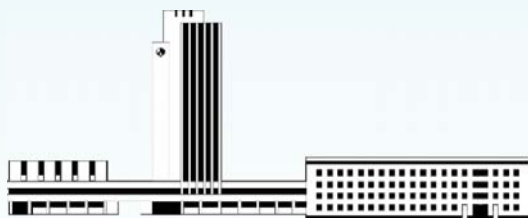


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 23, ВИПУСК 1, 2025



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

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

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. Татаренко	<i>головний редактор,</i> акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Б. М. Мордюк	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Т. М. Радченко	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. В. Лізунов	<i>відповідальний секретар редколегії,</i> д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
С. А. Беспалов	д.т.н., с.н.с., СФТМН НОВ Президії НАН України
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
Р. В. Вовк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Харківський національний ун-т імені В. Н. Каразіна МОН України
І. В. Герасимчук	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т магнетизму імені В. Г. Бар'яхтара НАН України
П. П. Горбик	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендеоекології НАН України
В. Л. Карбівський	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський академічний ун-т
С. О. Котречко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. П. Куліш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
Ю. А. Малетін	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендеоекології НАН України
М. В. Маніло	д.х.н., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
С. І. Оковитий	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України
А. В. Панько	д.х.н., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
Ю. І. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського національного ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
В. А. Прокопенко	д.т.н., проф., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
С. О. Солопан	д.х.н., ст.досл., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
П. Є. Стрижак	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
В. Й. Сузаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України
О. В. Хоменко	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України
В. О. Шаповалов	чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф., Ін-т електросварювання ім. С. О. Патона НАН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	<i>Editor-in-Chief,</i> Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. M. Mordyuk	<i>Deputy Editor-in-Chief,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	<i>Deputy Editor-in-Chief,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), , Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
S. A. Bespalov	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, SPbTMS of Sci.-Org. Dept. of Presidium of the N.A.S. of Ukraine
M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
R. V. Vovk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V. N. Karazin Kharkiv Natl. Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
I. V. Gerasimchuk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, V. G. Baryakhtar Inst. of Magnetism of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbytk	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
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
V. L. Karbivskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Taras Shevchenko Nat'l Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
B. I. Lev	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., M. M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
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
M. V. Manilo	Dr. Sci. (Chem.), F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
S. I. Okovytyy	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Oles Honchar Dnipro Nat'l Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
A. V. Panko	Dr. Sci. (Chem.), F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Nat'l Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Prof., F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloi- dal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
S. O. Solopan	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, V. I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
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
V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. V. Khomenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. O. Shapovalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., E. O. Paton Electric Welding Inst. of the N.A.S. of Ukraine

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 23, ВИПУСК 1



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2025

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 23, вип. 1. — Київ: РВВ ІМФ, 2025. — XVIII с. + 306 с.

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

Статті друкуються мовами оригіналів.

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*С. А. Беспалов, М. Я. Валах, Р. В. Вовк, І. В. Герасимчук, П. П. Горбик,
В. О. Зажигалов, В. Л. Карбівський, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш,
Б. І. Лев, В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін,
М. В. Маніло, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора),
С. І. Оковитий, А. В. Панько, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд,
Т. М. Радченко (заступник головного редактора), С. О. Солопан,
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, В. О. Шаповалов*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 23, вип. 1; 2025 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Quantum Distribution Functions in Systems with an Arbitrary Number of Particles <i>Yu. M. POLUEKTOV and O. O. SOROKA</i>	1
	Low-Temperature Excitation of 2D Majorana Fermion Pairs in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ Manganites Controlled by an External Magnetic Field <i>F. M. BUKHANKO</i>	13
	<i>Ab initio</i> Calculations of Electronic Properties of Non-Stoichiometric Cd_mTe_n Clusters <i>I. V. SEMKIV, L. R. DEVA, P. A. SHCHEPANSKYI, M. Ya. RUDYSH, N. Y. KASHUBA, N. T. POKLADOK, and A. I. KASHUBA</i>	27
	Stating the Progress of Mn-Based Nanohybrid Materials Containing GaN/AlGaIn/InGaIn Towards Remarkable Improvement in Hydrogen Storage <i>Fatemeh MOLLAAMIN</i>	37
	Preparation and Characterization of the MCM-41 Nanocatalyst <i>Jasim ALEBRAHIM, Mohammad Nour ALKHODER, and Reem TULAIMAT</i>	61
	Raman Spectroscopy-Based Studying the Physical Differences of Graphene Layers Prepared by Direct Exfoliation <i>Laith M. AL TAAN and Nawfal Y. JAMIL</i>	69
	Field Enhancement on the Dielectric-Grating Surface due to Resonant Interaction with a Plane Wave <i>V. FITIO, S. HOLYBORODA, and I. YAREMCHUK</i>	79
	Study of the Structural and Optical Properties of Cu and Co Co-Doped ZnO Thin Films <i>Tayeb SAOUD, Abdallah DIHA, Said BENRAMACHE,</i>	

<i>and Amira SBAIHI</i>	89
Light Dispersion in Thin Films of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. I. MEDVID, I. Yo. KUKHARSKYY, V. G. BIHDAY, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	101
Effect of Manganese Alloying on the Structural and Optical Properties of Titanium Oxide (TiO_2) Films Prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD) Method <i>Mohammed Ghazi KARIM and Reham Zaid HADI</i>	109
Умови синтези ультрадисперсного вольфраму у високовольтному наносекундному розряді між електродами з вольфраму в інертних газах <i>О. К. ШУАЙБОВ, Р. В. ГРИЦАК, О. Й. МИНЯ, З. Т. ГОМОКИ, М. І. БАТРАЛА</i>	123
Synthesis, Structure and Electromagnetic Properties of Composite Materials Based on Carbon Nanospheres <i>O. D. RUD, L. Yu. MATSUI, L. L. VOVCHENKO, I. M. KIRIAN, M. O. RUD, A. M. LAKHNYK, Yu. V. LEPEEVA, A. P. NAUMENKO, O. S. YAKOVENKO, Ya. Ye. PAZDRIY, and D. V. VINNYCHENKO</i>	135
Захист від надвисокочастотного електромагнетного випромінювання багатошаровими полімеркомпозитними покриттями <i>В. М. КОРЖИК, П. Д. СТУХЛЯК, О. М. БЕРДНІКОВА, О. В. ТОТОСЬКО, Д. П. СТУХЛЯК, О. І. ДЕМ'ЯНОВ, К. М. ЛЕПІЛІНА</i>	149
Synthesis and Evaluation of Dielectric Characteristics of $\text{PVA-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocomposites for Nanoelectronics Fields <i>Ahmed HASHIM and Farhan Lafta RASHID</i>	167
Effect of WC-Nanoparticles' Addition on the Structural and Dielectric Characteristics of a Biopolymer <i>Majeed Ali HABEEB, Idrees OREIBI, Rehab Shather ABDUL HAMZA, Dhay Ali SUBAR, and Khalid AL-AMMAR</i>	177
Preparation of Metal-Complexes' Nanoparticles Derivative from Novel Schiff Bases of Furan and Pyridine <i>Mohammad Taher AL-OMAR and Mohammad Moudar AL-KHUDER</i>	191
Композиція наночастинок срібла та золота як складова компонента лікарського засобу «Коагулокс_N» <i>І. В. ЗАТОВСЬКИЙ, С. М. ДИБКОВА, Л. С. РЄЗНІЧЕНКО, О. А. ЦИГАНОВИЧ, Т. Г. ГРУЗІНА, А. В. ПАНЬКО, В. А. ПРОКОПЕНКО</i>	203
Highly-Effective Antifungal and Antibacterial Properties of ZnO , ZnS , FeS_2 , and SnO_2 Against Various Fungal and Bacterial Isolates <i>Y. C. GOSWAMI, Ranjana GOSWAMI, and</i>	

<i>T. K. CHIROVA</i>	215
Research into Nanomodified Textile Materials with Multifunctional Properties	
<i>N. M. BEREZHENKO, S. M. BEREZHENKO, H. I. KUPALOVA, N. V. HONCHARENKO, and H. A. RIPKA</i>	229
Екологічні засоби гасіння та попередження пожеж на основі високопористих носіїв з високодисперсними частинками вогнегасильної солі	
<i>Г. І. ЄЛАГІН, О. А. ДУДАРКО, О. С. АЛЕКСЄЄВА, М. О. РУДЬ, Ю. В. ЛЄПЄЄВА, І. О. НЕСЕН, А. Г. АЛЕКСЄЄВ, О. М. НУАНЗІН, Д. О. КРИШТАЛЬ, Н. В. ДАНЬКО, О. Д. РУДЬ</i>	241
Конструкції електронно-променевих теплозахисних покриттів на лопатках газових турбін, в тому числі з наночастинками боридів у зовнішньому керамічному шарі	
<i>Н. І. ГРЕЧАНЮК, В. Г. ГРЕЧАНЮК, В. О. ЧОРНОВОЛ, І. М. ГРЕЧАНЮК, О. В. МАЦЕНКО</i>	255
Current Status and Prospects for the Use of Nanosystems as Protective Coatings: A Review	
<i>A. DENISSOVA and M. LATYPOVA</i>	269
Деградаційні властивості титанового стопу Ti-6Al-4V в процесі селективного лазерного спікання	
<i>М. Ю. ЄФІМЕНКО, О. О. ДМИТРИЧЕНКО, Я. Б. ГОЛОВЕНЬКО, Д. С. ЛЕОНОВ, М. Ю. БАРАБАШ, Ю. І. БОГОМОЛ</i>	285
Structural, Morphological, and Magnetic Properties of the Binary Fe ₆₀ Co ₄₀ Alloy Synthesized by Mechanical Alloying Processing	
<i>Ahmed Y. KHIDHAEIR, I. K. JASSIM, and Raed H. AL-SAQA</i>	299

