЕС будуть багатофазними.

4. Передбачено ряд параметрів мартенситних перетворень для

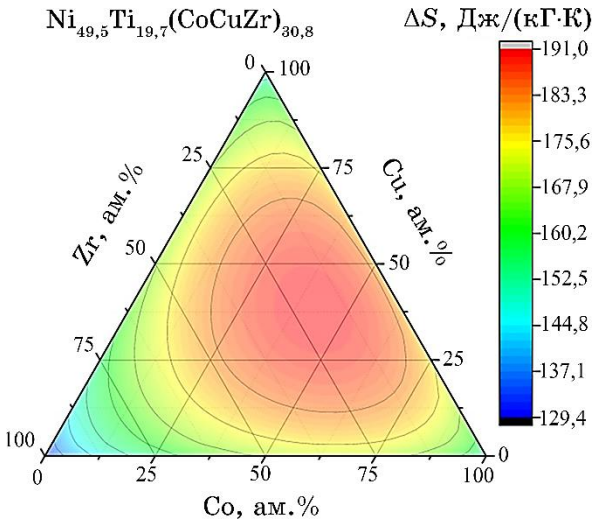


Рис. 5. Розрахована зміна ентропії під час мартенситного перетворення для твердих розчинів (ΔS) у стопах псевдопотрійної системи $Ni_{49,5}Ti_{19,7}(CoCuZr)_{30,8}$.[6]

однофазних твердих розчинів. Встановлено кореляцію їх з експериментальними даними.

5. Одержані результати використано для оцінки еластокалоричного ефекту в системах, що досліджувалися.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. L. Manosa, A. Planes, and M. Acet, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, Iss. 16: 4925 (2013); https://doi.org/10.1039/C3TA01289A
2. H. Ossmer, F. Lambrecht, M. Gültig, C. Chluba, E. Quandt, and M. Kohl, *Acta Mater.*, **81**: 9 (2014); https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.006
3. X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, *Nature Mater.*, **13**: 439 (2014); https://doi.org/10.1038/nmat3951
4. B.-C. Chang, J. A. Shaw, and M. A. Iadicola, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **18**: 83 (2006); https://doi.org/10.1007/s00161-006-0022-9
5. H. Ossmer, C. Chluba, M. Gueltig, E. Quandt, and M. Kohl, *Shape Memory and Superelasticity*, **1**: 142 (2015); https://doi.org/10.1007/s40830-015-0014-3
6. J. Frenzel, A. Wieczorek, I. Opahle, B. Maas, R. Drautz, and G. Eggeler, *Acta Mater.*, **90**: 213 (2015); doi:10.1016/j.actamat.2015.02.029
7. G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Yu. N. Koval, and P. A. Verhovlyuk, *Shape Memory and Superelasticity*, **1**: 400 (2015); https://doi.org/10.1007/s40830-015-0039-7
8. G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Yu. N. Koval, and V. V. Odnosum, *Materials Today: Proceedings*, **2**, Suppl. 3: S499 (2015);

http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335
9. F. R. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys* (Amsterdam: North-Holland: 1988).
10. H. Bakker, *Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model* (Switzerland: Trans Tech. Publications: 1998).
11. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **41**, Iss. 11: 1372 (2000); doi:10.2320/matertrans1989.41.1372
12. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46**: 2817 (2005); https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817
13. A. B. Melnick and V. K. Soolshenko, *J. Alloys Compd.*, **694**: 223 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.189
14. A. K. Niessen and A. R. Miedema, *Bunsenges. Ber. Phys. Chem.*, **87**: 717 (1983); http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19830870903
15. *WebElements Periodic Table: the Periodic Table on the Web*; http://www.webelements.com
16. X. Zhu, X. Zhang, X. Qian, and M. Imran, *J. Alloys Compd.*, **792**: 780 (2019); http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.087

[1] **Fig. 1**. The calculated Gibbs energy of formation of solid solutions (ΔG_{ss}) for ternary Ni–Ti–Co (*а*), Ni–Ti–Cu (*б*), Ni–Ti–Zr (*в*) alloy systems.

[2] **Fig. 2**. The calculated Gibbs energy of formation of solid solutions (ΔG_{ss}) for pseudo-ternary $Ni_{49.5}Ti_{19.7}(CoCuZr)_{30.8}$ system alloys.

[3] **TABLE 3**. Calculated parameters ΔH^*, ΔS^*, ε^* for martensitic transformation.

[4] **Fig. 3**. The calculated change in enthalpy during the martensitic transformation for solid solutions (ΔH^*) in the pseudo-ternary $Ni_{49.5}Ti_{19.7}(CoCuZr)_{30.8}$ system alloys.

[5] **Fig. 4**. The calculated strain (ε) during the martensitic transformation for solid solutions in the pseudo-ternary $Ni_{49.5}Ti_{19.7}(CoCuZr)_{30.8}$ system alloys.

[6] **Fig. 5**. The calculated entropy change (ΔS) during the martensitic transformation for solid solutions in the pseudo-ternary $Ni_{49.5}Ti_{19.7}(CoCuZr)_{30.8}$ system alloys.

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 1013–1023
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.1013

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 81.05.Zx, 81.07.Wx, 81.16.Dn, 82.30.Lp, 82.33.Vx, 82.70.Dd, 82.70.Uv

«Суховодяні» вогнегасні порошки з Натрію бікарбонатом

В. В. Гончарук, А. С. Макаров, Л. В. Дубровіна, І. М. Косигіна, І. М. Кручко

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна

До нових ефективних і безпечних засобів пожежогасіння можна віднести появу в останнє десятиліття «суховодяних» вогнегасних матеріялів. Щоб поліпшити вогнегасні властивості «сухої» води, в цій статті було вивчено вплив способів змішування гідрофобного метилкремнезему АМ-1-300 (Україна) з водою та добавкою бікарбонату Натрію (харчова сода) різної концентрації на текстуру та властивості одержуваного «суховодяного» порошку. «Суховодяний» вогнегасний порошок одержували змішуванням компонентів за швидкости 15000 об/хв. упродовж 10 с. Було виготовлено зразки, що містять 10 мас.% метилкремнезему, 2, 4, 6 та 8 мас.% бікарбонату Натрію та відповідну кількість води. З додаванням 2 і 4 мас.% $NaHCO_3$ в попередньо приготовлену «суху» воду утворюється кремоподібний матеріял; за концентрації у 6 і 8 мас.% спостерігається розшарування на дві фази — суспензію метилкремнезему у воді та водяний розчин бікарбонату Натрію. З додаванням до метилкремнезему водяного розчину $NaHCO_3$ з концентрацією у 2, 4 та 6 мас.% також відбувається розшарування на дві фази. За концентрації водяного розчину $NaHCO_3$ у 8 мас.% утворюється вологий грубодисперсний порошок. За одночасного змішування всіх компонентів утворюється «суховодяний» порошок. Насипна густина становить 0,321, 0,299, 0,276 і 0,271 г/см^3 для зразків з 2, 4, 6 та 8 мас.% бікарбонату Натрію відповідно. Методом оптичної мікроскопії показано, що у частинок «суховодяного» порошку чітко простежується структура «ядро–оболонка». «Суховодяний» вогнегасний порошок є полідисперсною системою — більшість частинок є поодинокими дрібними частинками розміром у 1 мкм і менше; також є аґломерати з розміром біля 2 мкм. Вогнегасні властивості одержаних «суховодяних» порошків вивчали під час розпорошення їх на шар палаючого бензину А-92 на поверхні води. Визначали час до повного гасіння вогню та витрати речовини на одиницю площі горіння. Встановлено, що час гасіння бензину та витрати «суховодяного» вогнегасного порошку на його гасіння зменшу-

ються з ростом концентрації $NaHCO_3$ і складають для 2, 4, 6 та 8 мас.%, відповідно, 5,2, 4,9, 4,3 і 3,8 с та 0,373, 0,370, 0,313 і 0,217 г/см^3.

The emergence of new effective and safe fire extinguishing agents can be attributed to the appearance of dry water fire extinguishing materials in the last decade. In order to improve the fire extinguishing properties of dry water, the article studies the effects of both the method of mixing hydrophobic methyl silica AM-1-300 (Ukraine) with water and the addition of sodium bicarbonate (baking soda) of various concentrations on the texture and properties of the resulting dry water fire extinguishing powder. Dry water fire extinguishing powder is obtained by mixing the components at a speed of 15 000 rpm for 10 s. Samples containing 10 wt.% methyl silica, 2, 4, 6 and 8 wt.% sodium bicarbonate and the appropriate concentration of water are made. Adding 2 and 4 wt.% $NaHCO_3$ to preliminarily prepared dry water results in a cream-like material; at a concentration of 6 and 8 wt.%, the formation of a two-phase system of a suspension of methyl silica in water and an aqueous solution of sodium bicarbonate is observed. When adding to methyl silica an aqueous solution of $NaHCO_3$ with a concentration of 2, 4 and 6 wt.%, separation into two phases is also observed; at a $NaHCO_3$ concentration of 8 wt.%, a wet coarse powder is formed. With the simultaneous mixing of all components, a dry water powder is obtained. The bulk density is of 0.321, 0.299, 0.276 and 0.271 g/cm^3 for samples with 2, 4, 6 and 8 wt.% of sodium bicarbonate, respectively. Optical microscopy has shown that the particles of the dry water powder have a clearly visible 'core–shell' structure. Dry water fire extinguishing powder is a polydisperse system, i.e., most of the particles are single fine particles of 1 micron or less in size; there are also agglomerates of about 2 microns in size. The fire extinguishing properties of the obtained dry water powders are studied by spraying them onto a layer of burning gasoline A-92 on the water surface. The time to complete extinguishing of the fire and the consumption of the substance per unit area of burning are determined. As found out, the extinguishing time of gasoline and the consumption of dry water fire extinguishing powder for extinguishing it decrease with increasing $NaHCO_3$ concentration and, for 2, 4, 6, 8 wt.%, are of 5.2, 4.9, 4.3, 3.8 s and 0.373, 0.370, 0.313, 0.217 g/cm^3, respectively.

Ключові слова: гідрофобний кремнезем, «суха» вода, Натрію бікарбонат, вогнегасні порошки, гасіння бензину.

Key words: hydrophobic silica, dry water, sodium bicarbonate, fire-extinguishing powders, extinguishing gasoline.

(Отримано 7 вересня 2023 р.)

1. ВСТУП

Проблеми, яких викликано пожежами, з кожним роком не зменшуються, а тільки зростають. Це зумовлено тим, що пожежі,

навіть якщо вони не загрожують життю та здоров'ю людини, призводять не тільки до матеріяльних втрат, але і наносять величезну шкоду навколишньому середовищу. Причинами виникнення пожеж найчастіше є необережне використання вогню, недотримання правил експлуатації виробничого обладнання й електричних пристроїв, самозапалення речовин і матеріялів, розряди статичної електрики, грозові розряди, підпали та ін. [1]. Так, наприклад, кількість пожеж у Великобританії за 2022 рік у порівнянні з 2021 роком зросла на 24% [2]; середнє число пожеж там становить 3,14, а на Кіпрі — 8,19, в Україні — 2,08 і в Білорусі — 0,64 на 1000 осіб населення [3].

Вогнегасні речовини забезпечують не лише ефективне гасіння вогню, а й мінімізують наслідки пожежі; тому постійно ведуться роботи з розробки нових і вдосконалення вже наявних засобів пожежогасіння. До звичайних засобів пожежогасіння в основному належать вода (включаючи дрібнодисперсний водяний туман), інертні гази та сухі порошки. Хоча ці вогнегасні речовини застосовуються для гасіння різних реальних пожеж, вони мають свої недоліки.

Широке використання водяного туману сильно обмежено технологією його одержання та нестабільною вогнегасною дією. Сухі порошкові вогнегасні речовини мають недостатню здатність до охолодження та поганий захист від повторного займання.

В останні роки для модифікування вогнегасних матеріялів все частіше використовують нанотехнології — використовуються як нові нанорозмірні речовини, так і вже відомі [3–5].

«Суху» воду вперше одержали в другій половині XX століття [6], а термін «суха» вода запропонував Аллан у 1977 р. [7]. «Суха» вода утворюється з гідрофобного порошку пірогенного кремнезему та води фізичними методами і є утворенням типу ядро–оболонка із вмістом води до 97%. Кожна частинка порошку містить краплю води, оточену гідрофобним нанорозмірним Силіцію діоксидом, який запобігає об'єднанню крапель і зворотньому перетворенню їх на рідку фазу [8].

«Суха» вода не тільки поєднує в собі чистоту й екологічність водяного туману, але також має властивості сухого порошку. Розмір частинок «сухої» води такий самий, як у водяного туману, але вони можуть зберігатися, транспортуватися та застосовуватися у вигляді сухого порошку.

Процес виробництва сухої води простий і дешевий, що забезпечує міцну основу великомасштабного промислового виробництва її. «Суховодяний» порошок матиме нові характеристики після додавання модифікаторів, тому що без додавання протипожежних компонентів «суха» вода має тільки охолоджувальний ефект рідкої води, а піролізи та інгібування не має. В останні роки

«суховодяні» вогнегасні речовини з добавками солей-антипіренів викликають все більший інтерес і увагу дослідників. Крім того, внаслідок своєї гідрофобности «суховодяні» засоби пожежогасіння не тонуть; тому можна ефективно використовувати їх для гасіння горючих рідин на поверхні води [9–12].

Одним з антипіренів є Натрію бікарбонат (харчова сода). Ця біла негорюча сполука широко використовується у пожежній справі — сода є основним інґредієнтом сухих вогнегасників і ручних універсальних вогнегасників, яких призначено для гасіння різноманітних пожеж транспортних засобів, а також у житлових будинках та офісах [13, 14].

Метою даної роботи було вивчення умов одержання «суховодяних» вогнегасних порошків на основі пірогенного гідрофобного метилкремнезему з Натрію бікарбонатом та їхніх вогнегасних властивостей щодо гасіння бензину на поверхні води.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріяли. Для одержання «суховодяних» вогнегасних порошків використовували дистильовану воду, Натрію бікарбонат (харчову соду) та пірогенний гідрофобний Силіцію діоксид марки АМ-1-300 (метилкремнезем; Калуш, Україна) ($S_{\text{пит}} = 260 \pm 30$ м^2/г, розмір частинок — 5–7 нм) — це Силіцію діоксид А-300, модифікований метильними групами. Для визначення вогнегасних властивостей «суховодяних» порошків використовували бензин А-92.

Методика одержання «суховодяних» вогнегасних порошків. «Суховодяні» вогнегасні порошки одержували змішуванням вихідних компонентів у міксері Hamilton Beach commercial за швидкости у 15000 об/хв. упродовж 10 с.

Було виготовлено зразки, що містять 10 мас.% метилкремнезему, 2, 4, 6 і 8 мас.% Натрію бікарбонату та відповідну кількість води ($10\text{АМ}/88\text{H}_2\text{O}/2\text{NaHCO}_3$, $10\text{АМ}/86\text{H}_2\text{O}/4\text{NaHCO}_3$, $10\text{АМ}/84\text{H}_2\text{O}/6\text{NaHCO}_3$, $10\text{АМ}/82\text{H}_2\text{O}/8\text{NaHCO}_3$).

Методи дослідження структури та властивостей «суховодяних» вогнегасних порошків. Насипну густину визначали по відношенню маси вільно засипаного порошку до об'єму цього порошку. Мікрофотографії «суховодяних» порошків одержували за допомогою оптичного мікроскопа Laboval 4.

Тестування вогнегасних властивостей «суховодяних» порошків проводили по гасінню 15 мл бензину А-92, який заливався у керамічне деко поверх шару води, як і у дослідах з гасіння пожежі класу В [15].

Розпорошування «суховодяного» вогнегасного порошку на палаючий вогонь проводили за допомогою модифікованого пристрою, який описано у [16].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зовнішній вигляд (текстура) та властивості кінцевого продукту, який утворюється через змішування певної кількости пірогенного кремнезему з водою, залежать від співвідношення енергії взаємодії твердої та рідкої фаз за змочування та занурення твердих частинок у рідину під час процесу змішування. Схему утворення кінцевого продукту представлено у [8].