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

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

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

Технічні редактори: *І. М. Заболотний, Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

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

Свідцтво 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 01.05.2025 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

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

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

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

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

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

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

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

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 23, Issue 1 (2025)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Quantum Distribution Functions in Systems with an Arbitrary Number of Particles <i>Yu. M. POLUEKTOV and O. O. SOROKA</i>	1
	Low-Temperature Excitation of 2D Majorana Fermion Pairs in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ Manganites Controlled by an External Magnetic Field <i>F. M. BUKHANKO</i>	13
	<i>Ab initio</i> Calculations of Electronic Properties of Non-Stoichiometric Cd_mTe_n Clusters <i>I. V. SEMKIV, L. R. DEVA, P. A. SHCHEPANSKYI, M. Ya. RUDYSH, N. Y. KASHUBA, N. T. POKLADOK, and A. I. KASHUBA</i>	27
	Stating the Progress of Mn-Based Nanohybrid Materials Containing GaN/AlGaIn/InGaIn Towards Remarkable Improvement in Hydrogen Storage <i>Fatemeh MOLLAAMIN</i>	37
	Preparation and Characterization of the MCM-41 Nanocatalyst <i>Jasim ALEBRAHIM, Mohammad Nour ALKHODER, and Reem TULAIMAT</i>	61
	Raman Spectroscopy-Based Studying the Physical Differences of Graphene Layers Prepared by Direct Exfoliation <i>Laith M. AL TAAN and Nawfal Y. JAMIL</i>	69
	Field Enhancement on the Dielectric-Grating Surface due to Resonant Interaction with a Plane Wave <i>V. FITIO, S. HOLYBORODA, and I. YAREMCHUK</i>	79
	Study of the Structural and Optical Properties of Cu and Co Co-Doped ZnO Thin Films <i>Tayeb SAOUD, Abdallah DIHA, Said BENRAMACHE,</i>	

<i>and Amira SBAlHI</i>	89
Light Dispersion in Thin Films of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\cdot\text{Cr}^{3+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\cdot\text{Mn}^{2+}$ Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. I. MEDVID, I. Yo. KUKHARSKYY, V. G. BIHDAY, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	101
Effect of Manganese Alloying on the Structural and Optical Properties of Titanium Oxide (TiO_2) Films Prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD) Method <i>Mohammed Ghazi KARIM and Reham Zaid HADI</i>	109
Conditions for the Synthesis of Ultrafine Tungsten in a High-Voltage Nanosecond Discharge Between Tungsten Electrodes in Inert Gases <i>O. K. SHUAIBOV, R. V. HRYTSAK, O. Y. MYNYA, Z. T. HOMOKI, and M. I. VATRALA</i>	123
Synthesis, Structure and Electromagnetic Properties of Composite Materials Based on Carbon Nanospheres <i>O. D. RUD, L. Yu. MATSUI, L. L. VOVCHENKO, I. M. KIRIAN, M. O. RUD, A. M. LAKHNYK, Yu. V. LEPEEVA, A. P. NAUMENKO, O. S. YAKOVENKO, Ya. Ye. PAZDRIY, and D. V. VINNYCHENKO</i>	135
Protection Against Ultrahigh-Frequency Electromagnetic Radiation Using Multilayer Polymer-Composite Coatings <i>V. M. KORZHYK, P. D. STUKHLIAK, O. M. BERDNIKOVA, O. V. TOTOSKO, D. P. STUKHLIAK, O. I. DEMYANOV, and K. M. LEPILINA</i>	149
Synthesis and Evaluation of Dielectric Characteristics of PVA–CuO– Fe_2O_3 Nanocomposites for Nanoelectronics Fields <i>Ahmed HASHIM and Farhan Lafta RASHID</i>	167
Effect of WC-Nanoparticles' Addition on the Structural and Dielectric Characteristics of a Biopolymer <i>Majeed Ali HABEEB, Idrees OREIBI, Rehab Shather ABDUL HAMZA, Dhay Ali SUBAR, and Khalid AL-AMMAR</i>	177
Preparation of Metal-Complexes' Nanoparticles Derivative from Novel Schiff Bases of Furan and Pyridine <i>Mohammad Taher AL-OMAR and Mohammad Moudar AL-KHUDER</i>	191
Composition of the Silver and Gold Nanoparticles as a Component of the Medicinal Product 'Coagulox_N' <i>I. V. ZATOVSKYI, S. M. DYBKOVA, L. S. RIEZNICHENKO, O. A. TSYHANOVYCH, T. H. HRUZINA, A. V. PANKO, and V. A. PROKOPENKO</i>	203
Highly-Effective Antifungal and Antibacterial Properties of ZnO, ZnS, FeS_2 , and SnO_2 Against Various Fungal and Bacterial Isolates	

<i>Y. C. GOSWAMI, Ranjana GOSWAMI, and T. K. CHIROVA</i>	215
Research into Nanomodified Textile Materials with Multifunctional Properties <i>N. M. BEREZHENKO, S. M. BEREZHENKO, H. I. KUPALOVA, N. V. HONCHARENKO, and H. A. RIPKA</i>	229
Environmentally Friendly Fire-Extinguishing and Fire- Protection Agents Based on Highly Porous Media with Highly Dispersed Fire-Extinguishing Salt Particles <i>G. I. YELAGIN, O. A. DUDARKO, O. S. ALEKSIEIEVA, M. O. RUD, Yu. V. LEPEEVA, I. O. NESEN, A. G. ALIEKSIEV, O. M. NUIANZIN, D. O. KRYSHAL, N. V. DANKO, and A. D. RUD</i>	241
Designs of Electron-Beam-Assisted Heat-Shielding Coatings on Gas Turbine Blades, Including Those with Boride Nanoparticles in the Outer Ceramic Layer <i>N. I. HRECHANIUK, V. H. HRECHANIUK, V. O. CHORNOVOL, I. M. HRECHANIUK, and O. V. MATSENKO</i>	255
Current Status and Prospects for the Use of Nanosystems as Protective Coatings: A Review <i>A. DENISSOVA and M. LATYPOVA</i>	269
Degradation Properties of Titanium Alloy Ti-6Al-4V During Selective Laser Sintering <i>M. Yu. YEFIMENKO, O. O. DMYTRYCHENKO, Ya. B. HOLOVENKO, D. S. LEONOV, M. Yu. BARABASH, and Yu. I. BOHOMOL</i>	289
Structural, Morphological, and Magnetic Properties of the Binary Fe ₆₀ Co ₄₀ Alloy Synthesized by Mechanical Alloying Processing <i>Ahmed Y. KHIDHAEIR, I. K. JASSIM, and Raed H. AL-SAQHA</i>	299

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

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editor—*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 Kyiv, Ukraine

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

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

у гривнях:

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

Підстава: передоплата 100%

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

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

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067
 МФО 322313

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

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

Підстава: передоплата 100%

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

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

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

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

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 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
 «ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві
 (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

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

Підстава: передоплата 100%

№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включаючи доставку поштою)	прим.	4	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.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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

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

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

4. В редакцию 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/маркеры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, **выполненные на языке статьи**, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

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

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

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

каждой ссылке) 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 na Transportni Vlastyivosti 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.slovnuk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

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

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: (ПРИЗВИЩЕ Ім'я, дата, адреса, № телефону, e-mail)

При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цієї рукописи. Автори можуть отримати опублікований випуск со своєю статтею в редакції збірника по вищезазначеному адресу (тел. №№: +380 44 4241221, +380 44 4249042), а також завантажити pdf-файл статті з сайту збірника: <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 na Transportni Vlastyvoli Zmis-*

- hanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
 10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
 11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh 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 of 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 колегія збірника наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» дотримується етичних норм, прийнятих міжнародним науковим співтовариством, і робить усе для запобігання будь-яким порушенням їх. У своїй діяльності редакція спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (<http://publicationethics.org>).

Обов'язки редакції

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

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

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

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимості.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізу досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви прирівнюються до неетичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати оригінальні регулярні й оглядові роботи. За використання текстової або графічної інформації, отриманої з робіт інших осіб, обов'язково необхідні посилання на відповідні публікації або письмовий дозвіл їхніх авторів.
- Подача статті більш ніж в один журнал розцінюється як неетичне поводження і є неприйнятною.
- Авторство повинне бути обмежене тими, хто зробив значний внесок у концепцію, розробку, виконання або інтерпретацію заявленого дослідження.
- Джерела фінансової підтримки дослідження, що публікується, можуть бути зазначені.

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

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

Duties of Editors

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

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

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

Duties of Reviewers

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

Duties of Authors

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

PACS numbers: 02.30.Gp, 05.30.Ch, 05.30.Fk, 05.30.Jp, 64.60.an, 71.10.Ca, 73.21.La

Quantum Distribution Functions in Systems with an Arbitrary Number of Particles

Yu. M. Poluektov and O. O. Soroka

*National Science Center ‘Kharkiv Institute of Physics and Technology’,
National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Akademichna Str.,
UA-61108 Kharkiv, Ukraine*

Expressions for the entropy and equations for the quantum distribution functions for systems of non-interacting fermions and bosons with an arbitrary, including small, number of particles are obtained.

Одержано вирази для ентропії та рівняння для квантових функцій розподілу в системах невзаємодійних ферміонів і бозонів із довільним, у тому числі малим, числом частинок.

Key words: fermions, bosons, distribution function, entropy, quantum dot, factorial, gamma function, Bose–Einstein condensation.

Ключові слова: ферміони, бозони, функція розподілу, ентропія, квантова точка, факторіал, гама-функція, конденсація Бозе–Айнштейна.

(Received 5 February, 2024; in revised form, 6 February, 2024)

1. INTRODUCTION

Currently, much attention is paid to the study of quantum properties of systems with a small number of particles, such as quantum dots, other mesoscopic objects and nanostructures. In this regard, the problem of describing such objects with taking into account their interaction with the external environment is of current importance.

Statistical description is usually used to study systems with very large numbers of particles. Nevertheless, statistical methods of description can be also used in the study of equilibrium states of systems with a small number of particles and even one particle. When

considering a system within the grand canonical ensemble, it is assumed that it is a part of a very large system, a thermostat, with which it can exchange energy and particles. The thermostat itself is characterized by such statistical quantities as temperature T and chemical potential μ . Assuming that the subsystem under consideration is in thermodynamic equilibrium with the thermostat, the subsystem itself is characterized by the same values, even if it consists of a small number of particles. For example, we can consider the thermodynamics of an individual quantum oscillator [1]. In the case, when an exchange of particles with a thermostat is possible, the time-averaged number of particles of a small subsystem may be not an integer and, in particular, even less than unity.

In statistical physics, the entropy and distribution functions of particles over quantum states are calculated under the assumption that the number of particles is very large. This consideration for fermions leads to the Fermi–Dirac distribution, and for bosons, it leads to the Bose–Einstein distribution [1].

In this work, the entropy and distribution functions of non-interacting particles are calculated in the case when no restrictions are imposed on their number in a system being in thermodynamic equilibrium with the environment. In particular, the number of particles can be small, and not an integer and even less than unity. Equations determining the distribution functions of fermions and bosons are obtained, and their differences from the standard Fermi–Dirac and Bose–Einstein distributions are analysed. A feature of the obtained exact distribution functions, in comparison with the distributions found in the limit of a large number of particles, is the presence of energy boundaries, beyond which the average number of particles at all levels turns to zero or unity.

2. ENTROPY AND DISTRIBUTION FUNCTION OF FERMIONS

Let us consider a quantum system of fermions whose energy levels ε_j have the multiplicity of degeneracy z_j . If at each level j there are $N_j \leq z_j$ particles, then, the statistical weight of such a state in the case of Fermi–Dirac statistics is given by the well-known formula [1]:

$$\Delta\Gamma_j = \frac{z_j!}{N_j!(z_j - N_j)!}. \quad (1)$$

The entropy is defined as the logarithm of the total statistical weight by the relation:

$$S = \ln(\Delta\Gamma) = \sum_j \ln(\Delta\Gamma_j) = \sum_j [\ln(z_j!) - \ln(N_j!) - \ln((z_j - N_j)!)] . \quad (2)$$

To calculate all factorials under assumption $N \gg 1$ and $z \gg 1$, the Stirling's formula [2] is usually used in the form

$$\ln(N!) \approx N \ln(N/e). \quad (3)$$

When studying systems with small N , the accuracy of this formula is insufficient. Therefore, for example, with $N=16$, its accuracy is 7.5%. For $N=1, 2$, there are negative numbers on the right in (3). For small N , one can use a more accurate formula:

$$\ln(N!) \approx N \ln\left(\frac{N}{e}\right) + \ln\sqrt{2\pi N}. \quad (4)$$

For $N=16$, its accuracy is already 0.017%; for $\ln(2!) \approx 0.693$, this formula gives a value of 0.652. Taking into account the more accurate formula (4), for the entropy $S = \sum_j S_j$, we obtain the expressions:

$$S_j = -z_j (n_j \ln(n_j) + (1 - n_j) \ln(1 - n_j)) - \frac{1}{2} \ln(2\pi z_j n_j (1 - n_j)). \quad (5)$$

Here, $n_j = N_j/z_j$ is the average number of particles at level j (or the population of the level). This formula differs from the usual formula for the entropy of a Fermi gas [1] by the last term. Taking into account that the total number of particles N and the total energy E are determined by the formulae:

$$N = \sum_j N_j = \sum_j n_j z_j, \quad (6)$$

$$E = \sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j n_j z_j, \quad (7)$$

the average number of particles in each state is found from the condition:

$$\frac{\partial}{\partial n_j} (S - \alpha N - \beta E) = 0, \quad (8)$$

where α, β are the Lagrange multipliers. From here, we find the equation determining the average number of particles in a state j :

$$\ln\left(\frac{1 - n_j}{n_j}\right) + \frac{1}{2z_j} \left(\frac{1}{1 - n_j} - \frac{1}{n_j}\right) = \alpha + \beta \varepsilon_j. \quad (9)$$

Neglecting the second term on the left side, we obtain the usual Fermi-Dirac distribution:

$$n_j^{(0)} = \left(e^{\alpha + \beta \varepsilon_j} + 1 \right)^{-1}. \quad (10)$$

From comparison with thermodynamic relations, it follows that $\alpha = -\mu/T$, $\beta = 1/T$ (T —temperature, μ —chemical potential), so that $\theta_j = (\varepsilon_j - \mu)/T$. In the absence of a magnetic field, for particles with spin $1/2$, the smallest multiplicity of degeneracy only in the spin projection is equal to two. With $z_j \gg 1$, the second term on the left in Eq. (9) can be taken into account as a small correction, so that, in this approximation, the distribution function will take the form:

$$n_j = n_j^{(0)} - \frac{1 - 2n_j^{(0)}}{2z_j}. \quad (11)$$

For an arbitrary, including small and non-integer, number of particles N , the factorial should be determined through the gamma function $\Gamma(x)$:

$$N! = \Gamma(N + 1). \quad (12)$$

In this case, the statistical weight (1) is also expressed through the gamma function:

$$\Delta\Gamma_j = \frac{\Gamma(z_j + 1)}{\Gamma(N_j + 1)\Gamma(z_j - N_j + 1)}. \quad (13)$$

Some formulae for the gamma function as well as formulae related to it are given in the Appendix. With allowance for Eq. (13), for the nonequilibrium entropy $S = \sum_j S_j$, there follows the formula:

$$S_j = -\ln(\Gamma(z_j n_j + 1)) - \ln(\Gamma(z_j(1 - n_j) + 1)) + \ln(\Gamma(z_j + 1)). \quad (14)$$

It is obvious that the contribution to the total entropy comes only from partially occupied levels, for which $0 < n_j < 1$. In this case, when $n_j \neq 0, 1$, from the condition (8), we find the equation that determines the average number of particles in each state:

$$\psi(z_j(1 - n_j) + 1) - \psi(z_j n_j + 1) \equiv \theta_j(n_j) = \frac{\varepsilon_j - \mu}{T}, \quad (15)$$

where $\psi(z)$ is the logarithmic derivative of the gamma function (the psi function) (A4). If we use the asymptotic formulae (A3) and (A6) given in the Appendix, then, formula (14) will turn into (5), and formula (15) will turn into (9). Using formula (A11), Eqs. (15) can be written in the form

$$z_j(1-2n_j)\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{(k+z_j(1-n_j))(k+z_jn_j)}=\frac{\varepsilon_j-\mu}{T}. \quad (16)$$

Note that, here, the series converges rather slowly and the rate of its convergence decreases with increasing z_j ; so, for calculations, it is more convenient to use formulae (15).

The forms of distribution functions for a system of Fermi particles at $z=2$, $z=10$ and arbitrary j are shown in Fig. 1. The dependence $n(\theta)$ obtained from Eq. (9) with

$$\theta_j = \ln((1-n_j)/n_j) + (1/2z_j)((1-n_j)^{-1} - n_j^{-1})$$

(curves 2 in Fig. 1) turns out to be multiple-valued and leads to a significant discrepancy with the calculation performed using the exact formulae (15) (curves 1 in Fig. 1), so that Eq. (9) turns out to be inapplicable for calculating average occupation numbers. In the standard Fermi–Dirac distribution (10) (curves 4 in Fig. 1), for an arbitrary value of the parameter θ ($-\infty < \theta < \infty$), the distribution function does not turn exactly to zero or unity. At $\theta \rightarrow \infty$, the distribution function exponentially tends to zero: $n(\theta) \simeq e^{-\theta}$, and at $\theta \rightarrow -\infty$, it tends to unity: $n(\theta) \simeq (1 - e^{\theta})$.

A feature of the exact distribution function defined by Eqs. (15), (16) is the limited range of values of the parameter θ_j , in which the

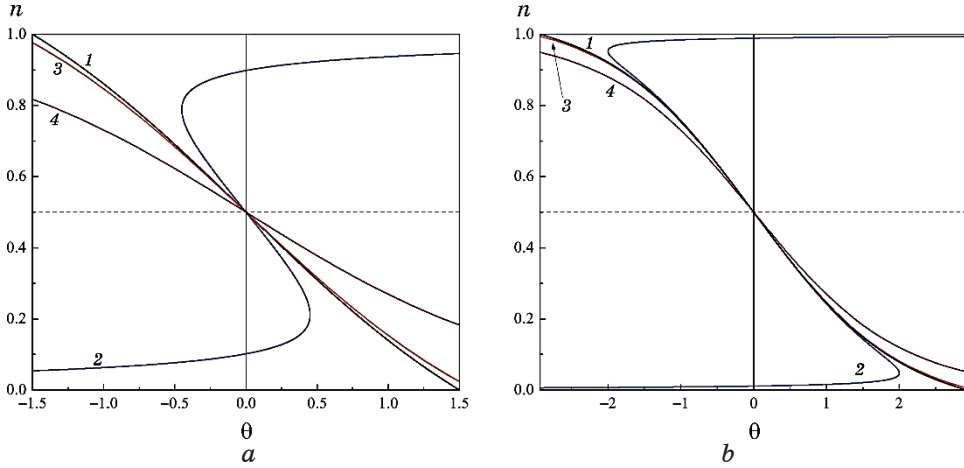


Fig. 1. Distribution function of Fermi particles, $n(\theta)$, over states in various approximations with multiplicities of level degeneracy: (a) $z=2$, (b) $z=10$. 1—distribution function (DF) calculated using the exact formula (15); 2—DF calculated using approximate Eq. (9); 3—DF calculated using formula (11); 4—conventional Fermi–Dirac DF (10).

function is different from 0 or 1. In this case, $\theta_{j\min} < \theta_j < \theta_{j\max}$, where

$$\theta_{j\max} = -\theta_{j\min} = \psi(z_j + 1) - \psi(1) = \sum_{k=1}^{z_j} k^{-1}. \quad (17)$$

At $\theta_j \geq \theta_{j\max}$, the average number of particles at level j becomes zero ($n_j = 0$), and at $\theta_j \leq \theta_{j\min}$, it is equal to unity ($n_j = 1$). Thus, for given values of T and μ , the population of level j is different from zero and unity, when there is fulfilled the inequality

$$-\theta_{j\max} < (\varepsilon_j - \mu)/T < \theta_{j\max}. \quad (18)$$

All the other levels remain either empty or completely occupied, so that there is only a finite number of partially occupied levels, and their number increases with increasing temperature.