Факторами, що впливають на одержання «сухої» води, є швидкість перемішування, масове співвідношення твердої та рідкої фаз, час перемішування та концентрація добавок. Гідрофобні наночастинки пірогенного кремнезему не поєднуються з водою через свою гідрофобність. За швидкого перемішування суміші компонентів відбувається руйнування наявної системи водневих зв'язків у воді та залучення туди бульбашок повітря. Поверхневий шар води на межі з повітрям різко відрізняється від об'єму. Зміна структури води відбувається з величезною швидкістю: час релаксації за організації води в нанокластері становить $\cong 10^{-9}$–10^{-11} с, а утворення мезополостей у воді на межі з повітрям — $\cong 10^{-8}$–10^{-12} с [17–20]. З іншого боку, відбувається механоактивація кремнезему, тобто у пірогенному Силіцію діоксиді руйнуються аґломерати й аґреґати до вихідних нанорозмірних частинок кремнезему. У місцях зруйнованих контактів (≡Si–O–Si≡-містки) між первинними наночастинками кремнезему утворюються гідрофільні острівці на їхній поверхні. Також на поверхні частинок гідрофобного кремнезему присутні залишкові ОН-групи, які не були промодифіковані. Внаслідок таких явищ стає можливою адсорбція молекул води на поверхні кремнезему [19].

В результаті перемішування суміші вихідних компонентів утворюється водоповітряна суміш піни, газових емульсій і туману з твердими механоактивованими гідрофобними частинками пірогенного кремнезему. Залежно від співвідношення величин зсувних зусиль (перемішування) і поверхневого натягу можна виділити кілька варіянтів завершення процесу змішування компонентів [8].

1. Можна припустити, що під час перемішування частина енергії, що розсіюється в системі, витрачається на поділ рідини на дрібні краплі, а надлишок її витрачається на занурення гідрофобних частинок у рідку фазу. Якщо енергія, яка передається частинкам під час перемішування нижче за енергію занурення, вода та кремнезем залишаються незмішаними, і в системі сформуються після коалесценції дві окремі фази.

2. Якщо енергія, яка передається в систему під час перемішування, буде достатньо великою, щоб розбити рідину на краплі та завантажити в них частинки кремнезему, буде сформовано мус

ТАБЛИЦЯ 1. Вплив порядку змішування та концентрації компонентів «суховодяних» вогнегасних порошків на їхню текстуру.[1]

№ п/р	Порядок змішування компонентів «суховодяних» вогнегасних порошків	Текстура «суховодяних» вогнегасних порошків
	$10AM/88H_2O/2NaHCO_3$	
1	«суха» вода + $NaHCO_3$	неоднорідний порошок з включенням кремоподібних частинок розміром у 5–8 мм
2	діоксид Силіцію АМ-1-300 + водяний розчин $NaHCO_3$	розшарування на суспензію діоксиду Силіцію у воді та шар водяного розчину $NaHCO_3$
3	діоксид Силіцію АМ-300 + вода + $NaHCO_3$	порошок
	$10AM/86H_2O/4NaHCO_3$	
4	«суха» вода + $NaHCO_3$	кремоподібна маса
5	діоксид Силіцію АМ-1-300 + водяний розчин $NaHCO_3$	розшарування на суспензію діоксиду Силіцію у воді та шар водяного розчину $NaHCO_3$
6	діоксид Силіцію АМ-1-300 + вода + $NaHCO_3$	порошок
	$10AM/84H_2O/6NaHCO_3$	
7	«суха» вода + $NaHCO_3$	розшарування на суспензію діоксиду Силіцію у воді та шар водяного розчину $NaHCO_3$
8	діоксид Силіцію АМ-1-300 + водяний розчин $NaHCO_3$	розшарування на суспензію діоксиду Силіцію у воді та шар водяного розчину $NaHCO_3$
9	діоксид Силіцію АМ-1-300 + вода + $NaHCO_3$	порошок
	$10AM/82H_2O/8NaHCO_3$	
10	«суха» вода + $NaHCO_3$	розшарування на суспензію діоксиду Силіцію у воді та шар водяного розчину $NaHCO_3$
11	діоксид Силіцію АМ-1-300 + водяний розчин $NaHCO_3$	скупчення вологих частинок розміром біля 2–3 мм, які достатньо міцно зчеплені проміж собою
12	діоксид Силіцію АМ-1-300 + вода + $NaHCO_3$	порошок

(кремоподібну масу).

3. Нарешті, якщо енергія, що передається системі, є достатньо великою для поділу рідини на краплі, але не перевищує енергію

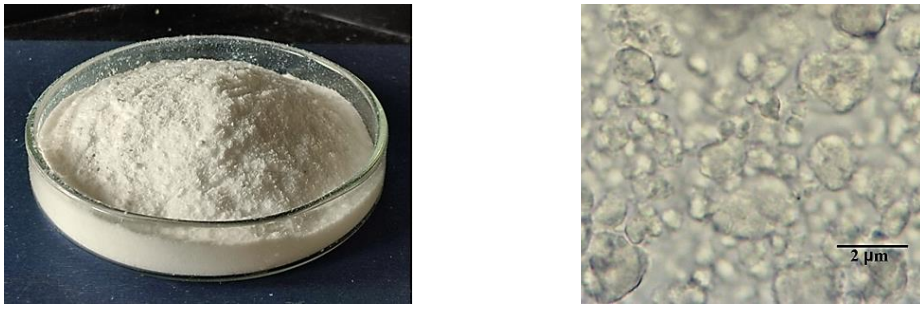
занурення, тоді тверді частинки прилипатимуть до поверхні крапель і буде одержано «суху» воду, тобто відбудеться перехід від піни та/або газової емульсії до «сухої» води (відбудеться інверсія фаз у стабілізованих твердими гідрофобними частинками систем повітря-у-воді до порошків вода-у-повітрі). Водночас, бульбашки повітря виділяються у навколишнє середовище [20–21].

У таблиці 1 наведено результати стосовно впливу на текстуру вогнегасних «суховодяних» порошків концентрації та порядку змішування вихідних компонентів. Як видно із табл. 1, порошок утворюється лише за одночасного змішування вихідних компонентів.

У роботах [13, 14,] «суховодяний» порошок з домішкою Натрію бікарбонату було одержано за змішування супергідрофобного пірогенного кремнезему R812s, модифікатором якого був гексаметилдісилазан. У роботі [13] вогнегасний порошок одержували додаванням $NaHCO_3$ у заздалегідь приготовлену «суху» воду та ще раз перемішували, а у роботі [14] використовували водяні розчини $NaHCO_3$ відповідної концентрації. Одержані нами результаті (табл. 1) можна пояснити тим, що ми використовували менш гідрофобний Силіцію діоксид марки АМ-1-300 (метилкремнезем), який мабуть не утворює такої міцної оболонки для крапель води, як кремнезем R812s.

Натрію бікарбонат має абразивні властивості та твердість за Моосом 2,5–3, тобто за перемішування з «сухою» водою він руйнує її частинки. Звільнені частинки кремнезему можуть повністю зануритися у воду з утворенням кремоподібної маси (мусу) (зразки 1, 4; табл. 1). Збільшення концентрації $NaHCO_3$ приводить до розшарування суміші на дві фази (зразок 10; табл. 1). Якщо використовували водяні розчини $NaHCO_3$, то під впливом йонів Na^+ і HCO_3^+ змінюється ξ-потенціял поверхні кремнезему; крім того, присутність солі збільшує в'язкість водяної фази та поверхневий натяг; тому можливі різноманітні варіянти у текстурі кінцевого продукту. За наших умов змішування компонентів відбулося розшарування суміші на дві фази (зразки 2, 5, 8; табл. 1) і тільки за концентрації $NaHCO_3$ у 8 мас.% відбулось утворення вологих частинок розміром біля 2–3 мм, які були достатньо міцно зчеплені між собою (зразок 11; табл. 1).

На рисунку 1 представлено фото та мікрофотографію свіжоприготовленого «суховодяного» вогнегасного порошку. Видно, що він є полідисперсною системою та складається з неправильних і неоднорідних наночастинок розміром менше 1 мкм; також присутні аґломерати розміром біля 2 мкм. У частинок «суховодяного» порошку хороша інкапсуляція краплин води та чітко простежується структура ядро–оболонка. Слід зазначити, що на структуру «суховодяного» порошку впливу Натрію бікарбонату



а *б*

Рис. 1. Фото (*а*) та мікрофотографія «суховодяного» вогнегасного порошку (*б*), якого було одержано з води, гідрофобного метилкремнезему та Натрію бікарбонату (концентрація — 2 мас.%).[2]



а *б* *в* *г*

Рис. 2. Гасіння горіння бензину на поверхні води «суховодяним» вогнегасним порошком з Натрію бікарбонатом: *а* — горіння бензину; *б*, *в* — процес гасіння вогню; *г* — вогонь погашено.[3]

за різних досліджених концентрацій не відбулось, але дещо змінилося співвідношення дрібних і більш великих частинок.

На рисунку 2 представлено процес гасіння шару бензину на поверхні води одержаними у роботі «суховодяними» вогнегасними порошками. Видно, що під впливом потоку розпорошуваного «суховодяного» порошку полум'я зменшується і поступово гасне.

Для випробування на вогнегасні властивості використовували зразки 1, 3, 6, 9, 11 і 12 (табл. 1). У таблиці 2 представлено властивості цих порошків. З таблиці 2 видно, що зі зростанням вмісту Натрію бікарбонату у «суховодяному» порошку зменшується як насипна густина, так і витрати порошку на гасіння бензину. Останній зразок у табл. 2, який відноситься до виготовлення порошку з використанням водяного розчину $NaHCO_3$, також має непогані вогнегасні властивості, але вони значно гірші, ніж у

ТАБЛИЦЯ 2. Насипна густина і вогнегасні властивості «суховодяних» порошків з натрію бікарбонатом.[4]

Склад «суховодяного» порошку, %	Насипна густина, г/см^2	Час гасіння шару бензину на воді, с	Витрати «суховодяного» порошку на гасіння, г/см^2
10АМ/90 H_2O	0,343	7,0	0,137
10АМ/88H_2O/2$NaHCO_3$	0,321	5,2	0,373
10АМ/86H_2O/4 натрію бікарбонат	0,299	4,9	0,370
10АМ/84H_2O/6$NaHCO_3$	0,276	4,3	0,313
10АМ/82H_2O/8$NaHCO_3$	0,271	3,8	0,217
кремнію діоксид АМ-1-300 + + водяний розчин $NaHCO_3$ (концентрація $NaHCO_3$ у зразку 8 мас.%)	0,320	4,4	0,362

зразка, якого було одержано за нашою технологією із таким же самим співвідношенням компонентів. Час гасіння бензину за додавання в «суху» воду Натрію бікарбонату є значно меншим, аніж у «суховодяного» порошку без домішок. Зменшення насипної густини у зразків зі збільшенням концентрації Натрію бікарбонату можна пояснити збільшенням долі більш великих частинок «суховодяного» порошку. Цією ж причиною пояснюється і зменшення витрат порошку на гасіння вогню.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що в суміші нанорозмірного метилкремнезему, води та Натрію бікарбонату в залежності від способу високошвидкісного змішування компонентів, — одночасне змішування, додавання Натрію бікарбонату до заздалегідь приготовленої «сухої» води або змішування метилкремнезему з водяним розчином Натрію бікарбонату, — може утворитися «суховодяний» порошок, кремоподібна маса або двофазна суміш з водяної та суспензійної складових. «Суховодяний» порошок являє собою інкапсульовані у кремнеземі краплини водяного розчину Натрію бікарбонату. Встановлено, що у ньому чітко простежується структура ядро–оболонка; він є полідисперсною системою та складається з неправильних і неоднорідних наночастинок розміром менше 1 мкм; також присутні аґломерати розміром біля 2 мкм.

Вивчення вогнегасних властивостей одержаного «суховодяного» порошку показало, що в залежності від концентрації Натрію

бікарбонату бензин на поверхні води гасне за 5,2–4,3 с, витрати на гасіння 1 см^2 площі пожежі складають від 0,373 до 0,217 г. Такі результати уможливлюють використовувати розроблені «суховодяні» порошки як екологічно безпечні для гасіння не тільки нафтопродуктів на поверхні водоймищ, а й для будь-яких інших пожеж.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. A. V. Antonov, V. O. Borovikov, V. P. Orel, V. M. Zhartovskij, and V. V. Kovalishin, *Vognegasni Rechovyny: Posibnik* [Fire Extinguishing Substances: Manual] (Kyiv: Pozhinformtekhnika: 2004) (in Ukrainian).
2. *Fire and Rescue Statistical Release* (Great Britain: Department for Communities and Local Government: 2020); https://www.gov.uk/government/collections/fire-statistics-monitor (accessed September 12, 2022).
3. N. N. Brushlinskiy, S. V. Sokolov, and M. P. Grigoreva, *Fires and Emergencies: Prevention, Liquidation*, **4**: 5 (2022) (in Russian); https://doi.org/10.25257/FE.2022.4.5-12
4. Yu. A. Abramov and A. A. Kireev, *Geleobrazuyushchie Ognetushashchie i Ognezashchitnyye Sredstva Povyshennoy Ehffektivnosti Primenitelno k Pozharam Klassa A* [Gel-Forming Fire-Extinguishing and Fire-Retardant Agents of Increased Efficiency in Relation to Class A Fires] (Kharkiv: NUGZU: 2015) (in Russian).
5. N. M. Kozyar, *Pozhezhna Bezpeka*, **24**: 79 (2014) (in Ukrainian).
6 D. Schutte, *Predominantly Aqueous Compositions in Fluffy Powdery Form Approximating Powdered Solids Behavior and Process for Forming Same* (Patent 3393155 US (1968)).
7. B. D Allan, *Dry Water* (Patent 4008170 US (1977)).
8. K. Saleh, L. Forny, P. Guigon, and I. Pezron, *Chem. Eng. Res. Design.*, **89**: No. 5: 537 (2011); https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.06.005
9. Y. Wang, G. Zhu, G. Chai, Y. Zhou, C. Chen, and W. Zhang, *Case Studies in Thermal Eng.*, **26**: 101177 (2021); https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101177
10. X. Ni, S. Zhang, Z. Zheng, and X. Wang, *J. Hazard. Mater.*, **341**: 20 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.040
11 X. Chen, A. Fan, B. Yuan, Y. Sun, Y. Zhang, and Yi Niu, *J. Loss Prev. Process. Ind.*, **59**: 14 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.02.008
12 Y. Zou, K. Li, B. Yuan, X. Chen, A. Fan, Y. Sun, S. Shang, G. Chen, C. Huang, H. Dai, and Y. Yun, *Powder Technol.*, **356**: 383 (2019); https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.08.034
13. J.-M. Cabrera, *Systems and Methods of Continuously Producing Encapsulated Liquid Water* (Patent 9724663 US (2017)).
14. E. Lee, H. Son, and Y. Choi, *Korean J. Chem. Eng.*, **37**: 1642 (2020); https://doi.org/10.1007/s11814-020-0632-0
15. Q. Wang, F. Wang, C. Li, Z. Li, and R. Li, *RSC Adv.*, **17**: 9827 (2021); https://doi.org/10.1039/d1ra00253h
16. D. A. Korolchenko, *Pozharovzryvobezopasnost,* **39**, No. 5: 51 (2016) (in Rus-

sian); https://doi.org/10.18322/PVB.2016.25.02.51-58
17. V. K. Abrosimov, L. S. Efremova, E. V. Ivanov, and Yu. P. Pankratov, *Rus. J. Phys. Chem.*, **74**, No. 5: 752 (2000).
18. N. F. Bunkin and F. V. Bunkin, *Physics-Uspekhi*, **59**, No. 9: 846 (2016); https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.05.037796
19. R. Iler, *Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* (New York: John Wiley: 1979).
20. L. Forny, K. Saleh, I. Pezron, L. Komunjer, and P. Guigon, *Powder Technol.*, **189**, No. 2: 263 (2009); https://doi.opg/10.1016/j.powtec.2008.04.030
21. B. P. Binks and R. Murakami, *Nature Mater.*, **5**, No. 11: 865 (2006); https://doi.org/0.1038/nmat1757

A. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
42, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

[1] **TABLE 1.** The influence of the mixing order and the concentration of the components of dry water fire extinguishing powders on their texture.
[2] **Fig. 1.** Photo (*a*) and micrograph of dry water fire extinguishing powder (*б*), which is obtained from water, hydrophobic methyl silica, and sodium bicarbonate (concentration of 2 wt.%).
[3] **Fig. 2.** Extinguishing gasoline burning on the water surface by the dry water fire extinguishing powder with sodium bicarbonate: *a*—gasoline burning; *b*, *c*—fire extinguishing process; *d*—the fire is extinguished.
[4] **TABLE 2.** Bulk density and fire extinguishing properties of dry water powders with sodium bicarbonate.

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 1025–1037
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.1025

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 81.15.Pq, 81.16.Be, 81.65.Cf, 82.45.Mp, 82.45.Qr, 82.45.Yz, 82.47.Wx

Investigation of the Dynamics of Electrochemical Dissolution of *n*-InP(111) in Various Electrolyte Compositions and Determination of Optimal Etching Conditions

Yana Sychikova[1], Sergii Kovachov[1], Ihor Bohdanov[1], Ivan Kosogov[1], Daria Drozhcha[1], Zhakyp T. Karipbayev[2], and Anatoli I. Popov[3]

[1]*Berdyansk State Pedagogical University,*
4, Schmidta Str.,
71100 Berdyansk, Ukraine
[2]*L. N. Gumilyov Eurasian National University,*
2, Satpayev Str.,
KZ-010008, Kazakhstan
[3]*Institute of Solid State Physics,*
University of Latvia,
8, Kengaraga Str.,
1063 Riga, Latvia

We present a study on the dynamics of the electrochemical dissolution of *n*-InP(111), explicitly analysing the behaviour of the 'electrolyte–semiconductor' system in different electrolyte compositions, based on the analysis of critical points of the electrochemical reaction. Critical points are defined as characteristics of the technological process, where active phase dissolution of the sample surface is observed. We determine the minimum and maximum current-density values required to initiate the pore formation process on the surface of *n*-InP(111) in different electrolyte compositions. Additionally, for all cases, the duration of the active phase of surface dissolution and the Flade's potential values are determined. This allows us to establish optimal parameters for treatment time, current density, and anodizing voltage for etching *n*-InP(111) in aqueous and alcoholic solutions of hydrochloric, hydrofluoric, and nitric acids. This, in turn, enables understanding and investigation of the kinetics of electrochemical surface dissolution as an essential result for unifying the requirements of the technological process of nanostructuring the surface of indium phosphide. The tools presented for analysing the dynamics of the electrochemical dissolution of *n*-InP can be applied to assess the behaviour of various semiconductors during electrochemical etching.

Представлено результати дослідження динаміки електрохемічного розчинення *n*-InP(111) на підґрунті аналізи поведінки системи «електроліт–

напівпровідник» у різних композиціях електролітів із врахуванням критичних точок електрохемічної реакції. Критичні точки визначають як характеристики технологічного процесу, за яких спостерігається активне фазове розчинення поверхні зразка. Ми визначили мінімальне та максимальне значення густини струму, необхідні для ініціювання процесу пороутворення на поверхні *n*-InP(111) у різних композиціях електролітів. Додатково для всіх випадків визначено тривалість активної фази поверхневого розчинення та значення потенціялу Фладе. Це уможливило встановити оптимальні параметри часу оброблення, густини струму та напруги анодування для щавлення *n*-InP(111) у водяних і спиртових розчинах соляної, фтористоводневої й азотної кислот. Це, у свою чергу, дає змогу зрозуміти та дослідити кінетику електрохемічного розчинення поверхні, що є важливим результатом для уніфікації вимог технологічного процесу наноструктурування поверхні фосфіду Індію. Представлені нами інструменти для аналізи динаміки електрохемічного розчинення *n*-InP можуть бути застосовані для оцінки поведінки різних напівпровідників під час електрохемічного щавлення.

Key words: electrochemical etching, electrochemical reaction, electrolyte, Flade's potential, critical points, optimal conditions.

Ключові слова: електрохемічне щавлення, електрохемічна реакція, електроліт, потенціял Фладе, критичні точки, оптимальні умови.

(Received 31 December, 2023)

1. INTRODUCTION

In recent years, nanostructured semiconductors have been intensively replacing their monocrystalline counterparts. This is primarily due to the new functional properties acquired by the semiconductor after structuring its surface [1, 2]. For instance, porous layers have found widespread applications as materials for solar energy and supercapacitors [3, 4]. Structures containing quantum dots are actively used as sensors [5], and multilayer heterostructures exhibit excellent photocatalytic properties [6].

Among all the methods of synthesizing nanostructures on the surface of semiconductors, electrochemical processing methods of crystals are the most economical [7]. They are time-limited and do not require expensive equipment or complex conditions [8]. The main disadvantage of these methods remains the difficulty in reproducing experimental results and synthesizing nanostructures with predefined properties [9]. At the same time, stringent quality requirements are imposed on engineering nanomaterials today [10, 11]. Therefore, optimizing electrochemical etching and deposition processes is highly relevant and requires intensive research. The micromorphology of semiconductor surfaces is influenced by the pa-

rameters of the initial crystal (impurities, defects) [12, 13] and synthesis conditions (time, electrolyte composition, applied potential) [14, 15]. Manipulating the initial characteristics of the crystal is very difficult, while the conditions of synthesis during the electrochemical processing of crystals can be easily adjusted during the experiment.

In this work, we investigate the dynamics of electrochemical dissolution of the surface of indium phosphide in different electrolyte compositions, focusing on changes in current density during the electrochemical reaction. This, in turn, allows for a deeper understanding of the mechanisms occurring at the semiconductor/electrolyte interface. Such research is necessary, first and foremost, for establishing general approaches to the controlled synthesis of nanostructures with predefined properties.

2. EXPERIMENT AND MATERIALS

For the experiment, a set of uniform monocrystalline indium-phosphide samples grown by the Czochralski method was used. The InP single crystals were obtained at the Molecular Technology GmbH laboratory (Berlin). The characteristics of the samples are provided in Table 1. The samples were cut into ingots measuring $1\times2\times0.5$ cm^3 and polished on both sides to a mirror finish.

Before the experiment, the samples underwent multistage cleaning to remove the oxide layer and dust from the surface. This cleaning is necessary to eliminate the influence of the surface state on the rate of the electrochemical dissolution reaction of the single crystal. The cleaning included the following stages:

1. step one: grinding the samples with M10 micro powder;
2. step two: mechanical polishing with ACM 3/2 diamond paste;
3. step three: chemical polishing in a 50% aqueous solution of a mixture of hydrochloric and perchloric acids ($HCl:HClO_4 = 1:1$ by mass ratio);
4. step four: rinsing in isopropyl alcohol, acetone, and deionized

TABLE 1. The passport characteristics of InP samples used in the experiment.

Conduction type	*n*
Surface orientation type	(111)
Alloying impurity	*S*
Concentration of non-basic charge carriers	$2.3\cdot10^{-18}$ cm^{-3}
Crystal lattice	sphalerite

water. After cleaning and without contact with air, the samples were immersed in the electrolyte solution.

3. EXPERIMENTAL METHODOLOGY

Nanostructures on the surface of *n*-InP were formed using electrochemical etching in aqueous and alcoholic acid solutions. Six sets of electrolytes were used, prepared according to the following formulation (in mass ratios):

$$HNO_3:H_2O = 1:4, \quad (1)$$

$$HNO_3:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:2, \quad (2)$$

$$HF:H_2O = 1:4, \quad (3)$$

$$HF:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:1, \quad (4)$$

$$HCl:H_2O = 1:4, \quad (5)$$

$$HCl:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:2. \quad (6)$$

For convenience, electrolytes containing only water and acid will be referred to as aqueous, and those with the addition of ethyl alcohol will be called alcoholic.

For the experiment, a standard three-electrode electrochemical cell was used. The cathode (Pt), anode (InP), and reference electrode (Cl–Ag) were immersed perpendicularly to the bottom of the cell. The cell was also equipped with a blowing module and a mixer to ensure the removal of reaction products from the sample surface and to eliminate bubbles that actively formed during the reaction on the semiconductor plate and platinum. Volt–ampere characteristics were recorded using the MTech SPG-500S potentiostat.

The initial anodizing voltage was set at $U_0 = 2$ V. The voltage was then increased every minute by 0.5 V. All samples were etched for 10 minutes. After that, the samples were kept in the same electrolyte solution for an additional 1 minute to stabilize the surface states. The experiment was conducted in daylight and at room temperature of the electrolyte.

4. RESULTS AND DISCUSSION

During the electrochemical dissolution of the InP surface, there is a sequential process of adsorption of the chemically active component of the electrolyte on the active centres of the surface and its interaction with the surface atoms of the semiconductor, which have broken bonds.

Without surface relief, local surface structural defects act as active centres. Atoms of doping and uncontrolled impurities in the near-surface layer also serve as active centres.

Usually, the process of electrochemical dissolution of the semiconductor surface includes the following stages:

1. stage one: diffusion of reacting ions of the electrolyte to the surface of the semiconductor;

2. stage two: the capture of electrolyte ions by surface atoms and the formation of surface complexes;

3. stage three: dissociation of activated complexes into the electrolyte solution.

In this process, alternative chemical reactions can occur, including:

oxidation of the semiconductor surface due to interaction with oxygen atoms;

formation of dense insoluble films;

electrodeposition of reaction products leads to the formation of islands and crystallites, among others. The processes occurring at the electrolyte/semiconductor interface determine the rate of the electrochemical reaction.

Figure 1 demonstrates the kinetics of current density change during the etching of indium phosphide in aqueous and alcoholic nitric acid solutions. It can be observed that etching in the aqueous electrolyte has a more uniform character while etching in the alcoholic solution shows a clear peak. This indicates that alcohol, in this case, acts as a catalyst for the reaction. It facilitates the more rapid removal of reaction products from the sample surface. The sharp decrease in current density after the sixth minute of etching in both electrolyte solutions indicates the completion of the active phase of

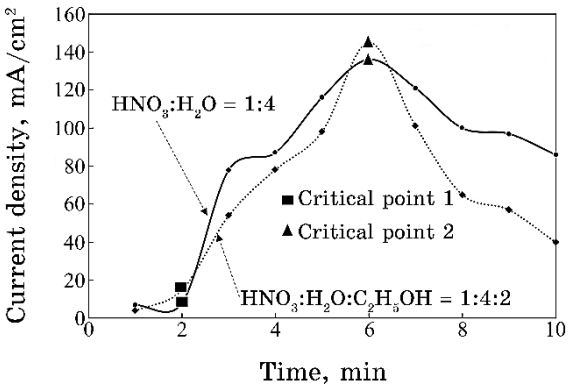


Fig. 1. Dependence of current density value on InP etching time for electrolyte solutions HNO_3:H_2O = 1:4 and HNO_3:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:2.

the dissolution of the semiconductor plate.

It should also be noted that for the electrochemical reaction in the aqueous nitric acid solution, a plateau of current density values is characteristic in the etching interval from 3 to 4 minutes. This suggests that in this solution, the samples were etched with the formation of an oxide film, which hindered active pore formation on the sample surface.

Indium phosphide demonstrates somewhat different behaviour when etched in hydrofluoric acid solutions (Fig. 2). It can be observed that the dynamics of current density change during the electrochemical reaction, exhibiting a 'staircase' pattern. This indicates the irregularity of etching on the indium phosphide surface. Such behaviour is characteristic of the electrochemical dissolution of *n*-

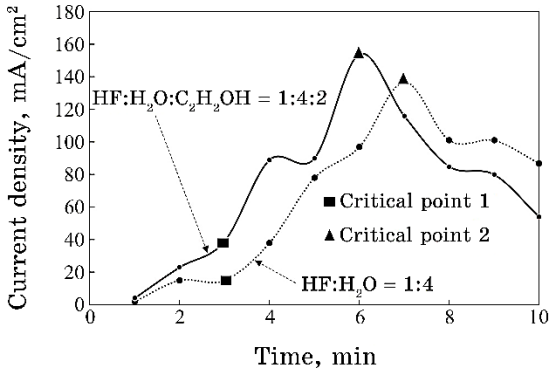


Fig. 2. Dependence of current density value on InP etching time for electrolyte solutions $HF:H_2O = 1:4$ and $HF:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:2$.

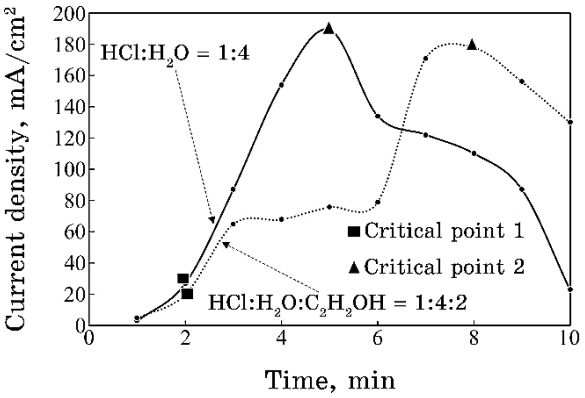


Fig. 3. Dependence of current density value on InP etching time for electrolyte solutions $HCl:H_2O = 1:4$ and $HCl:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:2$.

InP(111) in hydrofluoric acid solutions, a selective etchant. In this case, pores are initially etched at defect locations (defect–dislocation mechanism), and a bit later, chaotic etching of the surface begins (a seeding mechanism). This is more detailed in Ref. [16]. Figure 2 shows that the maximum current density value for the aqueous solution of hydrofluoric acid lags by 1 minute compared to etching in the alcoholic solution.

The case of etching *n*-InP(111) in hydrochloric acid solutions (Fig. 3) is interesting. Here, the maximum current density value when etching in the alcoholic HCl solution is delayed by three minutes compared to etching in the alcoholic solution. This suggests that for chlorine-containing electrolytes, alcohol acts as an inhibitor of the reaction. This is also indicated by the significant plateau of current density values in the interval from 3 to 6 minutes of etching. Most likely, the concentrations of hydrochloric acid at the given applied potential values are insufficient to initiate active pore formation on the surface of *n*-InP(111).

The maximum current density value corresponds to the Flade's potential (V_f) value. Exceeding the value of V_f means that the InP surface oxidation rate becomes more significant than the dissolution rate. Figure 4 demonstrates the Flade's potential values for etching *n*-InP in all electrolyte compositions. The maximum value corresponds to the alcoholic hydrochloric acid solution, while the minimum is for the aqueous solution. Determining the Flade's potential is an essential step in optimizing the controlled synthesis of nanostructures with defined properties, and its value corresponds to the optimal potential to be applied for etching the crystal in a potentiostatic etching regime ($U = \text{const}$).

Understanding the optimal duration of the reaction is also essential in describing the kinetics of electrochemical dissolution of the crystal. Figure 5 demonstrates the critical points of the beginning (t_1) and end (t_2) of the active phase of the electrochemical reaction in different electrolyte compositions, as well as the magnitude of Δt, which shows the duration of this phase and the difference between t_2 and t_1. We can see that the start of the active phase corresponds to $t_2 = 2$ min for chlorine and nitrogen-containing electrolytes. In contrast, the characteristic beginning of etching starts from the 3rd minute for hydrofluoric solutions. The most extended duration of the electrochemical reaction corresponds to the etching of *n*-InP(111) in the alcoholic hydrochloric acid solution. This may indicate uniform surface etching throughout the entire time with partial polishing. The duration of the active electrochemical reaction is an essential indicator of the electrochemical-process dynamics and determines the samples' optimal processing regime. The following formula should be used to determine the time required for

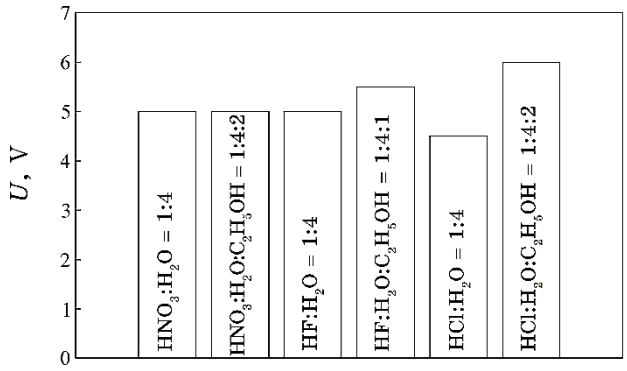


Fig. 4. Values of Flade's potential in electrochemical etching of *n*-InP in different electrolyte solutions.

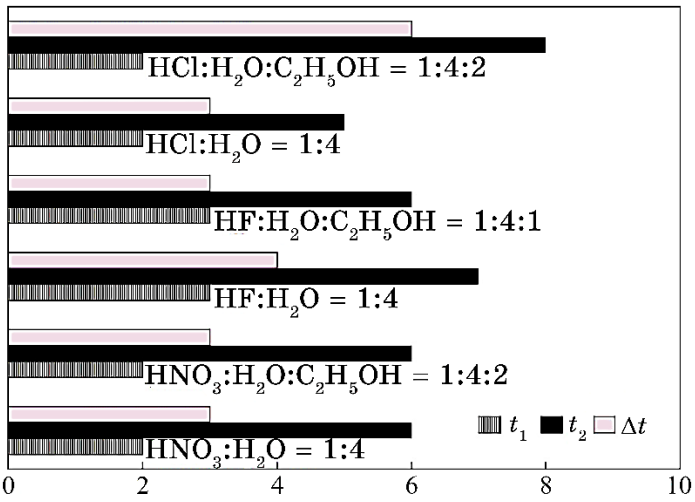


Fig. 5. Time diagrams of electrochemical treatment of *n*-InP samples in different electrolyte compositions. t_1 is time of onset of the active phase of the electrochemical reaction; t_2 is time of completion of the active phase of the electrochemical reaction; $\Delta t = t_2 - t_1$ is term of active electrochemical reaction.

nanostructuring the surface: $t_{opt} = \Delta t + 1$. An additional minute is needed for the adsorption of electrolyte ions on the semiconductor surface at the initial stages of etching.