The approximate expression for the distribution function (11) (curves 3 in Fig. 1) following from formula (9) gives a good approximation to the exact dependence (curves 1 in Fig. 1). However, at points where the exact distribution function becomes zero and unity, the approximate function (11) is different from these values and exists for all values of the parameter θ . The difference between the exact distribution (15) (curves 1 in Fig. 1) and the usual Fermi-Dirac distribution (10) (curves 4 in Fig. 1) is more significant: the larger the absolute value of the parameter θ and the smaller the degeneracy factor z .

Equation (15) and approximate formula (11) determine the average number of particles in a state j as a function of temperature and chemical potential: $n_j = n_j(T, \mu)$. A substitution of these functions into Eqs. (6), (7), (14) gives equilibrium values of the entropy $S = S(T, \mu)$, the energy $E = E(T, \mu)$, and the number of particles $N = N(T, \mu)$ as functions of temperature and chemical potential. These quantities are natural variables for the large thermodynamic potential, which can be defined by the usual expression

$$\Omega(T, \mu) = E(T, \mu) - TS(T, \mu) - \mu N(T, \mu); \quad (19)$$

so, at a constant volume, there holds the well-known identity $d\Omega = -SdT - Nd\mu$.

For a fixed total number of particles N , Eqs. (15) are not independent, since the populations of the levels are linked by the relation (6). If the total number of particles is such that they can completely occupy the lower j levels, and the level $j + 1$ turns out to be occupied partially, so that $N = \sum_{k=1}^j z_k + N_{j+1}$ and $0 < N_{j+1} < z_{j+1}$, then, at $T \rightarrow 0$ K, the chemical potential takes the value $\mu = \varepsilon_{j+1}$.

Near zero temperature, $\mu \cong \varepsilon_{j+1} - T\theta_{j+1}(N_{j+1}/z_{j+1})$.

The entropy at zero temperature turns to zero only in the case when all levels are completely occupied or empty. In the presence of an unoccupied level, the entropy at $T=0$ K is different from zero. Thus, the third law of thermodynamics is always satisfied in the Nernst formulation, according to which all processes at zero temperature occur at constant entropy. Moreover, in the Planck formulation, which requires turning of the entropy to zero, the third law is satisfied only in the case of completely occupied levels.

3. ENTROPY AND DISTRIBUTION FUNCTION OF BOSONS

If at each level of a boson system with the multiplicity of degeneracy z_j there are N_j particles, then, the statistical weight of such a state in the Bose–Einstein statistics [1] is as follows:

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(z_j + N_j - 1)!}{N_j!(z_j - 1)!}. \quad (20)$$

The entropy is defined by the relation

$$\begin{aligned} S &= \ln(\Delta\Gamma) = \\ &= \sum_j S_j = \sum_j \ln(\Delta\Gamma_j) = \sum_j \left[\ln((z_j + N_j - 1)!) - \ln(N_j!) - \ln((z_j - 1)!) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

It should be noted that, if the level is not degenerate ($z_j = 1$) or not occupied ($N_j = 0$), then, as in the above considered case of Fermi–Dirac statistics (1), $\Delta\Gamma_j = 1$, and it does not contribute to the total entropy. Using the Stirling’s formula (4), we have

$$\begin{aligned} S_j &= (z_j + z_j n_j - 1) \ln(z_j + z_j n_j - 1) - z_j n_j \ln(z_j n_j) - (z_j - 1) \ln(z_j - 1) + \\ &+ \frac{1}{2} \ln(2\pi(z_j + z_j n_j - 1)) - \frac{1}{2} \ln(2\pi z_j n_j) - \frac{1}{2} \ln(2\pi(z_j - 1)). \end{aligned} \quad (22)$$

Then, from condition (8), it follows the equation for the distribution function over states:

$$\ln \left(\frac{z_j + z_j n_j - 1}{z_j n_j} \right) + \frac{1}{2z_j} \left(\frac{z_j}{z_j + z_j n_j - 1} - \frac{1}{n_j} \right) = \alpha + \beta \varepsilon_j, \quad (23)$$

and for $z_j \rightarrow \infty$, we obtain the usual Bose–Einstein distribution:

$$n_j^{(0)} = \left(e^{\alpha + \beta \varepsilon_j} - 1 \right)^{-1}. \quad (24)$$

Taking into account the correction of order $1/z_j$, we have

$$n_j = n_j^{(0)} - \frac{1 + 2n_j^{(0)}}{2z_j}. \quad (25)$$

When determining factorials through the gamma function, the statistical weight (20) will be written in the following form:

$$\Delta\Gamma_j = \frac{\Gamma(z_j + N_j)}{\Gamma(N_j + 1)\Gamma(z_j)}. \quad (26)$$

This implies the formula for nonequilibrium entropy $S = \sum_j S_j$:

$$S_j = \ln(\Gamma(z_j n_j + z_j)) - \ln(\Gamma(z_j n_j + 1)) - \ln(\Gamma(z_j)). \quad (27)$$

As noted, unoccupied levels ($n_j = 0$) do not give a contribution to the total entropy. For $n_j \neq 0$, from condition (8), we find the equation for the average number of particles in each state:

$$\psi(z_j n_j + z_j) - \psi(z_j n_j + 1) \equiv \theta_j(n_j) = (\varepsilon_j - \mu)/T. \quad (28)$$

If one uses asymptotic formulae (A3) and (A6), formula (27) will turn into Eq. (22), and formula (28) will turn into Eq. (23).

By using formula (A8), Eq. (28) can be represented as

$$\sum_{k=1}^{z_j-1} 1/(z_j n_j + z_j - k) = (\varepsilon_j - \mu)/T. \quad (29)$$

The form of distribution functions for a system of Bose particles at $z = 2$, $z = 10$ and arbitrary j is shown in Fig. 2.

In the standard Bose–Einstein distribution (24), the parameter θ can take arbitrary positive values ($0 < \theta < \infty$). At $\theta \rightarrow \infty$, the distribution function exponentially tends to zero: $n(\theta) \simeq e^{-\theta}$, and at $\theta \rightarrow 0$, it increases according to the law $n(\theta) \simeq 1/\theta$.

The dependence $n(\theta)$ obtained from Eq. (23) with

$$\theta_j = \ln((z_j + z_j n_j - 1)/z_j n_j) + (1/2z_j)(z_j/(z_j + z_j n_j - 1) - 1/n_j)$$

(curves 2 in Fig. 2) turns out to be multiple-valued and leads to a significant discrepancy with the calculation performed using the exact formula (28) (curves 1 in Fig. 2). Therefore, Eq. (23) is not applicable for calculating average occupation numbers. However, the approximate formula for the distribution function (25) following from Eq. (23) gives a good approximation, almost coinciding with the exact dependence (curves 1 in Fig. 2). The essential difference consists in that, at some boundary value $\theta = \theta_{\max}$, the exact

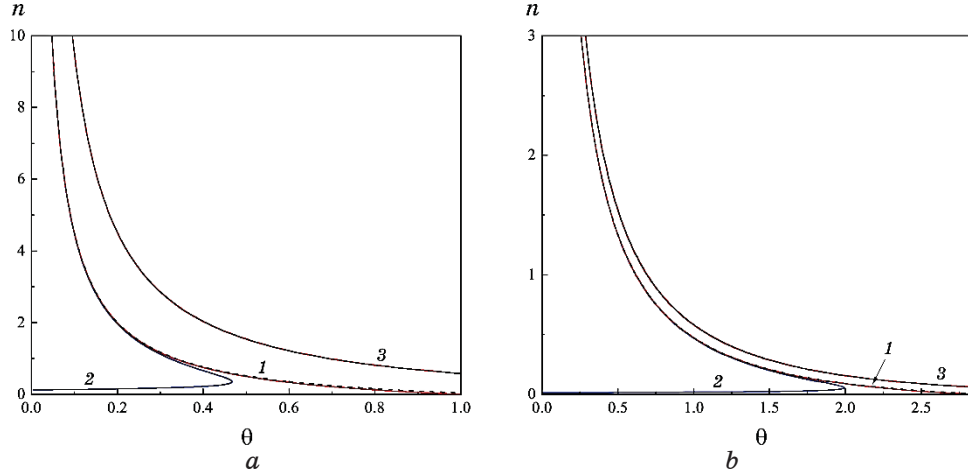


Fig. 2. Distribution function of Bose particles, $n(\theta)$, over states in various approximations with multiplicities of level degeneracy: (a) $z = 2$, (b) $z = 10$. 1—distribution function (DF) calculated using the exact formula (28); 2—DF calculated using approximate Eq. (23); 3—conventional Bose–Einstein DF (24). The calculation using the approximate formula (25) gives a dependence that practically coincides with curve 1 (dotted line).

function (28) turns to zero, while the approximate function (25) remains finite, although exponentially small.