Determining the critical points of current density j_1 and j_2 allows us to define the permissible range of values for the active electrochemical dissolution reaction of the crystal. Current density values below j_1 are insufficient to initiate the etching process while using $j >> j_1$ will lead to excessive etching of the sample and its destruc-

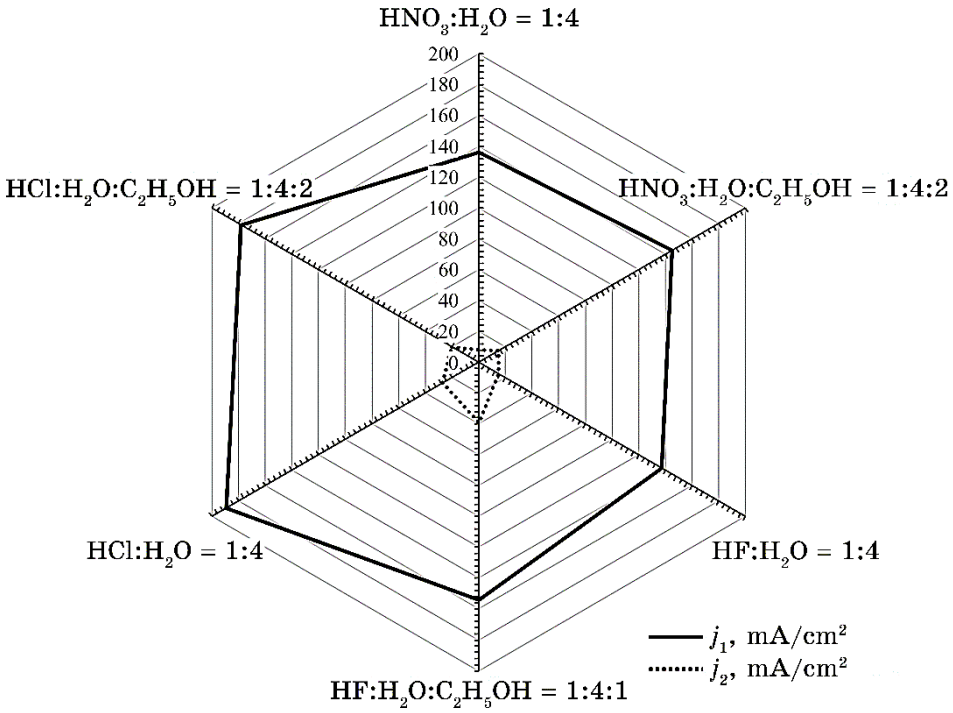


Fig. 6. The value of the critical points of the current density of electrochemical treatment of *n*-InP samples in different compositions of the electrolyte. j_1 is current density at the beginning of the active phase of the electrochemical reaction; j_2 is current density at the end of the active phase of the electrochemical reaction.

tion. Figure 6 demonstrates the values of critical points of current density for electrochemical processing of *n*-InP samples in different electrolyte compositions. It can be seen that the aqueous solution of nitric acid provides etching of the indium phosphide surface with the minimum current density value. This means that even without applied potential (chemical etching), moderately selective dissolution of the sample surface will occur. The highest value of j_2 is characteristic of the aqueous solution of hydrochloric acid. This corresponds well with the results of determining the Flade's potential. Therefore, for etching *n*-InP(111), it is necessary to use regimes with high values of current density and anodizing voltage. This principle is used for evaluating other cases of etching.

Determining $\Delta j = j_2 - j_1$ does not provide information about the optimal conditions for synthesis. Still, it is absorbing from the point of view of comparing the dynamics of the electrochemical process for different electrolyte compositions (Fig. 7).

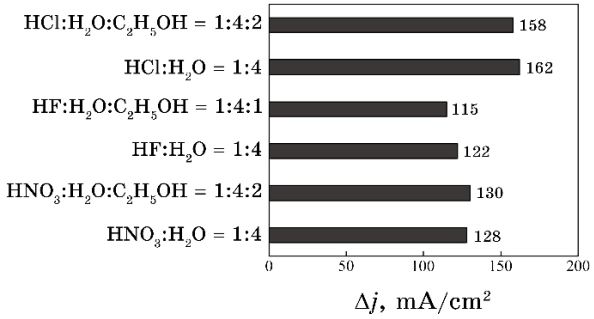


Fig. 7. The value of the parameter Δj j_2 j_1 in the electrochemical dissolution of *n*-InP in different compositions of the electrolyte.

For instance, the smallest value of Δj is characteristic of the alcoholic solution of hydrofluoric acid, indicating the need for precise adjustment of the electrochemical processing regimes in this electrolyte composition within a relatively narrow range of values. This is apparently due to the selectivity of this etchant and the two competing etching mechanisms (as described above). The highest value of Δj is characteristic of the aqueous solution of hydrochloric acid, which also confirms the earlier conclusion about the uniform etching of the *n*-InP(111) surface by the seeding pore formation mechanism. Optimal current density values will be found in the range $[j_1; j_2]$.

Summarizing the above observations, we can identify optimal etching regimes for *n*-InP(111) in potentiostatic and galvanostatic etching modes (Table 2).

The investigation and reasoning conducted above allow us to understand the mechanisms of the electrochemical dissolution of indium phosphide and to determine the critical values of the main char-

TABLE 2. Optimal etching modes for *n*-InP(111) in potentiostatic and galvanostatic etching regimes.

Electrolyte	Optimal modes of electrochemical dissolution		
	t, min	U, V under U = const	j, mA/cm^2 under j = const
HNO_3:H_2O = 1:4	4	5	[8; 136]
HNO_3:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:2	4	5	[15; 145]
HF:H_2O = 1:4	5	5	[15; 137]
HF:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:1	4	5.5	[39; 154]
HCl:H_2O = 1:4	4	4.5	[27; 189]
HCl:H_2O:C_2H_5OH = 1:4:2	7	6	[20; 178]

acteristics of the process. This, in turn, provides a convenient tool for determining the optimal etching conditions for forming nanostructures with specified characteristics and unifying the requirements for the technological process.

5. CONCLUSIONS

The electrochemical dissolution of the surface of *n*-InP under an applied external potential is a complex physicochemical process that depends on many factors. An analysis of the dynamics of the electrochemical etching process of indium phosphide in aqueous and alcoholic solutions of hydrochloric, nitric, and hydrofluoric acids has been conducted.

The study of the dynamics of electrochemical dissolution of *n*-InP(111) in different electrolyte compositions allows us to make the following generalized conclusions.

There is a minimum and maximum value of the applied potential, at which an active dissolution reaction of the indium phosphide surface with microrelief formation on the surface will occur. These characteristics are selected for each case individually and depend primarily on the concentration and composition of the electrolyte.

To initiate the active phase of dissolution of the semiconductor surface, it is advisable to determine the Flade's potential, which corresponds to the maximum current density value and is defined as the optimal potential value to be applied for etching the crystal in a potentiostatic-etching mode. Determining the Flade's potential is essential in optimizing the controlled synthesis of nanostructures with defined properties.

The process of electrochemical dissolution of the crystal is limited in time. There are two critical time points characterizing the beginning and end of the active phase of the electrochemical dissolution reaction of the crystal surface.

At fixed values of the applied potential during the electrochemical etching of the indium phosphide surface, the electrolyte's composition will determine the current speed. This characteristic is determined separately for each case and allows in situ observation of the kinetics of the electrochemical process.

Based on the observations made on the dynamics of the electrochemical process and the obtained dependences, optimal etching regimes for *n*-InP(111) have been determined in potentiostatic and galvanostatic etching modes.

It should be noted that even slight deviations in the etching conditions could fundamentally change the optimal modes. This is due to several factors affecting the state of the 'electrolyte–semiconductor' system at each given moment.

FUNDING

The study was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine *via* Project No. 0122U000129 'The search for optimal conditions for nanostructure synthesis on the surface of A_3B_5, A_2B_6 semiconductors and silicon for photonics and solar energy'. In addition, the research of A.P. and Y.S. was partly supported by COST Action CA20129 'Multiscale Irradiation and Chemistry Driven Processes and Related Technologies' (MultIChem). A.P. thanks to the Institute of Solid State Physics, University of Latvia. ISSP UL as the Centre of Excellence is supported through the Framework Program for European universities, Union Horizon 2020, H2020-WIDESPREAD-01–2016–2017-TeamingPhase2, under Grant Agreement No. 739508, CAMART2 project.

REFERENCES

1. I. Karbovnyk, B. Sadoviy, B. Turko, P. K. Khanna, and A. V. Kukhta, *Opt. Quantum Electron.*, **53**, No. 11: 647 (2021); https://doi.org/10.1007/s11082-021-03292-1
2. J. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *ECS Trans.*, **25**, No. 24: 59 (2009); https://doi.org/10.1149/1.3316113
3. S. Kumar, G. Saeed, L. Zhu, K. N. Hui, N. H. Kim, and J. H. Lee, *Chem. Eng. J.*, **403**: 126352 (2021); https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126352
4. Y. O. Suchikova, I. T. Bogdanov, S. S. Kovachov, V. O. Myroshnychenko, and N. Y. Panova, *Arch. Mater. Sci. Eng.*, **101**, No. 1: 15 (2020); https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.9502
5. M. J. Molaei, *Anal. Methods*, **12**, No. 10: 1266 (2020); https://doi.org/10.1039/C9AY02696G
6. R. B. Rajput, S. N. Jamble, and R. B. Kale, *J. Environ. Manage.*, **307**: 114533 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114533
7. F. I. Danilov, D. A. Bogdanov, and V. S. Protsenko, *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **2**: 3 (2022); https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-141-2-3-8
8. Y. S. Yana, *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochem. Synth. Methods, Prop., Charact. Tech.*, 283 (2016); https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0_9
9. J. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *Funct. Mater.*, **17**, No. 1: 131 (2010); J. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *Semiconductors*, **45**, No. 1: 121 (2011); doi:10.1134/S1063782611010192
10. S. S. Kovachov, I. T. Bogdanov, D. O. Pimenov, V. V. Bondarenko, A. A. Konovalenko, and M. M. Skurska, *Arch. Mater. Sci. Eng.*, **110**, No. 1: 18 (2021); https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.3592
11. C. Joseph Kennady, A. Leo, and P. Esther, *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **2**: 17 (2022); https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-141-2-17-23
12. Abay Usseinov, Zhanymgul Koishybayeva, Alexander Platonenko, Vladimir Pankratov, Yana Suchikova, Abdirash Akilbekov, Maxim Zdorovets, Juris Purans, and Anatoli I. Popov, *Mater.*, **14**, No. 23: 7384 (2021);

https://doi.org/10.3390/ma14237384
13. A. Usseinov, Z. Koishybayeva, A. Platonenko, A. Akilbekov, J. Purans, and V. Pankratov, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.*, **58**, No. 2: 3 (2021); https://doi.org/10.2478/lpts-2021-0007
14. Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *J. Nano- Electron. Phys.*, **1**, No. 4: 78 (2009).
15. Niankun Guo, Hui Xue, Amurisana Bao, Zihong Wang, Jing Sun, Tianshan Song, Xin Ge, Wei Zhang, Keke Huang, Feng He, and Qin Wang, *Angewandte Chemie*, **132**, No. 33: 13882 (2020); https://doi.org/10.1002/ange.202002394
16. Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *Semiconductors*, **45**, No. 1: 121 (2011); https://doi.org/10.1134/S1063782611010192

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 1039–1052
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.1039

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.37.Og, 68.43.Hn, 81.05.Rm, 82.70.Kj, 83.80.Hj

Behaviour of Dispersed Particles in Water Treatment During Lime Softening and Acid Stabilisation Treatment

P. M. Kuznietsov[1,2], O. V. Yaroschuk[1,2], O. O. Biedunkova[1], and A. M. Pryshchepa[1]

[1]*National University of Water and Environmental Engineering, 11, Soborna Str., UA-33028 Rivne, Ukraine*
[2]*SE 'Rivne NPP', 1, Promyslova Str., UA-34400 Varash, Ukraine*

Nanotechnology is a section of science and technology regarding the modification and use of particles in the atomic and molecular order. In this aspect, a particle is considered a tiny thing that acts as a single piece with respect to its carriage and specifications. The study of the formation of suspended particles in treated water during liming and corrective treatment with sulfuric acid (H_2SO_4) and 1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic (HEDP) is carried out, the change in the components of treated water is shown, the particle-sizes' distribution is determined, and microscopic images of suspended particles in treated water are obtained. The purpose of the study is to determine the processes of formation of chemical composition, changes in size and structure of particles formed during lime softening and corrective antiscale treatment of cooling water, the results of which can be used to optimize water-treatment technology in order to reduce the flow of suspended solids into cooling systems. As shown, in the process of water treatment, the composition of suspended solids changes from mixed to calcium carbonate, particles are enlarged, and their content increases compared to the input water that requires the use of additional treatment methods, in particular, filtering of treated water. Lime softening provides water purification for the main components, which form scale: a decrease in the concentration of bicarbonate and carbonate ions is up to 70%, of calcium ions is up to 60%, compared to the input water, and an increase in their concentration is observed for total suspended solids (TSS). Changes in both the chemical content and the particle-sizes' distribution of suspended solids indicate the formation of new particles, which are crucial in the formation of the TSS content in treated water during lime softening. Taking into account the results of determining the TSS concentration and their particle-sizes' distribution

(PSD), a filter material with pores of 20 μm is selected, which allows separating up to 70% of particles and reducing the TSS content during water treatment.

Нанотехнологія є розділом науки та техніки стосовно модифікування та використання частинок в атомному та молекулярному порядку; у цьому аспекті частинка вважається крихітною частинкою, яка діє як єдине ціле щодо свого формування та характеристик. Проведено дослідження утворення нерозчинних частинок в освітленій воді за вапнування та корекційного оброблення сірчаною кислотою (H_2SO_4) та 1-гідроксиетиліден-1,1-дифосфоном (HEDP); показано зміну компонентного складу обробленої води; визначено ґранулометричний склад та одержано мікроскопічні зображення нерозчинних частинок в обробленій воді. Метою роботи було дослідження технології процесів формування хемічного складу, зміни розмірів і структури частинок, що утворюються під час вапнування та кориґувального протинакипного оброблення охолоджувальної води; результати можуть бути використані для оптимізації технології водопідготовки з метою зменшення надходження завислих речовин у системи охолодження. Показано, що в процесі водопідготовки склад завислих речовин змінюється зі змішаного на карбонатний, частинки укрупнюються і їхній вміст збільшується порівняно з вхідною водою, що потребує застосування додаткових методів оброблення, зокрема фільтрування очищеної води. Пом'якшення вапном забезпечує очищення води від основних компонентів, що утворюють накип, — пониження концентрації бікарбонат- і карбонат-йонів до 70%, йонів Кальцію до 60% порівняно з водою, що вводиться, і спостерігається збільшення їхньої концентрації. Зміни в хемічному та ґранулометричному складах завислих речовин за вапнування свідчать про утворення нових твердих частинок, які є вирішальними у формуванні їхнього загального вмісту в очищеній воді. Враховуючи результати визначення концентрації завислих речовин та розмір їхніх частинок, було обрано фільтрувальний матеріял з порами у 20 μм, що уможливлює відокремити до 70% твердих частинок і зменшити вміст завислих речовин під час водопідготовки.

Key words: particle-sizes' distribution, lime softening, chemical composition, suspended particles.

Ключові слова: ґранулометричний склад, вапнування, хемічний склад, нерозчинні частинки.

(Received 2 October, 2023; in revised form, 24 October, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology represents a revolutionary path for technological development that concerns the management of material at the nanometer scale (one billion times smaller than a meter). Nanotech-

nology factually means any technology on the nanoscale that has numerous applications in the real world. Nanotechnology literally encompasses the fabrication and application of chemical, physical, and biological systems at scales ranging from individual molecules or atoms to submicron dimensions [1]. A nanoparticle is defined as the smallest unit that can still behave as a whole entity in terms of properties and transport. These particles can be categorized, based on their diameter, into three groups, including coarse particles (10 000–2500 nm), fine particles (2500–100 nm), and ultrafine particles or nanoparticles (1–100 nm) [2]. Mineral scaling, which is caused by hardness cations (calcium and magnesium) on the surface of any material that comes into contact with water, often causes serious technical and economic consequences in domestic, municipal and industrial water supply systems [3]. Lime softening is a traditional and inexpensive method of water treatment in industry used to reduce water hardness [4]. During lime softening, chemicals are added in order to exceed the solubility product of $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$.

The widespread use of lime softening is limited, as this process creates an excessive amount of sediment and introduces additional components into the treated water [5]. The formation of the dispersion phase during lime softening occurs by two mechanisms: cluster–cluster aggregation for small flakes (< 50 μm) and limited diffusion aggregation for large flakes (> 50 μm) [6]. A study of the sludge produced by lime softening showed that it consists of calcium carbonate, and microscopic images and particle-sizes' distribution (PSD) of the sludge demonstrate the differences in water treatment methods on the properties and PSD of the sludge [7]. The industrial application of lime softening is in clarifiers, and many studies on the kinetics of calcium carbonate precipitation have been conducted to determine the rate of calcium carbonate precipitation, but not many studies on the process in terms of PSD [8], however, it has been found that lime softening increases the concentration of total suspended solids (TSS) [9]. During lime softening, the germinal particles of calcium carbonate, which form TSS in clarifiers, do not settle, but are carried away with the treated water [10]. On the one hand, the removal of hardness cations is ensured; on the other hand, the content of suspended solids increases [11]. The temperature effect on the intensification of the lime softening process and the formation of larger and denser flakes of sediment and changes in their composition has been shown [12].

The TSS content in purified water after lime softening depends on the efficiency and dose of the liming technology and is usually 50–200 mg/dm^3 [14]. The efficiency of dissolved and solids removal during lime softening depends on the PSD and determines the fur-

ther water treatment processes [15]. Effective filtration methods should be used to remove suspended solids formed during lime softening in industrial applications in order to use water for water treatment in cooling cycles [16]. The selection of filter materials should take into account the technological characteristics, content and morphology of particles in the treated water [17].

The quality of water treatment in the power industry affects the reliability, efficiency, and safety of operation of power plant systems and components, which is why high requirements are placed on the quality of water at power facilities [18]; increasing the temperature to intensify the deposition during liming for water treatment of cooling systems is not advisable [19].

Studies of PSD during lime softening have mainly focused on the growth and aggregation of calcium carbonate precipitate and crystallization processes [20]. It has been established that the morphology of calcium carbonate precipitate during lime softening changes under different conditions of lime concentration [21], the concentration of magnesium ions of 200 mg/dm^3 slows down the kinetics of lime softening, the shape of precipitated particles changes [22], and the wider the range of particle size distribution, the greater the axial deformation of the precipitate [23]. The analysis of literature sources showed the absence of available data on the effect of corrective antiscaling treatment on the size and chemical composition of TSS formed under the combined effect of 1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) and sulfuric acid. A wide variety of lime softening regimes (lime doses, combinations of flocculation and coagulation) make it necessary to individualize studies for a specific object, and the optimization of lime softening water treatment is mainly carried out by trial and error [24]. The final removal of hardness during lime softening depends on the PSD distribution and determines the further methods of treatment processes [25].

Particle sizes in water treatment processes range from a few nanometres to hundreds of micrometres [26]. There is no doubt that particle size is an important parameter, controlling much of the dynamic behaviour of the particles. The scientific emphasis of nanoscience and technology has now shifted to that of measuring, understanding and ultimately predicting the property changes from bulk to nanodomain [27], so this study characterises the results of experimental research in the field of colloidal dispersed systems in water treatment by liming and stabilisation treatment. In order to interconnect aspects of physical and chemical nanoscience with engineering-oriented fields, such as water treatment processes in nuclear power, it is necessary to understand the links between the formation processes, structural properties and functions of particles [28], with the control of morphology (nanoclusters, nanowires,

nanotubes, *etc.*), structure, composition and size, *i.e.*, the features that determine the physical properties of particles [29], so the purpose of our research is to determine the processes of formation of the chemical composition, changes in the size and structure of particles formed during water treatment by liming and corrective antiscale treatment of cooling water. The results of the study can be used to optimize the liming technology in order to reduce the supply of suspended particles and to understand how the fine particles are formed, the mechanisms of formation of their particle size and chemical composition.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE DETAILS

The object of research is the make-up water system of the Rivne NPP circulation system. The water treatment of the cooling water of the Rivne NPP circulation system includes pretreatment of lime softening in clarifiers and corrective antiscale treatment and includes the methods specified in Table 1, the water treatment capacity of Rivne NPP is up to 8000 m^3/h, the schematic representation of the Rivne NPP water treatment is shown in Fig. 1. In the lime softening process, slaked lime ($Ca(OH)_2$) is added, and the following processes occur: carbon dioxide dissolved in water is bound, and calcium hardness is eliminated. The saturation ratio in lime softening is defined generically and for calcium carbonate as the driving force for precipitation S, where the ionic activity product Ks is the solubility product Ca^{2+} and CO_3^{2-} [25]. The rate and degree of $CaCO_3$ precipitation depends on a number of factors, including the value of the driving force for precipitation, the type and concentration of liquid particles, in lime softening S is variable with time and in the case of Rivne NPP water treatment is determined by the vanpas dose and pH (Table 1). The formation of the solid phase during liming occurs by the reaction of calcium ions and carbonate ions with the formation of a calcium carbonate precipitate (Fig. 2, *a*), thick-

TABLE 1. Textural characteristics methods of water treatment the circulating cooling water Rivne NPP.

Method of water treatment	Reagent	Dose, mg/dm^3	Parameter
Lime softening	Lime	116.7–161.4	pH: 8.8–9.8
Antiscale corrective	sulfuric acid H_2SO_4	11.5–24.5	pH: 7.4–7.6
	HEDP	0.2–0.5	by the variability criterion

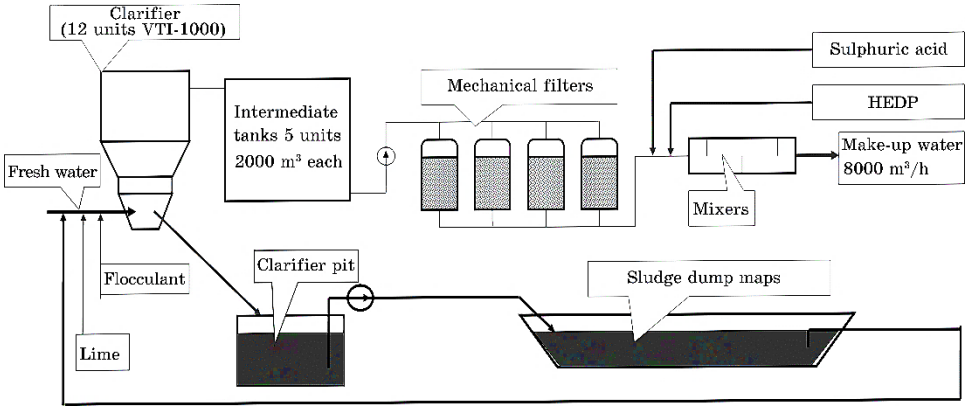


Fig. 1. Schematic representation of the water treatment plan of Rivne NPP.

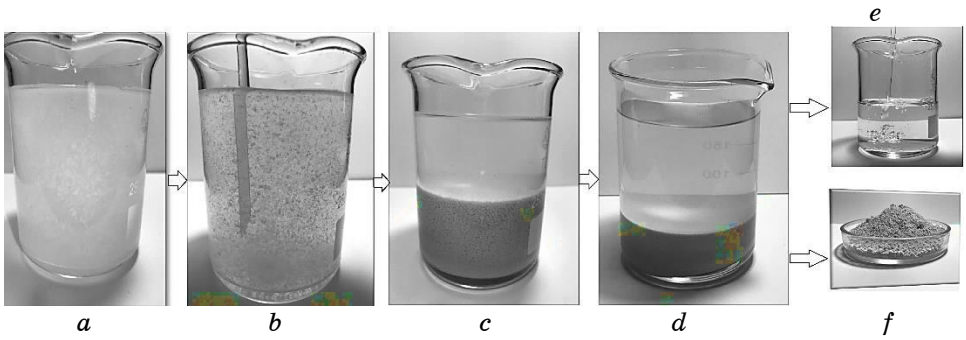


Fig. 2. The formation of a solid phase during liming in laboratory conditions depending on time (contact time: *a*—3 min, *b*—15 min, *c*—30 min, *d*—40 min, *e*—80 min for make-up water, and *f*—80 min for sludge sediment).

ening of the precipitate (Fig. 2, *b*), precipitation (Fig. 2, *c*, *d*) and separation of the liquid and solid phases (Fig. 2, *e*, *f*). The water after water treatment is filtered using high-speed filters VSMP-2000 with a filter mesh size of 50 μm. The input water for water treatment is the water of the Styr River, a fishery reservoir.

The determination of PSD with obtaining dependence curves of their quantity distribution was carried out by laser diffraction using a laser particle counter HIAC/ROYCO 8000A respectively ISO 21501, the TSS content in the waters was determined by the gravimetric method according to KND 211.1.4.039-95 (standard in Ukraine), the chemical composition of TSS was measured according to GKD 34.37.304-2003 (standard in Ukraine), optical images were

taken using a microscope with a 20× objective, samples were filtered using NY41 and NY20 filters with a pore size of 40 μm and 20 μm and water samples were collected according to DSTU ISO 5667-6:2009. The measurement data were analysed in accordance with the results presented in the Rivne NPP report and permission was obtained from Rivne NPP to publish monitoring data in open sources (Rivne NPP Act No. 036-08-A-Zag.B of 02.03.2023).

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Changes in the Chemical Composition of Water and Suspended Solids during Water Treatment. Changes in the components of the water chemical composition in the process of water treatment at Rivne NPP are shown in Fig. 3. According to the main indicators of water quality, the incoming water of the Styr River and process water are of calcium bicarbonate type. Liming results in a 35% decrease in the concentration of bicarbonate and carbonate ions, further corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP neutralizes free alkalinity and reduces the content of carbonate ions, and the total decrease in the concentration of bicarbonate and carbonate ions is up to 70%. Calcium and sulphate ions are reduced by up to 60% during liming, and further corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP does not affect their content.

The content of suspended solids in the process of lime softening increases three times compared to the input water of the Styr River, further corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP does not affect

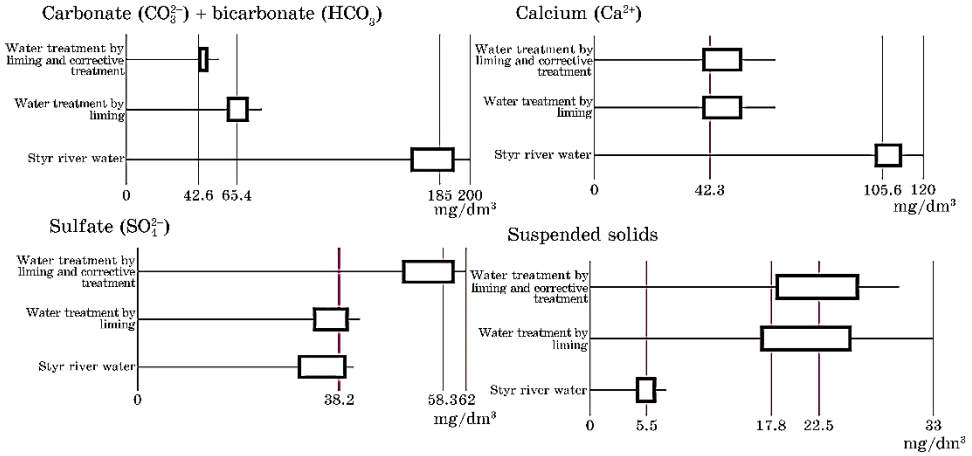


Fig. 3. Change in water parameters during water treatment by liming, water treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP for 2022.

their concentration. The increase in TSS concentration may be due to the removal of the insoluble contact phase from the clarifier. Changes in the content of calcium ions and alkalinity change the nature of the dispersed phase formed during lime softening and it can be assumed that the formation of the dispersed phase during lime softening in the clarifier occurs with the formation of microdispersed particles with subsequent adhesion to sludge particles deposited in the clarifier from a supersaturated solution of $Ca(OH)_2$ lime. The microdispersed TSS fractions of water after lime softening are not precipitated in the clarifier, and in concentrations up to 17–25 mg/dm^3 (Fig. 3) are supplied with the purified water from the clarifier, and the processes of further agglomeration of microdispersed particles into sludge particles in the cooling water system are not excluded.

The chemical composition of suspended solids in the Styr River water is determined by the content of organic matter up to 20% (OMLH), inorganic mass loss on heating (IMLH) and calcium carbonate up to 46% (IMLH + CaO) and silicon compounds up to 22% (SiO_2), the chemical composition of suspended solids in water after water treatment by liming and corrective treatment with

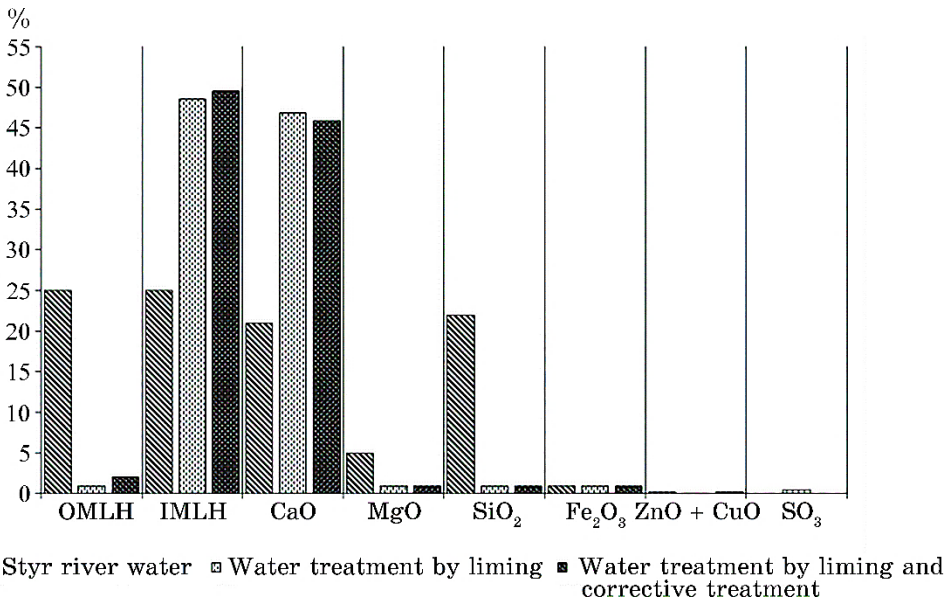


Fig. 4. Change in water parameters chemical composition of TSS Styr River, water treatment by liming, water treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP for 2022 (OMLH—inorganic mass loss on heating at 600 ± 25°C and IMLH—inorganic mass loss on heating at 825 ± 25°C).

TABLE 2. Characteristics of suspended solids particle-sizes' distribution.

Environment	Range PSD of TSS, μm	Maximum particle size	
		Size, μm	Quantity, %
Styr water	0.5–50	10–20	79.0
Water treatment by liming	0.5–100	20–30	80.5
Water treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP	0.5–80	20–30	75.6

H_2SO_4 + HEDP is determined by the content of inorganic mass loss on heating (IMLH) and calcium carbonate up to 96% (IMLH + CaO) (Fig. 4). In the process of water treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP, the chemical composition of suspended solids changes, the content of IMLH and CaO increases, which is due to the use of lime in water treatment, and the content of OMLH and silicon compounds decreases, which is due to their removal in the process of water treatment. Changes in the chemical composition of TSS in the process of water treatment indicate the removal of incoming TSS from the Styr River water with the formation of a new heterogeneous phase in the clarified water, consisting mainly of calcium carbonate.

Changes in the Dispersion Composition of Suspended Solids during Water Treatment. For the water of the Styr River, TSS is a finely dispersed particle with a fraction size of 0.5–50 μm, with a maximum content of up to 78% of the fraction size of 10–20 μm; for water treatment by liming, TSS particles are a fraction size of 0.5–100 μm, with a maximum content of up to 80.5% content of fine and medium dispersed fraction of 20–30 μm; for water treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP, there are particles with a fraction size of 0.5–80 μm, with a maximum of 75.6% content of fine and medium dispersed fraction of particles 20–30 μm (Table 2, Fig. 5). In the process of water treatment by lime softening, a change and increase in the PSD of TSS is observed, taking into account changes in the chemical composition of TSS (Fig. 5), it can be stated that new particles are formed that are decisive in the formation of the total TSS content, from the distribution diagrams of Fig. 3, *a*, *b* in the size range up to 0.5–5 μm, we can observe residual fine particles of water from the Styr River that do not settle in the clarifier during lime softening. The use of stabilization treatment with acid dosage during lime softening occurs with partial dissolution of the dispersed phase (Table 2), which is accompanied by a decrease in the particle size of the dispersed phase, total hardness, and an increase in the content of the SO_4^{2-}.