Thus, for the exact DF (28) with values $n_j \neq 0$, the parameter θ_j changes in the finite region $0 < \theta_j < \theta_{j\max}$, where:

$$\theta_{j\max} = \psi(z_j) - \psi(1) = \sum_{k=1}^{z_j-1} k^{-1} \quad (30)$$

and $n_j(\theta_{j\max}) = 0$. At $\theta_j \rightarrow 0$, the exact DF increases according to the law $n_j(\theta_j) \simeq (z_j - 1)/(z_j \theta_j)$. Thus, at given T and μ , the population of level j is different from zero, when there holds the inequality

$$0 < \frac{\varepsilon_j - \mu}{T} < \theta_{j\max}. \quad (31)$$

All the other levels remain empty; so, there are only a finite number of partially occupied levels, and their number increases with increasing temperature.

At zero temperature and a fixed number of Bose particles, only the lower level is occupied, and the chemical potential takes the value $\mu = \varepsilon_1$. The entropy $S_1 = \ln(\Gamma(N + z_1)) - \ln(\Gamma(N + 1)) - \ln(\Gamma(z_1))$ remains nonzero in this case, so that the third law of thermodynamics is satisfied only in the Nernst formulation. With a slight in-

crease in temperature, the lower level continues to remain occupied with other levels being empty in a certain temperature range, and the chemical potential changes linearly with temperature $\mu \cong \varepsilon_1 - T\theta_1(N/z_1)$. At the temperature T_1 determined by the condition

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1/T_1 = \theta_2(0) - \theta_1(N/z_1), \quad (32)$$

there begins filling of the second level, and the number of particles at the lower level decreases. At further increase of temperature, there begins filling of higher levels. At a certain temperature T_B , the number of particles at the ground level will turn to zero. This temperature is determined by the equations for partially occupied levels:

$$\theta_2(n_2(T_B)) - \theta_{1\max} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T_B}, \quad \theta_3(n_3(T_B)) - \theta_{1\max} = \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{T_B}, \quad \dots, \quad (33)$$

where $\theta_{1\max} = \psi(z_1) - \psi(1)$, provided that

$$z_2 n_2(T_B) + z_3 n_3(T_B) + \dots = N, \quad \mu_B = \varepsilon_1 - T_B \theta_{1\max}.$$

If one goes down in temperature, then, T_B corresponds to the temperature, at which the filling of the lower level begins, and therefore, it can be considered as an analogue of the temperature of Bose–Einstein condensation in macroscopic systems [1].

4. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In connection with the intensive study of quantum systems of small sizes, the problem of theoretical description of such objects with taking into account their interaction with the environment is becoming actual increasingly. Methods of statistical mechanics can be also used to describe such systems with a small number of particles, which are in thermodynamic equilibrium with a thermostat.

In this work, the equations are obtained for the distribution functions of fermions and bosons over quantum states for systems with an arbitrary, including a small, number of particles; in the limiting case, when the number of particles and the multiplicity of degeneracy of levels in the system are large, these distributions transform into the well-known Fermi–Dirac and Bose–Einstein distributions, respectively. For systems with a small number of particles and at low temperatures, the average number of particles at a given level can differ significantly from the values predicted by the Fermi–Dirac and Bose–Einstein distributions. It is of interest to

test experimentally the applicability of the obtained distributions for structures with a small number of particles.

APPENDIX. Some Properties of the Gamma Function and Its Logarithmic Derivative (The Psi Function)

The definition of the gamma function is as follows:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt = \int_0^1 \left(\ln \left(\frac{1}{t} \right) \right)^{x-1} dt. \quad (\text{A1})$$

For the logarithm of the gamma function, there holds the integral representation:

$$\ln(\Gamma(x)) = \int_0^{\infty} \left[(x-1)e^{-t} - \frac{e^{-t} - e^{-xt}}{1 - e^{-t}} \right] \frac{dt}{t}, \quad (\text{A2})$$

and the asymptotics at $x \rightarrow \infty$ is as follows:

$$\ln(\Gamma(x)) \simeq \left(x - \frac{1}{2} \right) \ln(x) - x + \frac{1}{2} \ln(2\pi). \quad (\text{A3})$$

The logarithmic derivative of the gamma function (the psi function) is defined by the formula

$$\psi(x) \equiv \frac{d}{dx} \ln(\Gamma(x)) = \frac{1}{\Gamma(x)} \frac{d\Gamma(x)}{dx}. \quad (\text{A4})$$

The integral representation is valid for it as follows:

$$\psi(x) = \int_0^{\infty} \left[\frac{e^{-t}}{t} - \frac{e^{-xt}}{1 - e^{-t}} \right] dt, \quad (\text{A5})$$

and the asymptotics at $x \rightarrow \infty$ is as follows:

$$\psi(x) \simeq \ln(x) - \frac{1}{2x}. \quad (\text{A6})$$

There are useful formulas:

$$\psi(x+1) = \psi(x) + \frac{1}{x}, \quad (\text{A7})$$

$$\psi(x+n) = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{(n-k)+x} + \psi(x+1) \quad (n \geq 2), \quad (\text{A8})$$

$$\psi(1-x) = \psi(x) + \pi \operatorname{ctg}(\pi x), \quad (\text{A9})$$

$$\psi(1) = -\gamma, \quad \psi(n) = -\gamma + \sum_{k=1}^{n-1} k^{-1} \quad (n \geq 2), \quad (\text{A10})$$

$$\psi(1+x) = -\gamma + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x}{k(k+x)}, \quad (\text{A11})$$

where $\gamma=0.5772$ is Euler's constant.

REFERENCES

1. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics. Part 1. Volume 5 of Course of Theoretical Physics* (Oxford: Elsevier-Butterworth-Heinemann: 1980).
2. *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).

PACS numbers: 71.10.-w, 75.30.Et, 75.30.Kz, 75.47.Gk, 75.47.Lx

Low-Temperature Excitation of 2D Majorana Fermion Pairs in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ Manganites Controlled by an 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 investigate the evolution of the low-energy spinon-pairs' excitation in the first Landau zone in frustrated $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ manganites caused by changes in the strength H of the measuring field. An alternation of double peaks and Dirac cone of features of the 'supermagnetization' $M(T)$, which are characteristic of two types of excitations of Majorana fermions in hidden topological states CSL1 and CSL2 of chiral quantum spin liquid, are revealed. The strong 'smearing' of features of the magnetization $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ revealed in this work is explained by an increase in quantum fluctuations of the sample magnetization caused by the proximity to the quantum critical point of the magnetic phase diagram of the $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ system.

В даній роботі досліджено еволюцію збудження низькоенергетичних спінонних пар у першій зоні Ландау у фрустрованих манганітах $\text{SmMnO}_{3+\delta}$, спричинену змінами напруженості H вимірювального поля. Виявлено чергування подвійних піків і Діраків конус особливостей «надмагнетованості» $M(T)$, характерних для двох типів збуджень Майоранових ферміонів у прихованих топологічних станах CSL1 і CSL2 хіральної квантової спінової рідини. Виявлене в даній роботі сильне «розмивання» особливостей намагнетованості $M(T)$ у $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ пояснюється збільшенням квантових флюктуацій намагнетованості зразка через близькість до квантової критичної точки магнетної фазової діягами системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

Key words: quantum spin liquid, Majorana zero modes, Dirac semimetal, chiral spin liquid, frustrated manganites.

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

(Received 19 December, 2023; in revised form, 18 April, 2024)

1. INTRODUCTION

According to Ref. [1], a Majorana fermion (MF) is a particle that is its own antiparticle. In the language of second quantization, this means that $\gamma = \gamma^\dagger$, *i.e.*, the fermionic operator γ squares to 1. The creation and annihilation operators can be written as a superposition of two Majorana operators, $a^\dagger = 1/\sqrt{2}(\gamma_1 + i\gamma_2)$, $a = \sqrt{2}(\gamma_1 - i\gamma_2)$. As such, they also fulfil the commutation identity $\{\gamma_i, \gamma_j\} = 2\delta_{ij}$. The task at hand is to physically separate the two Majorana modes, γ_{2j} and γ_{2j-1} , that make up a single fermionic mode, such that phase errors corresponding to $a^\dagger a_j = (1 + i\gamma_{2j-1}\gamma_{2j})/2$ are unlikely to occur. Put together, these properties would make the Majorana qubit immune to decoherence. These Majorana's fermions can arise as quasi-particles in superconducting systems, which have been investigated in [1] in a one-dimensional chain first proposed by Kitaev [2]. Shown that, they are bound to zero energy, making them Majorana zero modes—a more apt name given that they no longer obey fermionic statistics—where $[H, \gamma_i] = 0$, with H being the Hamiltonian of the system (more realistically, this condition is relaxed to $[H, \gamma_i] \approx e^{-x/\xi}$ [3], where x is the distance between the Majorana zero modes (MZMs) and ξ is the correlation length of the Hamiltonian). They obey non-abelian statistics that enable the implementation of braid operations. This solves the final piece of the puzzle, where qubit operations are now intrinsically fault-tolerant due to their topological properties.

The so-called Majorana bound states arising on point defects have attracted great interest [4–13]. They can be interpreted as own antiparticles 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 (MZMs). It has been shown that MZMs in a 2D material obey quantum exchange statistics, which are neither fermionic nor bosonic [5–7]. MZMs are supposed to be an example of so-called non-Abelian anions. 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 anions such as MZMs promising potential building blocks for topological quantum computers, where logic

gates would then be performed by exchanging anyons [11, 12].