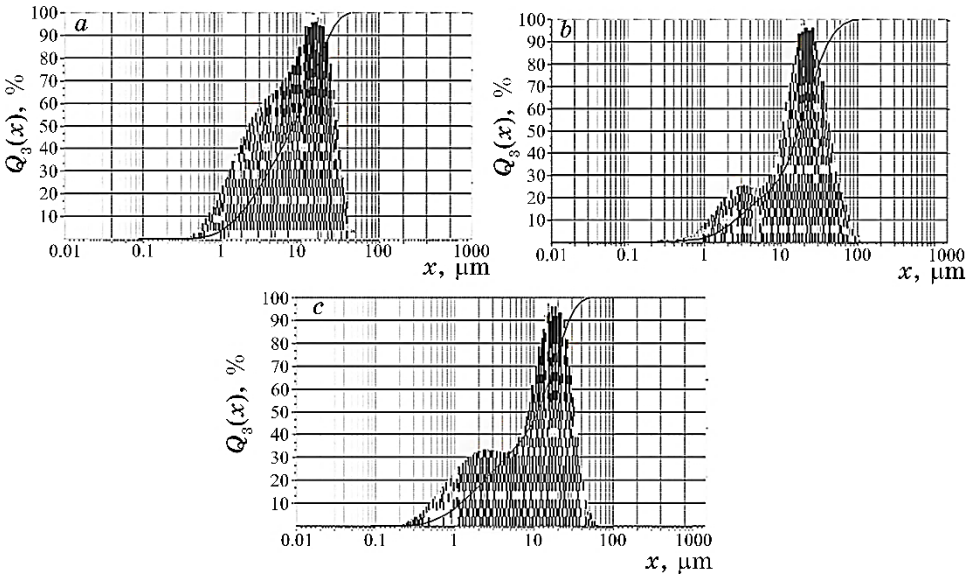


Fig. 5. Diagram of particle distribution (*a*—water of the Styr River; *b*—water treatment by liming; *c*—water treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP).

In the water of the Styr River and in the process waters of the Rivne NPP, in the process of water treatment, a change in their qualitative structure is noticeable with a change in particle size (Fig. 6).

Microdispersed particles in the water of the Styr River quantitatively exceed large particles, amorphous particles, and irregular in

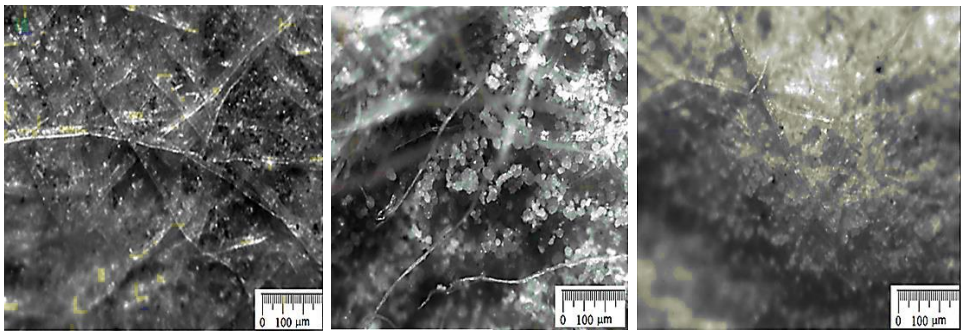


Fig. 6. Structure of suspended solids (*a*—water of the Styr River; *b*—water treatment by liming; *c*—water treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP).

shape (Fig. 6, *a*). For the particles of Rivne NPP process water in the process of corrective treatment, there are large particles close to regular crystals in shape, surrounded by particles of a small fraction (Fig. 6, *b*, *c*). This observation can confirm that microcrystals play a crucial role in the further aggregation of particles and are coagulation aggregates of other fractions, their further aggregation in the cooling water, and it can be assumed that the further rate of agglomeration of the crystalline phase in cooling systems is affected by the speed of movement, mixing, and temperature. The shape of the water particles after lime softening and lime softening with H_2SO_4 + HEDP correctional treatment differs (Fig. 6, *b*, *c*), with the crystals being smaller and more spherical in the case of liming with correctional treatment, which can be explained by the process of formation of the carbon dioxide gas phase when using H_2SO_4 + HEDP correctional treatment with the decomposition of bicarbonate and carbonate ions.

Depending on the authors and the experimental conditions, prenucleation (nanometre-sized) clusters $CaCO_3$, dense liquid phases solid amorphous clusters of various sizes and compositions, crystalline particles and spinodal decompositions have been invoked either singly or in combination to give a multistep pathway [30]. That these larger clusters are thermodynamically stable and, with increasing supersaturation, can aggregate to form an amorphous phase [31], which explains the results of our research on increasing the nanometre-sized to micrometre-sized of particles.

Removal of Suspended Solids from Water after Water Treatment by Filtration. In accordance with water quality requirements, lime softening provides water purification from calcium ions, bicarbonate and carbonate ions, and the requirements for compliance with the standardized value of no more than 10 mg/dm^3 in the treated water, the TSS content is not reproduced (Figs. 5, 6), which requires additional treatment methods. Since the design filtration of Rivne NPP's additional cooling water is provided for using VSMP-2000 filters with a pore size of 50 μm and a maximum particle fraction of 20–30 μm (Fig. 5, Table 2), no particles are removed. When using filtration on filters with a pore size of 40 μm and 20 μm, TSS removal efficiency of 20% and 70% is achieved, respectively (Table 3). With applying filtration on filters with a pore size of 20 μm, an acceptable efficiency is achieved, which ensures a TSS content of no more than 10 mg/dm^3 and can be the base for the industrial reconstruction of the filtration system for additional cooling water at Rivne NPP.

Protecting the safety of a nuclear power plant cooling water source is an emerging issue. Due to the diversity and complexity of the objects of cooling water source protection, there are still many

TABLE 3. Characteristics of TSS removal efficiency in water after treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4+HEDP ($n = 12$).

Indicator	M (min–max)	$\pm m$	C_v	Efficiency of removal, %
TSS initial, mg/dm^3	17.3 (15.4–24.3)	2.5	11.8	–
TSS after filtering the filter pore size of the filter of 40 μm, mg/dm^3	13.8 (11.5–15.6)	1.8	9.3	20
TSS after filtering the pore size of the filter of 20 μm, mg/dm^3	5.2 (5.0–5.5)	0.2	4.5	70

Note: M is the arithmetic mean of the results; $\pm m$ is the standard error of deviation; min, max is the minimum and maximum values in the sample; C_v is the coefficient of variation.

cooling water problems that have not yet been addressed by mature technical methods. Strengthen technical support for water filtration equipment in lime softening water treatment for cooling water source protection, optimise and promote the development of scientific and technical innovation in cooling water source protection, well help filtration system with the pore size of the filter 20 μm is more expensive to implement, but can remove up to 70% of TSS in the make-up water.

4. CONCLUSION

The formation of suspended particles in purified water during liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP was studied. Lime softening provides water purification for the main components that form scale: a decrease in the concentration of bicarbonate and carbonate ions is up to 70%, calcium ions up to 60%, compared to the input water, and an increase in their concentration is observed for TSS, up to 17–25 mg/dm^3. In the process of treatment by liming and corrective treatment with H_2SO_4 + HEDP, a change in the chemical composition of suspended solids is observed, and simultaneously with the change in the chemical composition, the size and morphology of the particles change, the suspended solids become larger and the crystal structure of the particles appears. The resulting solid particles aggregate to form an amorphous phase, which explains the results of our studies on the increase in particle size from nanometre to micrometre as a result of water treatment. Changes in the chemical and particle size distribution of suspended particles indicate the formation of new particles that are crucial in the formation

of the total TSS content in treated water during lime softening. Taking into account the results of determining the TSS concentration and their PSD, a filter material with pores of 20 μm was selected, which allows separating up to 70% of particles and reducing the TSS content. The results of the study on particle aggregation during water treatment confirm the aggregation of particles and do not exclude their further aggregation and deposition in the cooling system water. Further research can focus on the study of the processes of formation and changes in suspended solids in the cycles of the cooling system and the impact of suspended solids in the cooling system return water, when discharged into a water body.

REFERENCES

1. Z. Lu, D. Mishra, K. Zhang, B. Perdicakis, D. Pernitsky, and Q. Lu, *Wat. Res.*, **200**: 117202 (2021); https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117202
2. M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, *Interface Science and Technology*, **28**: 1 (2019); https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8
3. A. Celen, A. Çebi, M. Aktas, O. Mahian, A. S. Dalkilic, and S. Wongwises, *International Journal of Refrigeration*, **44**: 125 (2014); https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.05.009
4. X. Ba, J. Chen, X. Wang, Hao Xu, J. Sun, Y. Qi, Y. Li, J. Wang, and B. Jiang, *Desalination*, **553**: 116481 (2023); https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116481
5. J. Li, Z. T. How, C. Benally, Y. Sun, H. Zeng, and M. G. El-Din, *Sep. and Pur. Tech.*, **313**: 123484 (2023); https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123484
6. A. Vahedi and B. Gorczyca, *Wat. Res.*, **45**, Iss. 2: 545 (2011); https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.014
7. D. J. Venegas-Garcia and L. D. Wilson, *Materials*, **16**: 655 (2023); https://doi.org/10.3390/ma16020655
8. P. N. Kuznietsov, O. O. Biedunkova, and O. V. Yaroshchuk, *Prob. At. Sc. and Tech.*, **2**: 144 (2023); https://doi.org/10.46813/2023-144-069
9. B. Elduayen-Echave, M. Azcona, P. Grau, and P. A. Schneider, *Journal of Water Process Engineering*, **38**: 101657 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101657
10. P. M. Kuznietsov and O. O. Biedunkova, *Journal of Engineering Sciences*, **10**: 2 (2023); https://doi.org/10.21272/jes.2023.10(2).h1
11. A. P. Mathews, *Journal of Environmental Management*, **293**: 112888 (2021); https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112888
12. T. Yadai and Y. Suzuki, *Clean Water*, **6**: 7 (2023); https://doi.org/10.1038/s41545-023-00226-0
13. R. Angelico, A. Ceglie, J.-Z. He, Y.-R. Liu, G. Palumbo, and C. Colombo, *Chemosphere*, **99**: 239 (2014); https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.092
14. I. Labban, C. Liu, T. H. Chong, and J. H. Lienhard, *J. Mem. Sc.*, **521**: 18 (2017); https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.062

15. M. Suthar and P. Aggarwal, *J. R. Mech. and Geot. Eng.*, **10**, Iss. 4: 769 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2017.12.008
16. M. Scholz, *Water Softening. Wetlands for Water Pollution Control. 2nd Edition* (Elsevier: 2016), Ch. 17, p. 111–114; https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63607-2.00017-4
17. P. Kuznietsov and O. Biedunkova, *Nucl. and Rad. Saf.*, **1**: 97 (2023); https://doi.org/10.32918/nrs.2023.1(97).04
18. P. Kuznietsov, A. Tykhomyrov, O. Biedunkova, and S. Zaitsev, *Scientific Horizons*, **12**: 25 (2022); https://doi.org/10.48077/scihor.25(12).2022.69-79
19. Z. Ma, L.-F. Ren, D. Ying, J. Jia, and J. Shao, *Chemosphere*, **310**: 136929 (2023); https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136929
20. A. Waza, K. Schneiders, J. Heuser, and K. Kandler, *Atmosphere*, **14**: 700 (2023); https://doi.org/10.3390/atmos14040700
21. H. Bagheri, H. Hashemipour, and S. Ghader, *Comp. Part. Mech.*, **6**: 721 (2019); https://doi.org/10.1007/s40571-019-00257-w
22. L. Bergwerff and L. A. Paassen, *Crystals*, **11**: 1318 (2021); https://doi.org/10.3390/cryst11111318
23. J. Adusei-Gyamfi, B. Ouddane, L. Rietveld, J.-P. Cornard, and J. Criquet, *Wat. Res.*, **160**: 130 (2019); https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.064
24. J. A. Nason and D. F. Lawler, *Wat. Res.*, **43**, Iss. 2: 303 (2009); https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.017
25. B. Coto, C. Martos, J. L. Pena, R. Rodriguez, and G. Pastor, *Fluid Phase Equilibria*, **324**: 1 (2012); https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.020
26. S. Feng, M. Yao, S. Guo, J. Lin, Z. Ao, C. Yu, K. Li, C. Xun, L. Yang, and J. He, *Ch. Eng. Sc.*, **262**: 118053 (2022); https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118053
27. A. E. Nielsen, *Journal of Crystal Growth*, **2**: 289 (1984); https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90189-1
28. V. Lahoussine-Turcaud, M. R. Wiesner, and J. Bottero, *Journal of Membrane Science*, **52**, No. 2: 173 (1990); https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80484-6
29. M. F. Hochella, *Earth and Planetary Science Letters*, **203**, No. 2: 593 (2002); https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00818-X
30. Vuk Uskoković, *Nanotechnologies: Technology in Society*, **29**, No. 1: 43 (2007); https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2006.10.005
31. H. Komiyama, Y. Yamaguchi, and S. Noda, *Chemical Engineering Science*, **59**, Nos. 22–23: 5085 (2004); https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.025
32. C. L. Freeman and J. H. Harding, *Journal of Crystal Growth*, **603**, No. 2: 126978 (2023); https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126978
33. D. Gebauer, M. Kellermeier, and J. D. Gale, *Chemical Society Reviews*, **43**, No. 7: 2348 (2014); https://doi.org/10.1039/C3CS60451A

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2024, т. 22, № 4, сс. 1053–1064
https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.1053

© 2024 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 64.75.Bc, 64.75.Yz, 78.40.Me, 78.67.Ve, 82.70.Uv, 87.85.Qr, 87.85.Rs

Фізико-хемічні властивості куркуміну у водних розчинах етонію — фармакологічно активної катіонної димерної ПАР

Н. О. Ліпковська, О. О. Казакова, В. М. Барвінченко

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

Встановлено загальні закономірності зміни фізико-хемічних властивостей куркуміну у розчинах етонію — фармакологічно активної катіонної димерної ПАР (КПАР). Спектральні характеристики, розчинність, кето-енольна таутомерна рівновага куркуміну залежать від концентрації етонію у водних розчинах і кардинально змінюються з перевищенням критичної концентрації міцелоутворення. Знайдено концентраційні інтервали розчинів КПАР, в яких домінує кетонна ($C_{ЕТ} = 1{\cdot}10^{-5}$–$1{\cdot}10^{-3}$ М) або енольна ($C_{ЕТ} < 1{\cdot}10^{-5}$ М і $> 1{\cdot}10^{-3}$ М) форми куркуміну. В доміцелярних водних розчинах етонію куркумін розчиняється переважно в кетонній формі, а в міцелярних — в енольній. Ступінь зростання розчинности куркуміну в присутності етонію охарактеризовано величиною солюбілізаційної місткости КПАР щодо даного поліфенолу, яка складає 0,027. Визначено константу зв'язування супрамолекулярного комплексу куркумін–етоній: $K_{зв} = 2{,}5{\cdot}10^4$ л/моль ($\lg K_{зв} = 4{,}39 \pm 0{,}02$). Знайдені закономірності мають істотне наукове й прикладне значення та можуть бути використані під час розробки більш ефективних лікарських засобів, що містять біоактивний куркумін та антисептик етоній.

Common patterns of changes in the physical and chemical properties of curcumin in solutions of ethonium—a pharmacologically active cationic dimeric surfactant, are revealed. Spectral characteristics, solubility, keto-enol tautomeric equilibrium of curcumin depend on the concentration of ethonium in aqueous solutions and change sharply, when the critical concentration of micellar formation is exceeded. The concentration ranges of surfactant solutions, in which the ketone ($C_{ЕТ} = 1{\cdot}10^{-5}$–$1{\cdot}10^{-3}$ M) or enol ($C_{ЕТ} < 1{\cdot}10^{-5}$ M and $> 1{\cdot}10^{-3}$ M) tautomers of curcumin predominate are established. In premicellar ethonium solutions, curcumin dissolves mainly in the ketone form, and in micellar medium, it dissolves in the enol form. The degree of increase in the solubility of curcumin in the presence of ethonium is characterized by the value of the solubilisation capacity of surfactant in relation to this polyphenol, which is of 0.027. The binding

constant of the supramolecular curcumin–ethonium complex is determined: $K_b = 2.5 \cdot 10^4$ l/mole ($\lg K_b = 4.39 \pm 0.02$). The revealed regularities have significant the scientific and applied importance and can be used in the development of more effective drugs containing bioactive curcumin and the antiseptic ethonium.

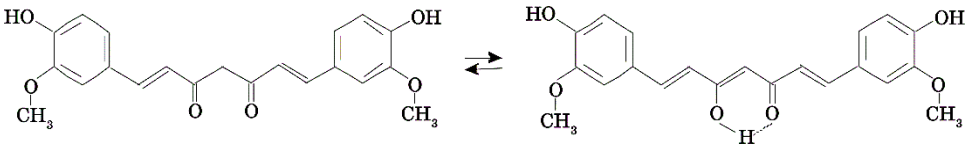
Ключові слова: куркумін, етоній, солюбілізація, спектрофотометрія, кето-енольна таутомерія.

Key words: curcumin, ethonium, solubilisation, spectrophotometry, keto-enol tautomerism.

(Отримано 29 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Природній поліфенол куркумін (*Cur*) упродовж останнього десятиліття активно досліджують як потенційний терапевтичний аґент для профілактики та лікування різних патологічних станів і хвороб, зокрема таких складних хронічних захворювань, як хвороба Альцгаймера, хвороба Паркінсона, COVID19, розсіяний склероз, епілепсія, церебральний параліч, атеросклероз, аутоімунні та серцево-судинні захворювання [1–4]. Його молекула являє собою біс-α, β-ненасичений β-дикетон (*Cur–K*), який перебуває в таутомерній рівновазі з енольною формою (*Cur–E*):

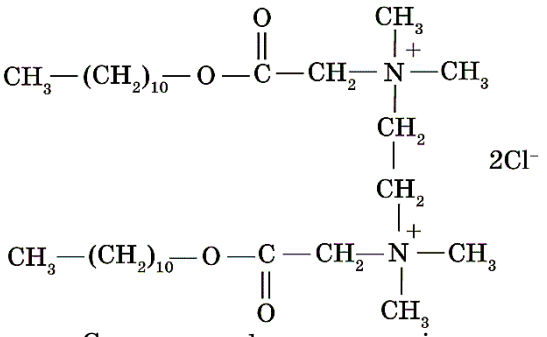


Cur–K *Cur–E*

Основною проблемою під час використання куркуміну для лікування захворювань є погана розчинність у воді, що значно обмежує його доступність у біологічних системах [5, 6]. Тому одним із важливих завдань є розробка лікарських форм куркуміну, що забезпечують підвищення його розчинности, яка є однією з основних біофармацевтичних характеристик і значною мірою визначає ефективність лікарського засобу. З цієї точки зору важливим аспектом стає використання наноструктурованих систем доставляння [7–9] на основі міцел і міцелярних аґреґатів фармакологічно-активних поверхнево-активних речовин (ПАР), здатних солюбілізувати гідрофобні медичні препарати, збільшуючи їхню розчинність за рахунок локалізації у мікрофазі організованої системи [10].

Найбільш перспективними для солюбілізації малорозчинних

природніх поліфенолів виявилися екологічно безпечні (що біодеґрадують) й лабільні димерні катіонні ПАР (КПАР), які мають поверхнево-активні та бактерицидні властивості [11, 12]. До таких антисептиків відносяться вітчизняні препарати декаметоксин та етоній (*ET*) [13], молекули яких належать до складних естерів біс-четвертинних амонійових солей. Вони містять однакові полярні гідрофільні групи, але істотно відрізняються між собою розмірами спейсерів і довжиною гідрофобних хвостових груп. Під час дослідження солюбілізації, таутомерних перетворень і спектральних характеристик куркуміну за розчинення у водному середовищі декаметоксину [14], який має довгий спейсер $(-CH_2-)_{10}$ і короткі хвостові групи, нами було встановлено, що у його організованих міцелярних середовищах *Cur* розчиняється в енольній формі, а його розчинність збільшується на 2 порядки у порівнянні з водою. Наступним об'єктом дослідження було обрано етоній, молекули якого складаються з двох довгих гідрофобних «хвостів» і двох полярних головних груп, зв'язаних між собою коротким спейсером $(-CH_2-)_2$. У розчинах з концентраціями вище за критичну концентрацію міцелоутворення ($ККМ_{ET} = 2 \cdot 10^{-3}$ М [12]) утворюються сферичні міцели, в яких гідрофобні групи *ET* спрямовані всередину, а гідрофільні розташовані на поверхні й виступають як активні центри за утворення водневих і координаційних зв'язків.



Структурна формула етонію.

Слід також зазначити, що для розробки та стандартизації лікарських препаратів, дієтичних добавок і для прогнозування клінічних реакцій особливе значення має кето-енольна таутомерія куркуміну. Експериментальні та теоретичні результати показують, що саме енольна форма куркуміну [15, 16] здатна до зв'язування з патологічною формою білка — амілоїдом, пригнічуючи утворення його аґреґатів, скупчення яких у вигляді нерозчинних бляшок асоціюється з хворобою Альцгаймера. Це робить *Cur–E* потенційним терапевтичним і протекторним засобом щодо низки неврологічних захворювань і злоякісних новоутворень. Кетонна форма [17] має першорядне значення для антиок-

сидантних властивостей куркуміну. Навіть якщо механізм дії до кінця не з'ясований, більшість ефектів куркуміну під час лікування хронічних захворювань буде визначатися співвідношенням його таутомерів.

В даній роботі розглянуто вплив фармакологічно активної димерної катіонної ПАР етонію у широкому інтервалі концентрацій на фізико-хемічні властивості (розчинність, таутомерні перетворення та спектральні характеристики) природнього поліфенолу куркуміну у водних розчинах з метою оцінки властивостей цього організованого середовища для розробки та використання лікарських препаратів на основі таких систем у медичній практиці.

2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі використовували куркумін (Sigma-Aldrich) та етоній (дослідного виробництва Інституту органічної хімії НАН України), вихідні розчини яких готували шляхом розчинення точних наважок в етанолі та воді відповідно.

Електронні спектри вбирання розчинів реєстрували на спектрофотометрі Specord M–40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). З метою усунення впливу фону спектри обробляли методом гетерохроматичної екстраполяції за двох довжин хвиль [18]. Кислотність розчинів контролювали за допомогою скляної електроди універсального йономіра Hanna instruments HI 221.

Для дослідженні розчинности куркуміну готували серію водних розчинів об'ємом у 10 $см^3$ з концентрацією етонію в межах $(0–2)\cdot10^{-2}$ М, додавали по 0,005 г кристалічного куркуміну, перемішували на апараті для струшування до досягнення рівноваги (24 години), центрифуґували протягом 10 хв. за швидкости у 2000 об/хв. і міряли спектри вбирання відокремлених розчинів. Для визначення кількости солюбілізованого куркуміну одержані розчини розводили етанолом у співвідношенні 1:1, через 30 хв. реєстрували спектри та розраховували концентрацію куркуміну, виходячи з попередньо визначеного молярного коефіцієнта вбирання ($\varepsilon = 56300$). Температура в усіх експериментах була постійною та становила 293 К.

Збільшення розчинности куркуміну у водному розчині в результаті введення етонію було використано для визначення його термодинамічної константи зв'язування з міцелами ПАР ($K_{зв}$), яку розраховували на основі методу, описаного в роботі [19], за лінійним рівнянням $S/S_в - 1 = K_{зв}(C_{ET} - ККМ)$, де $S_в$ і S — розчинність куркуміну у воді та розчинах етонію відповідно; C_{ET} — загальна концентрація етонію; $ККМ$ — критична концентрація міцелоутворення етонію. Константу зв'язування супрамолекулярного комплексу *Cur–ET* визначали як танґенс кута нахилу пря-

мої, побудованої в координатах $(S/S_в - 1)$–$(C_{ET} - ККМ)$.

Аналізу зарядів на атомах карбонільної групи куркуміну за взаємодії з етонієм було проведено методом теорії функціоналу густини (DFT) з функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31G(d, p) [20], що забезпечують точні структурні параметри даного поліфенолу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Характерною рисою розчинів ПАР, яка визначає їхню унікальну й універсальну природу, є поєднання високої полярности основної маси водного розчину з пониженою полярністю мікрооточення розчиненої органічної молекули. Виходячи з цього, використання розчинів етонію має дати змогу реґулювати властивості реакційного середовища та впливати на фізико-хемічні властивості куркуміну, які мають принципово залежати від величини *ККМ* даної КПАР.

Перш за все, було проаналізовано спектри вбирання *Cur* у доміцелярному та міцелярному розчинах етонію, приклади яких наведено на рис. 1. Задля можливости порівняння спектральних характеристик, зокрема λ_{max} і відносної інтенсивности смуг обох таутомерів, вихідні спектри було нормовано, тобто як аналітичний сиґнал використовували величину $R = A/A_{max}$. Спектер досліджуваного водного розчину куркуміну ($C_{Cur} = 2 \cdot 10^{-5}$ M) у видимій області має інтенсивну смугу з максимумом біля 421 нм, яка характеризує його енольну таутомерну форму (*Cur*–*E*), і невелике плече біля 364 нм, що відповідає смузі кето-таутомеру (*Cur*–*K*)

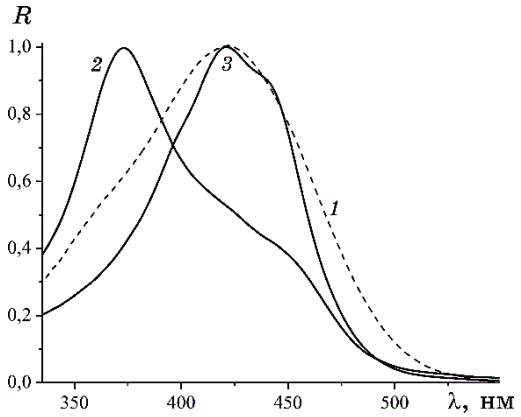


Рис. 1. Нормовані спектри вбирання куркуміну в розчинах етонію різної концентрації. $R = A/A_{\lambda_{max}(Cur-E)}$ (*1*, *3*); $A/A_{\lambda_{max}(Cur-K)}$ (*2*); $C_{Cur} = 2 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{ET}(M) = 0$ (*1*), $2 \cdot 10^{-4}$ (*2*), $2 \cdot 10^{-2}$ (*3*).[1]

(рис. 1, крива *1*). В доміцелярному розчині етонію в спектрі домінує кетонна таутомерна форма куркуміну з $\lambda_{max} = 368$ нм (крива *2*), а в міцелярному розчині — енольна з максимумом вбирання біля 422 нм (крива *3*). Беручи до уваги, що спектри куркуміну в міцелярних розчинах етонію повністю збігаються з його спектром в етанольному розчині, в якому є виключно *Cur–E*, а вбирання *Cur–K* в області максимуму смуги *Cur–E* дорівнює нулю [21], можна вважати, що в міцелярному розчині величина оптичної густини біля $\lambda_{max(Cur-E)}$ відповідає 100% концентрації енольного таутомеру, а вміст кето-форми дорівнює 0%. Для куркуміну в розчинах етонію різної концентрації відносну частку кето-форми розраховували пропорційно пониженню оптичної густини смуги $\lambda_{max(Cur-E)}$. Залежність відносного вмісту кетонної форми куркуміну від концентрації етонію в розчині наведено на рис. 2.

У водному розчині куркумін є переважно в енольній формі з незначною домішкою кетонної, і таке співвідношення таутомерів практично не змінюється в розчинах з низьким вмістом етонію ($C_{ET} = 0$–$4 \cdot 10^{-6}$ М). Збільшення концентрації *ET* в інтервалі $4 \cdot 10^{-6}$–$6 \cdot 10^{-5}$ М приводить до зростання частки кето-таутомеру, після чого в діяпазоні концентрацій етонію $5 \cdot 10^{-5}$–$1 \cdot 10^{-3}$ М співвідношення обох таутомерів практично не змінюється. Тобто за цих умов, а саме, в доміцелярних розчинах етонію, куркумін є переважно в кето-формі. Вірогідно, водночас утворюються гідрофобно-гідратовані йонні асоціяти *Cur–ET* високої міцности, в яких позитивно заряджений атом Нітроґену етонію електростатично зв'язується з карбонільною групою куркуміну, яка має максимальну густину електронів. В результаті такої взаємодії

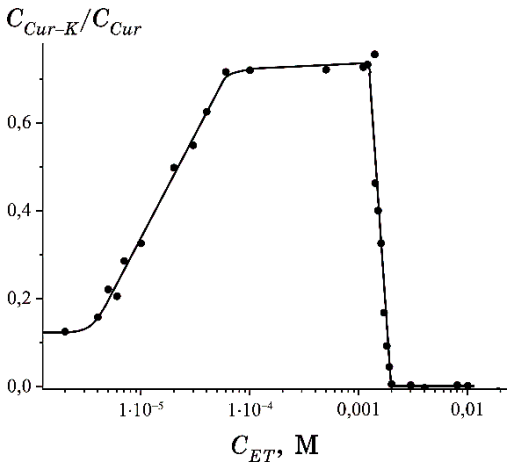


Рис. 2. Залежність відносного вмісту кетонної форми куркуміну від концентрації етонію в розчині. $C_{Cur} = 2 \cdot 10^{-5}$ М.[2]

відбувається розрив внутрішньомолекулярного водневого зв'язку C=O...HO, який стабілізував енольну форму куркуміну, що сприяє утворенню кетонного таутомеру *Cur–K*. Із збільшенням концентрації етонію від $1 \cdot 10^{-3}$ М до величини $2 \cdot 10^{-3}$ М, яка відповідає значенню його *ККМ*, відбувається різке зменшення вмісту кето-форми *Cur–K* до повного її зникнення в міцелярних розчинах етонію. Відомо, що за концентрацій $C_{ПАР} \geq ККМ$ змінюються її властивості за рахунок локального зменшення полярности середовища; тому в області ($C_{ET} > 2 \cdot 10^{-3}$ М) відбувається солюбілізація куркуміну з локалізацією його молекули у міцелі. Це пояснює утворення *Cur–E*, який домінує в неполярних розчинниках і підтримується за рахунок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку [22].

Аналіза спектральних характеристик, а саме, положення максимумів смуг енольної та кетонної форм куркуміну (рис. 3) показала, що в інтервалі концентрацій етонію $2 \cdot 10^{-6}$–$4 \cdot 10^{-5}$ М довжини хвиль таутомерів мають постійні значення і складають: $\lambda_{max(Cur-E)} = 421 \pm 1$ нм (крива *1*) і $\lambda_{max(Cur-K)} = 364 \pm 2$ нм (крива *2*).

Подальше збільшення концентрації етонію приводить до батохромного зсуву смуги кето-форми куркуміну загалом на 14 нм і зменшення її інтенсивности до повного зникнення в міцелярних розчинах, в спектрі вбирання яких спостерігається тільки максимум *Cur–E* біля 421 нм. Квантово-хемічними методами було встановлено, що взаємодія куркуміну з *ET* відбувається за рахунок зв'язування з позитивно зарядженим атомом Нітроґену КПАР і супроводжується зміною зарядів на атомах Оксиґену ($\Delta q = -0{,}014$

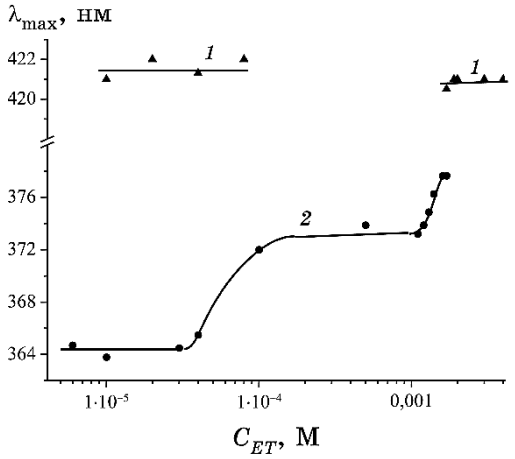


Рис. 3. Залежність величин λ_{max} смуг енольної (*1*) і кетонної (*2*) форм куркуміну в спектрах водних розчинів від концентрації етонію. $C_{Cur} = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ М.[3]

а.о.) та Карбону ($\Delta q = 0{,}016$ а.о.) карбонільної групи. Таке посилення поляризації C=O-групи куркуміну, яке відбувається за утворення ним комплексів з етонієм, пояснює батохромний зсув спектрів вбирання кетонного таутомеру куркуміну в доміцелярних розчинах даної КПАР (рис. 3).