According to Ref. [14], in systems with a condensed state, when a quasi-particle is a superposition of electron and hole excitations and its production operator $\gamma^\dagger$ becomes identical to the annihilation operator γ , such a particle can be identified as a Majorana fermion. In the Reed–Green model, the Bogolyubov quasi-particles in the volume become dispersive Majorana fermions, and the bound state formed in the core of the vortex becomes the Majorana zero mode. The former is interesting as a new type of wandering quasi-particles, while the latter is useful as a qubit for topological quantum computing. In condensed matter, the constituent fermions are electrons. Because the electron has a negative charge, it cannot be a Majorana fermion. Nevertheless, Majorana fermions can exist as collective excitations of electrons. The resulting Majorana fermions do not retain the true Lorentz invariance of the Dirac equation, since they do not move at the speed of light. However, with proper length and time scaling, the resulting Majorana fermions also obey the Dirac equation. Such Majorana fermions appear within the boundaries of topological superconductors or in the class of spin-liquid systems. The condensation of bosons in the form of a bound state of Majorana fermions was previously studied in topological superconductors by tunnelling spectroscopy. The tunnelling conductivity spectra of topological superconductors depend on their size and symmetry. In one-dimensional topological superconductors with time reversal violation, there is an isolated single Majorana zero mode at each end.

In this work, a study of the evolution of unusual spiky double-peaks and Dirac cone-like features of the low temperature dependences of ‘supermagnetization’ $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ samples with increasing external magnetic field strength H is carried out. These features, according to numerous literature data, are direct evidence of the excitation of 2D Majorana and Dirac fermions in quasi-two-dimensional spin systems.

2. MATERIAL AND METHODS

Samples of self-doped manganites $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \cong 0.1$) were obtained from high-purity oxides of samarium and electrolytic manganese, taken in a stoichiometric ratio. The synthesized powder was pressed under pressure 10 kbar into discs 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 $\text{NiK}_{\alpha_1+\alpha_2}$. Symmetry and crystal lattice parameters were determined by the

position and character splitting reflections of the pseudo-cubic 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.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

As can be seen in Fig. 1, the temperature dependence of the ‘supermagnetization’ $M(T)$ in the first Landau zone of $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the magnetic field 100 Oe has the shape of two weak spiky peaks near the average temperature $T \cong 4.65$ K. According to Refs [15–17], 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 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.

According to Figure 2, in external magnetic field $|\mathbf{H}| = 350$ Oe dis-

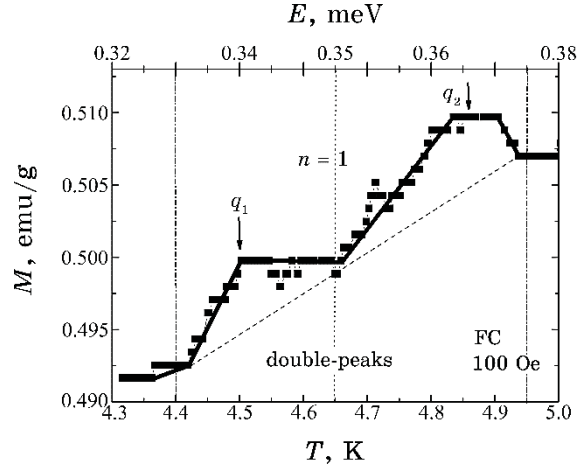


Fig. 1. The thermal excitation of spiky features in the magnetic response $M(T)$ in the Landau band with $n = 1$ arise from excited states containing either only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states in which fermions are closely coupled to fluxes in the external magnetic field $|\mathbf{H}| = 100$ Oe (CSL1 state).

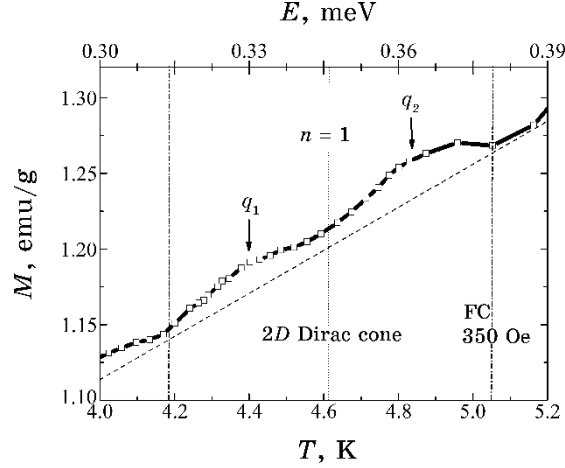


Fig. 2. The thermal excitation of two coupled Majorana zero modes in the Landau band with $n = 1$ with energy $E_{\text{MZM}} \cong 0.35$ meV in the shape of a truncated hill (2D Dirac cone) with a flat top near the average temperature $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K in external magnetic field $|\mathbf{H}| = 350$ Oe (CSL2 state).

tinct magnetic response appears in the first Landau band in the shape of a Dirac cone-like truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on spatially separated point defects [4–13]. In a broad sense, two MF together give a Dirac fermion [18]. Thus, founded Dirac cones features of the ‘supermagnetization’ $M(T)$ in the first Landau zone are direct evidence of the excitation of Dirac fermions in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$. An alternate permutation of the spiky double—peaks and Dirac cones features of the magnetization $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ may be explained by the existence in this material of two hidden states of the chiral spin liquid [1]. A further increase in the external magnetic field strength to the value $|\mathbf{H}| = 1$ kOe led to the formation in the Landau zone with $n = 1$ double-peaks’ feature in the magnetic response (Fig. 3). In external magnetic field $|\mathbf{H}| = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of ‘supermagnetization’ of incompressible quantum spinon liquid were found (Fig. 4).

4. DISCUSSION

According to Ref. [18], the condensed matter version of MFs has attracted theoretical interest, mainly because of their special exchange statistics. They are non-Abelian anyons, meaning that particle exchanges are non-trivial operations, which, in general, do not

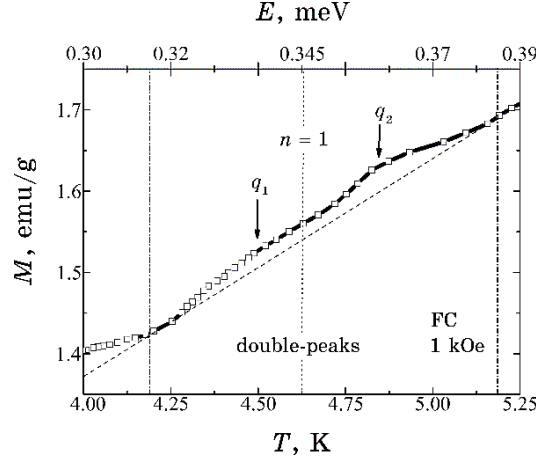


Fig. 3. The thermal excitation of double-peaks feature in the magnetic response $M(T)$ in the Landau band with $n = 1$ arise from excited states containing either only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to fluxes in external magnetic field $|\mathbf{H}| = 1$ kOe (CSL1 state).

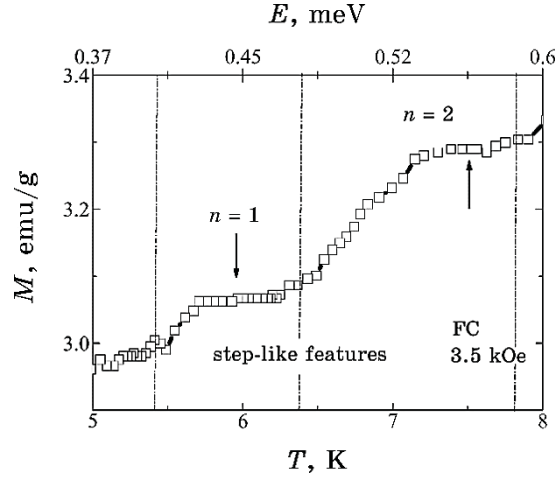


Fig. 4. Ultra-narrow step-like features of the magnetization $M(T)$ in the $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in a strong magnetic field $|\mathbf{H}| = 3.5$ kOe in the Landau bands with $n = 1$ and 2. With growth of the field up to $|\mathbf{H}| = 3.5$ kOe, there is a transition from a continuous spectrum of thermal excitations of spinon pairs to a discrete one corresponding to an integer filling of three Landau bands with finite gap.

commute.

This is unlike other known particle types, where an exchange op-

eration merely has the effect of multiplying the wave function with $+1$ (for bosons) or -1 (for fermions) or a general phase factor φ (for ‘ordinary’ (Abelian) anyons).

Furthermore, an MF is in a sense half of a normal fermion, meaning that a fermionic state is obtained as a superposition of two MFs. In a broad sense, two marjorams together give a Dirac fermion. It should be noted, however, that any fermion could be written as a combination of two MFs, which basically corresponds to splitting the fermion into a real and an imaginary part, each of which is an MF. Normally, this is a purely mathematical operation without physical consequences, since the two MFs are spatially localized close to each other; overlap is significant and cannot be addressed individually. When we talk about MFs here, we mean that a fermionic state can be written as a superposition of two MFs, which are spatially separated. Such a highly delocalized fermionic state is protected from most types of decoherence, since it cannot be changed by local perturbations affecting only one of its Majorana constituents. The state can, however, be manipulated by physical exchange of MFs because of their non-Abelian statistics, which has led to the idea of low-decoherence topological quantum computation. Being its own hole means that an MF must be an equal superposition of an electron and a hole state. It is natural to search for such excitations in superconducting systems, where the wave functions of Bogolyubov quasi-particles have both an electron and a hole component.

To provide explanation for the rarity of 2D Dirac materials as well as clues in searching for new Dirac systems, authors [19] review the recent theoretical aspects of various 2D Dirac materials, including graphene, silicene (silicone), germanene, graphynes, several boron and carbon sheets, transition metal oxides and artificial lattices (electron gases and ultracold atoms). As shown, the Dirac cones are rather robust under perturbation. For example, when a uniaxial or shear strain is applied, the band structure of graphene keeps gapless and the Dirac point moves to a new $\mathbf{k}$ location near the original one. At present, Dirac cone merging is achieved only in artificial honeycomb lattices where parameters are much more adjustable. By patterning CO molecules on clean Cu(111), the hexagonal potential lattice of electron gases was effectively modulated to demonstrate a transition from massless to massive Dirac fermions in the system. In an ultracold gas of 40 K atoms trapped in a 2D honeycomb optical potential lattice, the merging and annihilation of two Dirac points were clearly recorded, when the lattice anisotropy exceeds a critical limit. A simplified analysis on a general 2D system, which contains two atoms of the same species in each unit cell, demonstrated that a hexagonal cell is the most favourable for the existence of Dirac cones, and the favourableness is gradually dimin-

ished, when the cell evolves into a square one. According to Ref. [19], to achieve Dirac materials, at least, three conditions are required.

(1) Symmetry. Specific symmetries are required to reduce the number of equations to be solved. The $\mathbf{k}$ -points should be unchanged after the symmetry operation (invariant $\mathbf{k}$ -point). Too low or too high symmetries are both disadvantageous.

(2) Parameters. Even when the number of equations is equal to the number of variables, the solution is not necessarily exist, since the variables (k_x and k_y) are real numbers and appear in the equations in the form of a sine or cosine function. Therefore, proper parameters are required. This is usually described as a phase diagram in the parameter space.

(3) Fermi level and band overlap. The Fermi level should lie at the Dirac points and there should not have any other band than Dirac points overlap at the Fermi level.

In Ref. [20], an ultracold Fermi gas of 40 K atoms in a two-dimensional tuneable optical lattice was investigated, which can be continuously adjusted to create square, triangular, dimer and honeycomb structures. It was exploited the momentum resolution of the interband transitions to directly observe the movement of the Dirac points. Starting from a honeycomb lattice, the authors gradually increase the tunnelling along the x direction by decreasing the intensity of the x -beam. The position of the Dirac points continuously approaches the corners of the Brillouin zone, as expected from an *ab initio* two-dimensional band structure calculation. When reaching the corners, the two Dirac points merge, annihilating each other. There, the dispersion relation becomes quadratic along the q_y axis, remaining linear along q_x . Beyond this critical point, a finite band gap appears for all quasi-momenta of the Brillouin zone. This situation signals the transition between band structures of two different topologies, one containing two Dirac points and the other none. In Ref. [21], it was shown that the introduction of lattice anisotropy causes Dirac cones to shift in response to the applied strain, leaving a pseudo-gap at the original Dirac points. Here, a group-theory analysis is combined with first-principles calculations to reveal the movement characteristics of Dirac points and band gaps in various graphynes under rotating uniaxial and shear strains. Graphene, where linear effects dominate, is different from α -, β -, and γ -graphynes, which generate strong nonlinear responses due to their bendable acetylenic linkages. However, the linear components of the electronic response, which are essential in determining material performance such as intrinsic carrier mobility due to electron-phonon coupling, can be readily separated, and are well described by a unified theory. The movement of the Dirac points in α -graphyne

is circular under a rotating strain, and the pseudo-gap opening is isotropic with a magnitude of only 2% that in graphene. According to Ref. [22], there has been a recent growing interest for various physical systems exhibiting a multiband excitation spectrum with crossing points between the bands. This interest was boosted by the discovery of graphene, where the low energy spectrum is described by a 2D Dirac equation for massless fermions, giving the name ‘Dirac point’ to such linear crossing point. In two dimensions, a band touching is a topological defect protected by time-reversal and inversion symmetries. Such a contact point is characterized by a winding number w , which describes the winding of the phase of the wave function when moving around this point in reciprocal space. Such singularities may emerge or disappear under variation of external parameters under the constraint that the sum of their winding numbers is conserved.

In Ref. [23], authors propose a simple Hamiltonian H_{eff} to describe the motion and the merging of Dirac points in the electronic spectrum of two-dimensional electrons. This merging is a topological transition, which separates a semi-metallic phase with two Dirac cones from an insulating phase with a gap. They calculated the density of states and the specific heat. The spectrum in a magnetic field $\mathbf{B}$ is related to the resolution of a Schrödinger equation in a double well potential. The effective Hamiltonian H_{eff} has the remarkable property to describe continuously the Landau level spectrum from the $\epsilon_n \propto \sqrt{n}|\mathbf{B}|$ dependence with double degeneracy for well-separated Dirac cones to the $\epsilon_n \propto (n + 1/2)|\mathbf{B}|$ usual dependence for a massive particle. For negative parameter $\delta \propto \Delta/|\mathbf{B}|^{2/3}$, the problem is similar to the one of a particle in a double well potential. In the limit of large negative δ that is far from the transition or in a weak magnetic field, the potential has two well-separated valleys, which are almost uncoupled. This corresponds to the situation of two independent valleys. Note that in this limit the energy shift between the two valleys is $2\sqrt{\delta}$. When δ diminishes, we progressively increase the coupling between valleys. The degeneracy of Landau levels is progressively lifted. They evolve continuously from a $\sqrt{n}|\mathbf{B}|$ to a linear $(n + 1/2)|\mathbf{B}|$ dependence, with a $[(n + 1/2)|\mathbf{B}|]^{2/3}$ dependence at the transition. The spectrum in the vicinity of the topological transition is very well described by a semi-classical quantization rule. This model describes continuously the coupling between valleys associated with the two Dirac points, when approaching the transition. It remarkably reproduces the low field part of the Ramal Hofstadter’s spectrum for the honeycomb lattice.

In Ref. [24], analysis of the electronic properties of a deformed honeycomb structure arrayed by semiconductor quantum dots (QDs) is conducted theoretically by using tight-binding method. Through

the compressive or tensile deformation of the honeycomb lattice, the variation of energy spectrum has been explored. It was shown that, the massless Dirac fermions are generated in this adjustable system and the positions of the Dirac cones as well as slope of the linear dispersions could be manipulated. Furthermore, a clear linear correspondence between the distance of movement d (the distance from the Dirac points to the Brillouin zone corners) and the tuneable bond angle α of the lattice are found in this artificial planar QD structure. These results provide the theoretical basis for manipulating Dirac fermions and should be very helpful for the fabrication and application of high-mobility semiconductor QD devices.

The fact that doped manganites can have the properties of a 2D semimetal has long been known, but relatively little theoretical and experimental work has been done in this interesting area of solid-state physics. The possibility of the existence of a state similar to an exciton dielectric in doped $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ manganites was first pointed out in Ref. [25] within the framework of a two-band model of double exchange of charge carriers in the e_g shell of manganese ions without taking into account the electron-phonon interaction. It was shown that nesting of electron and hole regions (pockets) of the Fermi surface, corresponding to two e_g bands of charge carriers, exists in the initial LaMnO_3 compound. Because of the nesting of these bands in LaMnO_3 , charge carriers are unstable to the formation of a gas of electron-hole pairs of the exciton dielectric type. A small dielectric gap appears in the spectrum of quasi-particles, and the system becomes an insulator. The anomalies in the temperature dependences of the *ac*-dielectric permittivity found in the $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ system were explained in Ref. [26] in terms of the existing concepts of the Bose-Einstein condensation of an electron-hole liquid in the form of metal drops in an exciton dielectric. In our later work [27], when explaining the effect of external influences on the magnetism of fluctuating low-dimensional electron and spin correlations in frustrated manganites $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($y = 0.85, 1.0$), we considered several weak coupling models of the appearance of CDW/SDW states and superconductivity, based on the possibility of the existence in some materials of an unusual state—an exciton condensate (EC), in which, according to the literature data, new types of charge/spin density and superconductivity waves can arise under the influence of weak external influences, which are closely related to various types of nesting of electron-hole regions of the Fermi surface and interband (intraband) pairing of charge and spin carriers.

In Ref. [28], a two-band model for the formation of an exciton SDW was constructed taking into account the interband and intraband interactions of charge carriers. The case of complete nesting

of electron-hole regions of the Fermi surface is considered for several different values of the wave vector $\mathbf{Q}_i$. It was shown that the change in the shape of the Fermi surface, caused by the relative shift of the conduction and valence bands, leads to competition between different magnetic phases. Within the framework of this model, the static magnetic susceptibility of the electron-hole system was studied, which made it possible to determine the nature of its various instabilities of the exciton SDW type. It is shown that instabilities in the paramagnetic state of a system of EC spins can be strictly identified by studying the peak features of the temperature dependence $\chi(T)$ of their static magnetic susceptibility. When, with a decrease in the temperature of the paramagnetic state of the electron-hole system, it reaches a critical value, then, one can expect the appearance of peaks $\chi(T)$ of various shapes caused by the appearance of SDWs with wave vectors equal to different values of the nesting vector $\mathbf{Q}_i$ of the electron-hole Fermi surface regions. It was found that in the case of exciton (interband) instability, the feature of the paramagnetic susceptibility caused by nesting of the phase transition has the form of a sharp peak, while the intraband instability is characterized by a peak feature spread over a wide range of wave vector values near $\mathbf{Q}_i$. Of particular interest is the appearance of signs of anomalous ferromagnetism in self-doped $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites at temperatures below $T_{\text{FM}} \approx 12$ K in magnetic fields $|\mathbf{H}| > 350$ Oe, which we discovered in Ref.[27], apparently associated with the EC ferromagnetism. EC ferromagnetism was first studied theoretically in Refs. [29–31]. A model was considered for the spectrum of fermions ($S = 1/2$), which are unstable to electron-hole pairing in the weak coupling limit. Conditions are found under which singlet ($S = 0$) and triplet ($S = 1$) types of spin pairing can coexist, which leads to an unusual state of a fermion gas of the exciton ferromagnet type. The authors considered three types of fermion gas: 1) semimetals with overlapping phase transitions, 2) semiconductors with a narrow band gap less than the exciton binding energy, 3) metals with very narrow bands. In all three cases, the system is unstable to coherent electron-hole pairing of free charge carriers into a singlet state with a binding energy VC or a triplet state with a binding energy VT , or to the formation of two states that differ in $\mathbf{q}$ vectors.