Концентраційний вплив етонію на розчинення куркуміну досліджували за зміною спектрів вбирання одержаних водних розчинів (рис. 4), в результаті чого було встановлено, що спектри *Cur* у доміцелярних і міцелярних розчинах принципово відрізняються. В межах концентрацій КПАР $0–2\cdot10^{-5}$ М досліджуваний поліфенол переходить у розчин переважно у вигляді кето-таутомеру (рис. 4, криві *1–4*). Із збільшенням $C_{ET} > ККМ$ з'являється смуга *Cur–E* (криві *5*, *6*), інтенсивність якої зростає із збільшенням концентрації етонію. Аналіза цих спектрів в нормованому вигляді показала, що незначна кількість енольного таутомеру утворюється вже за концентрації *ET* у 0,002 М (крива *4*), і далі його відносна частка зростає зі збільшенням C_{ET} від 0,002 до 0,006 М (криві *5–7*). За $C_{ET} \geq 3ККМ$ куркумін практично повністю переходить в енольну форму, оскільки одержані спектри (криві *8*, *9*) повністю збігаються із спектром *Cur* в етанолі, а смуга вбирання кето-таутомеру повністю зникає.

Для встановлення кількости солюбілізованого куркуміну, перш за все, необхідно було розробити методику його спектрофотометричного визначення у розчинах етонію, оскільки в залежності від концентрації даної КПАР *Cur* може розчинятися у вигляді як кето-, так і енол-таутомеру, які мають різні спектральні властивості.

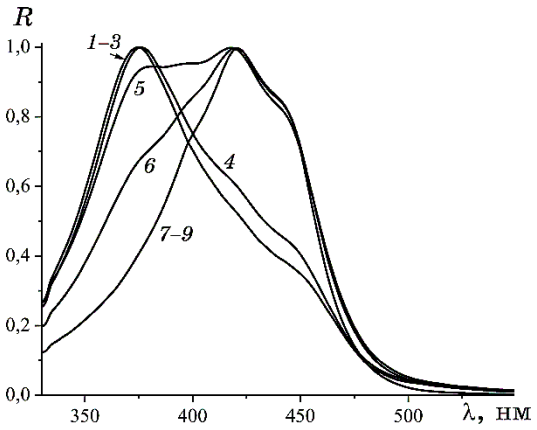


Рис. 4. Нормовані спектри вбирання куркуміну за його розчинення у водних розчинах етонію. $R = A/A_{\lambda_{max}(Cur-E)}$ (*1–4*), $A/A_{\lambda_{max}(Cur-K)}$ (*5–9*); C_{ET} [в од. 10^{-3} М]: 0,5 (*1*), 1,0 (*2*), 1,5 (*3*), 2,0 (*4*), 3,0 (*5*), 4,0 (*6*), 6,0 (*7*), 8,0 (*8*), 12 (*9*).[4]

Раніше нами було встановлено [23], що у водно-етанольних розчинах із концентрацією етанолу $\geq 45\%$ утворюється лише енольна форма куркуміну; тому для визначення концентрації розчиненого *Cur* досліджуваний розчин розводили етиловим спиртом у співвідношенні 1:1, витримували 30 хв., необхідних для повного таутомерного переходу куркуміну в енольну форму, та міряли оптичну густину. За таких експериментальних умов світловбирання не залежить від концентрації етонію, а молярний коефіцієнт екстинкції куркуміну складає 56300.

На рисунку 5 наведено ізотерму солюбілізації куркуміну (крива *1*), на якій можна виділити дві ділянки, розділені точкою перегину за *ККМ* етонію. Так, із збільшенням концентрації етонію в доміцелярній області розчинність куркуміну зростає в 200 разів, вочевидь, завдяки утворенню йонних асоціятів. Розчинення куркуміну, яке починається за концентрацій етонію, значно нижчих за *ККМ*, тобто до появи звичайних класичних міцел, може свідчити про наявність у доміцелярних розчинах міцелоподібних аґреґатів *ET*, які поступово утворюються шляхом локалізації йонів даної КПАР на солюбілізаційному ядрі куркуміну. Чим довший вуглеводневий ланцюг КПАР, тим більше проявляються її гідрофобні властивості [24], що й пояснює відсутність збільшення розчинности та зсуву кето-енольної таутомерії куркуміну в доміцелярних розчинах декаметоксину [14], молекула якого має короткі гідрофобні «хвости». На другій ділянці з перевищенням *ККМ* етонію розчинність куркуміну продовжує зростати за рахунок солюбілізації в міцелярних розчинах. Ізотерма в інтервалі концентрацій етонію 0,002–0,020 М описується лінійним рівнян-

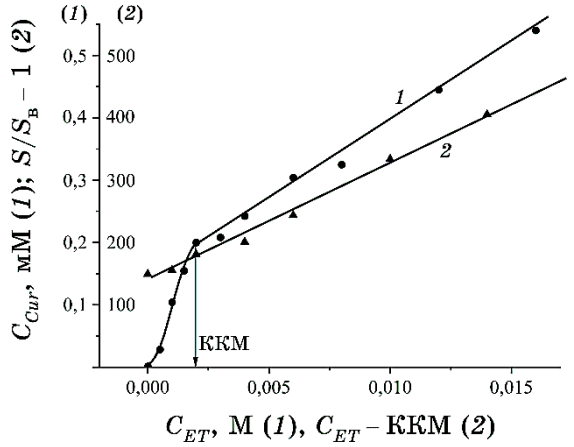


Рис. 5. Ізотерма солюбілізації куркуміну (*1*); залежність $S/S_в - 1$ від C_{ET} *ККМ* (*2*) за розчинення куркуміну у водних розчинах етонію.[5]

ням типу $Y = A + BX$, в якому параметер B відповідає танґенсу кута нахилу ізотерми та характеризує величину солюбілізаційної місткости етонію по відношенню до куркуміну, а саме, число молей солюбілізату, що припадають на 1 моль ПАР у міцелі (моль/моль). Значення солюбілізаційної місткости є кількісною характеристикою солюбілізації і для системи *Cur*–*ET* складає 0,027. Лінійність ізотерми ($r^2 = 0{,}992$) вказує на те, що форма міцел в процесі солюбілізації куркуміну не змінюється [23].

Збільшення розчинности куркуміну в присутності етонію в порівнянні з водним розчином було використано для визначення термодинамічної константи зв'язування ($K_{зв}$) супрамолекулярного комплексу *Cur*–*ET*, якій відповідає танґенс кута нахилу прямої, побудованої в координатах $(S/S_в - 1)$–$(C_{ET} - ККМ)$ (рис. 5, крива *2*). Величина $K_{зв} = 2{,}5 \cdot 10^4$ л/моль ($\lg K_{зв} = 4{,}39 \pm 0{,}02$), яку було знайдено, є порівнянною з константою зв'язування куркуміну з міцелами декаметоксину ($K_{зв} = 2{,}9 \cdot 10^4$ л/моль або $\lg K_{зв} = 4{,}47 \pm 0{,}02$) [14], що можна пояснити однаковими реакційними центрами цих КПАР, полярні «головки» яких складаються з двох амонійових і двох естерних груп.

Локалізація солюбілізату в міцелі може відбуватися в гідрофобному вуглеводневому ядрі, гідрофільній короні або проміжному палісадному шарі [24]. В молекулі куркуміну присутні як полярні (фенольні та кетонні групи), так і неполярні (вуглеводневі й ароматичні) фраґменти; тому його солюбілізацію в міцелах етонію можуть забезпечувати щонайменше два мікросередовища — ядро міцели та її полярна частина. Як показали спектральні дані, за концентрацій $C_{ET} \geq ККМ$ куркумін знаходиться в міцелі етонію виключно в енольній формі, що існує тільки в неполярному середовищі, яке, зокрема, є характерним для гідрофобного ядра міцели. Водночас, енергія зв'язку полярних груп *Cur* з водою перешкоджає повному залученню молекул солюбілізату в ядро міцели, що дає змогу припустити переважну локалізацію куркуміну в палісадному шарі міцели етонію.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що зі збільшенням концентрації етонію в доміцелярній області концентрацій до $C_{ET} = 0{,}002$ М ($ККМ$) розчинність куркуміну зростає в 200 разів, а за досягнення $C_{ET} = 9ККМ$ загальна розчинність куркуміну перевищує його розчинність у воді в 550 разів. Ефективність солюбілізації куркуміну в міцелярних розчинах етонію кількісно охарактеризовано величиною солюбілізаційної місткости даної КПАР по відношенню до природнього поліфенолу та його константою зв'язування з міцелами. Знайдено, що водні доміцелярні розчини етонію стабілізують кетонний

таутомер куркуміну завдяки утворенню з ним йонних асоціятів в результаті розриву внутрішньомолекулярного водневого зв'язку C=O...HO, який стабілізував енольну форму даного поліфенолу. В організованому середовищі, утвореному нанорозмірними міцелярними аґреґатами, куркумін є тільки в енольній формі, оскільки його молекула локалізується у міцелі, для якої характерним є локальне різке зменшення полярности середовища.

Одержані результати можуть бути використані під час створенні нових, ефективніших лікарських засобів куркуміну із заданим вмістом його таутомерних форм, а також здатних забезпечити високу розчинність поліфенолу у водному середовищі, а отже, збільшити його біодоступність.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. M. Pulido-Moran, J. Moreno-Fernandez, C. Ramirez-Tortosa, and M. Ramirez-Tortosa, *Molecules,* **21**, No. 3: 264 (2016); https://doi.org/10.3390/molecules21030264
2. H. Yavarpour-Bali, M. Ghasemi-Kasman, and M. Pirzadeh, *Int. J. Nanomed.*, **14**: 4449 (2019); https://doi.org/10.2147/IJN.S208332
3. M. Chen, Z-Y. Du, X. Zheng, D.-L. Li, R.-P. Zhou, and K. Zhang, *Neural. Regen. Res.*, **13**, Iss. 4: 742 (2018); https://doi.org/10.4103/1673-5374.230303
4. D. Dourado, D. T. Freire, D. T. Pereira, L. Amaral-Machado, É. N. Alencar, A. L. B. de Barros, and E. S. T. Egito, *Biomed. Pharmacother.*, **139**: 111578 (2021); https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111578
5. P. Anand, A. B. Kunnumakkara, R. A. Newman, and B. B. Aggarwal, *Mol.Pharm.*, **4**, No. 6: 807 (2007); https://doi.org/10.1021/mp700113r
6. R. Jamwal, *J. Integr. Med.*, **16**, No. 6: 367 (2018); https://doi.org/0.1016/j.joim.2018.07
7. B. Zheng, and D. J. McClements, *Molecules*, **25**, No. 12: 2791 (2020); https://doi.org/10.3390/molecules25122791
8. V. P. Torchilin, *Pharm. Res.*, **24**, No. 1: 1 (2007); https://doi.org/10.1007/s11095-006-9132-0
9. Y. Chen, Y. Lu, R. J. Lee, and G. Xiang, *Int. J. Nanomedicine*, **15**: 3099 (2020); https://doi.org/10.2147/IJN.S210320
10. S. Mehta, and S. Chaudhary, *Self-Assemblies of Surfactants as Solubilization Reservoirs* (Lambert Academic Publishing: 2010).
11. Т. В. Федяніна, В. М. Барвінченко, Н. О. Ліпковська, А. О. Ругаль, Л. І. Чепель, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, № 4: 504 (2011); T. V. Fedyanina, V. N. Barvinchenko, N. A. Lipkovska, A. A. Rugal, *and* L. I. Chepel, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **2**, No. 4: 504 (2011) (in Ukrainian).
12. Н. О. Ліпковська, В. М. Барвінченко, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **9**, № 1: 92 (2018); N. O. Lipkovska, and V. M. Barvinchenko, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **9**, No. 1: 92 (2018) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/hftp09.01.092
13. В. Н. Коваленко, *Компендиум. Лекарственные препараты* (Киев: Мори-

он: 2015); V. N. Kovalenko, *Kompendium. Lekarstvennyye Preparaty* [Compendium. Medications] (Kiev: Morion: 2015) (in Russian).
14. V. M. Barvinchenko and N. O. Lipkovska, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 3: 777 (2022) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.777
15. F. Yang, G. P. Lim, A. N. Begum, O. J. Ubeda, M. R. Simmons, S. S. Ambegaokar, P. P. Chen, R. Kayed, C. G. Glabe, S. A Frautschy, and G. M. Cole, *J. Biol. Chem.*, **280**, No. 7: 5892 (2005); https://doi.org/10.1074/jbc.M404751200
16. K. Balasubramanian, *J. Agric. Food Chem.*, **54**, No. 10: 3512 (2006); https://doi.org/10.1021/jf0603533
17. P. Malik and T. K. Mukherjee, *Chin. J. Biol.*, **53**: 1 (2014); https://doi.org/10.1155/2014/396708
18. И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский, *Спектрофотометрический анализ в органической химии* (Ленинград: Химия: 1986); Ya. Bernshtein, and Yu. L. Kaminskiy, *Spektrofotometricheskiy Analiz v Organicheskoy Khimii* [Spectrophotometric Analysis in Organic Chemistry] (Leningrad: Khimiya: 1986) (in Russian).
19. К. Б. Яцимирский, А. П. Осипов, К. Мартинек, И. В. Березин, *Коллоид. журн.*, **37**, № 3 (1975); K. B. Yatsimirsky, A. P. Osipov, K. Martinek, and I. V. Berezin, *Colloid. J.*, **37**, No. 3 (1975) (in Russian).
20. L. Shen and H.-F. Ji, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **67**, Iss. 3–4: 619 (2007); https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.08.018
21. Y. Manolova, V. Deneva, L. Antonov, E. Drakalska, D. Momekova, and N. Lambov, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **132**: 815 (2014); https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.096
22. H. J. Wiggers, S. Zaioncz, J. Cheleski, R. M. Mainardes, and N. M. Khalil, *Stud. Nat. Prod. Chem.*, **53**: 243 (2017); https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63930-1.00007-7
23. O. Kazakova, N. Lipkovska, and V. Barvinchenko, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **277**: 121287 (2017); https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121287
24. M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena* (New York: John Wiley & Sons: 2012); https://doi.org/10.1002/9781118228920

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

[1] **Fig. 1.** Normalized absorption spectra of curcumin in ethonium solutions of different concentrations. $R = A/A_{\lambda_{max}(Cur-E)}$ (*1*, *3*), $A/A_{\lambda_{max}(Cur-K)}$ (*2*), $C_{Cur} = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{ET}(M) = 0$ (*1*), $2 \cdot 10^{-4}$ (*2*), $2 \cdot 10^{-2}$ (*3*).
[2] **Fig. 2.** Dependence of the proportion of curcumin ketone form on the ethonium concentration in water solution. $C_{Cur} = 2 \cdot 10^{-5}$ M.
[3] **Fig. 3.** Dependence of λ_{max} of enol- (*1*) and keto- (*2*) curcumin tautomeric forms in spectra of water solutions on the concentration of ethonium.
[4] **Fig. 4.** Normalized absorption spectra of curcumin after its desolving in ethonium solutions of different concentrations. $R = A/A_{\lambda_{max}(Cur-E)}$ (*1–4*); $A/A_{\lambda_{max}(Cur-K)}$ (*5–9*); C_{ET} (10^{-3} M): 0.5 (*1*), 1.0 (*2*), 1.5 (*3*), 2.0 (*4*), 3.0 (*5*), 4.0 (*6*), 6.0 (*7*), 8.0 (*8*), 12 (*9*).
[5] **Fig. 5.** The isotherm of curcumin solubility (*1*); dependence of $S/S_в - 1$ on $C_{ET} - ККМ$ (*2*) at dissolution of curcumin in aqueous solutions of ethonium.

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

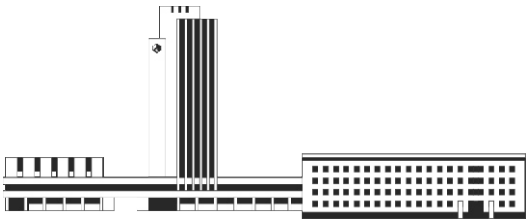
ТОМ 22

випуск 4

(2024)

Підписано до друку 26.12.2024. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різографічний.
Ум. друк. арк. 25,51. Обл.-вид. арк. 23,47.
Наклад 63 прим. Зам. № 4

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



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
ІПН 054173326066
Код призначення платежу: 25010100
Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ
Підстава: передоплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпортний банк України»:
«Отримувачу»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 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 Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому — 1248 грн.;
для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US$, тому — 144 US$;
для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US$ (36 EUR), тому — 160 US$ (144 EUR).

✂ *Зразок для оплати річної передплати*

Рахунок-фактура

«Постачальник»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
«Отримувач»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 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$

Індекс 94919