The energy spectrum of such systems has a semiconductor character with a dielectric gap Δ_C for singlet pairing and Δ_T for triplet pairing. It was shown that the transition of a gas of free charge carriers in such materials to a ferromagnetic ground state is possible even in the case of a weak interaction between charge carriers. It has been established that the simultaneous existence of singlet (Δ_S) and triplet (Δ_T) order parameters is accompanied by the for-

mation of CDWs and SDWs, as well as the removal of spin degeneracy of the electron and hole bands. In this case, if the number of electrons is not equal to the number of holes, the number of charge carriers with opposite spin is different. The total spin of such a system is proportional to the difference in the electron and hole concentrations, which is the reason for the appearance of exciton ferromagnetism at $T \rightarrow 0$ K. In a later review [32], it was noted that the weak coupling approximation, in which there is no Hund strong coupling, describes weakly correlated metals well or semiconductors, in which the gluing of electron-hole pairs is carried out by the long-range part of the interaction. This leads to the coexistence of many degenerate exciton states in these materials. Due to this degeneracy, even such a weak exchange interaction as hopping of electron-hole pairs between atoms can play an important role in the formation of exciton ferromagnetism and CDW/SDW of ordered states of fermions [33, 34]. According to Ref. [33], a charge density wave with singlet spin pairing ($S=0$) and a spin density wave with triplet spin pairing ($S=1$) can coexist in ECs. In weak coupling models, it is assumed that the main cause of the EC instability is the complete nesting of the electron-hole regions of the Fermi surface. In our opinion, the models of exciton condensate considered above in the simplest case of the weak coupling limit are directly related to the experimental results obtained in this work and can be used as a foundation in our further study of the unusual properties of frustrated manganites of the $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ type. The unusual properties of frustrated manganites include the previously discovered coexistence in them at temperatures below 60 K of spin, electron-hole, and superconducting quantum liquids.

4. CONCLUSION

An alternate permutation of the double-peaks and Dirac cone features of the ‘supermagnetization’ $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ during the Landau quantization of the spinon pairs spectrum by the weak external magnetic fields $|\mathbf{H}| = 100, 350, 1000$ Oe may be explained by the existence in this material of two hidden states of the chiral spin liquid CSL1 and CSL2. The double-peaks features in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ arise from excited states of the chiral QSL containing from excited states in which Majorana fermions are closely coupled to fluxes. In external magnetic field $|\mathbf{H}| = 350$ Oe magnetic response appears in the first Landau zone in the shape of a Dirac cone feature near the average temperature $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on point defects. In external magnetic field $|\mathbf{H}| = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of ‘supermagnetization’ of in-

compressible quantum spinon liquid were found. The strong ‘smearing’ of the features of the magnetization $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ found in this work is explained by an increase in quantum fluctuations of the sample magnetization caused by the proximity to the quantum critical point of the magnetic phase diagram of the $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ system.

REFERENCES

1. S. Huang, arXiv:2111.06703v2 [cond-mat.str-el] (16 Nov 2021).
2. A. Kitaev, *Physics-Uspekhi*, **44**, Iss. 10S: 131 (2001); doi:10.1070/1063-7869/44/10S/S29
3. S. D. Sarma, M. Freedman, and C. Nayak, *Quantum Information*, **1**: 15001 (2015); doi:10.1038/npjqi.2015.1
4. K. Laubscher and J. Klinovaja, arXiv:2104.14459v2 [cond-mat.mes-hall] (13 Aug 2021).
5. G. Moore and N. Read, *Nucl. Phys. B*, **360**, Iss. 2–3: 362 (1991); doi:10.1016/0550-3213(91)90407-O
6. G. E. Volovik, *JETP Lett.*, **70**, Iss. 11: 609 (1999); <https://doi.org/10.1134/1.568223>
7. N. Read and D. Green, *Phys. Rev. B*, **61**, Iss. 15: 10267 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10267>
8. T. Senthil and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. B*, **61**, Iss. 14: 9690 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9690>
9. D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, Iss. 2: 268 (2001); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.268>
10. G. E. Volovik, *JETP Lett.*, **90**, Iss. 11: 398 (2009); <https://doi.org/10.1134/S0021364009170172>
11. A. Y. Kitaev, *Ann. Phys.*, **303**, Iss. 1: 2 (2003); doi:10.1016/S0003-4916(02)00018-0
12. C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **80**, Iss. 3: 1083 (2008); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1083>
13. S. D. Sarma, M. Freedman, and C. Nayak, arXiv:1501.02813v2 [cond-mat.str-el] (14 May 2015).
14. M. Sato and Y. Ando, *Rep. Prog. Phys.*, **80**: 076501 (2017), doi:10.1088/1361-6633/aa6ac7
15. J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, Iss. 20: 207203-1 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.207203>
16. J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, *Phys. Rev. B*, **92**, Iss. 11: 115127 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.115127>
17. J. Knolle and R. Moessner, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **10**: 451 (2019); <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013401>
18. M. Leijnse and K. Flensberg, *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, Iss. 12: 124003 (2012); doi:10.1088/0268-1242/27/12/124003
19. J. Wang, S. Deng, Z. Liu, and Z. Liu, *Natl. Sci. Rev.*, **2**, Iss. 1: 22 (2015); <https://doi.org/10.1093/nsr/nwu080>

20. L. Tarruell, D. Greif, T. Uehlinger, G. Jotzu, and T. Esslinger, arXiv:1111.5020v2 [cond-mat.quant-gas] (25 Jun 2013).
21. Z. Li, Z. Liu, and Z. Liu, *Nano Research*, **10**, Iss. 6: 2005 (2017); <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1388-z>
22. G. Montambaux, L.-K. Lim, J.-N. Fuchs, and F. Piéchon, *Phys. Rev. Lett.*, **121**, Iss. 25: 256402-1 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.256402>
23. G. Montambaux, F. Piéchon, J.-N. Fuchs, and M. O. Goerbig, arXiv:0907.0500v1 [cond-mat.mes-hall] (2 Jul 2009).
24. J. Peng, P. J. Chen, Y. Duan, and Y. Peng, *AIP Advances*, **5**: 037132-1 (2015).
25. D. V. Efremov and D. I. Khomskii, *Phys. Rev. B*, **72**, Iss. 1: 012402 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.012402>
26. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Fizika Tverdogo Tela*, **57**, Iss. 6: 1098 (2015).
27. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Fizika Tverdogo Tela*, **61**, Iss. 12: 2493 (2019); doi:10.21883/0000000000
28. B. Zocher, C. Timm, and P. M. R. Brydon, *Phys. Rev. B*, **84**, Iss. 14: 144425 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.144425>
29. B. A. Volkov and Y. V. Kopaev, *JETP Lett.*, **19**: 104 (1973).
30. B. A. Volkov, Y. V. Kopaev, and A. I. Rusinov, *Sov. Phys. JETP*, **41**: 952 (1975).
31. B. A. Volkov, A. I. Rusinov, and R. K. Timerov, *Sov. Phys. JETP*, **43**: 589 (1976).
32. J. Kunës, *J. Phys.: Condens. Matter*, **27**, Iss. 33: 333201 (2015); doi:10.188/09053-8984/27/33/333201
33. B. I. Halperin and T. M. Rice, *Solid State Physics*, **21**: 115 (1968).
34. B. I. Halperin and T. M. Rice, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, Iss. 4: 755 (1968); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.40.755>

PACS numbers: 36.40.Cg, 36.40.Vz, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 73.21.La, 81.05.Zx, 81.07.Ta

***Ab initio* Calculations of Electronic Properties of Non-Stoichiometric Cd_mTe_n Clusters**

I. V. Semkiv¹, L. R. Deva¹, P. A. Shchepanskyi², M. Ya. Rudysh³,
N. Y. Kashuba¹, N. T. Pokladok¹, and A. I. Kashuba¹

¹*Lviv Polytechnic National University,
12, Bandera Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
19, Dragomanov Str.,
UA-79000 Lviv, Ukraine*

³*Jan Długosz University in Częstochowa,
13/15, Armii Krajowej Al.,
42-200 Częstochowa, Poland*

Non-stoichiometric Cd_mTe_n ($m \neq n$: $\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$, $\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$, $\text{Cd}_{19}\text{Te}_{16}$, $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{19}$, $\text{Cd}_{38}\text{Te}_{28}$, and $\text{Cd}_{28}\text{Te}_{38}$) clusters with spherical form and diameter of 1, 1.4, and 1.6 nm are studied. These Cd_mTe_n clusters have T_d point-group symmetry. All calculations including geometry optimization and energy spectra of the Cd_mTe_n clusters are made using density functional theory (DFT). The GGA + PBE approximation is used to describe the exchange–correlation energy of the electron subsystem with Hubbard corrections (GGA + U). Structural properties, bond length, symmetry and electronic properties like the HOMO–LUMO gap, binding energy, and electronegativity are analysed.

Подано результати досліджень нестехіометричних кластерів Cd_mTe_n ($m \neq n$: $\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$, $\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$, $\text{Cd}_{19}\text{Te}_{16}$, $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{19}$, $\text{Cd}_{38}\text{Te}_{28}$ і $\text{Cd}_{28}\text{Te}_{38}$) зі сферичною формою та діаметром у 1, 1,4 й 1,6 нм. Досліджувані кластери Cd_mTe_n описано точковою групою симетрії T_d . Усі розрахунки, включаючи оптимізацію геометрії й енергетичні спектри кластерів Cd_mTe_n , виконано з використанням теорії функціоналу густини. Для опису обмінно-кореляційної енергії використано наближення GGA + PBE з Габбардовими поправками (GGA + U). Проаналізовано структурні властивості, довжину зв'язку, симетрію й електронні властивості, такі як енергетична щілина HOMO–LUMO, енергія зв'язку й електронегативність.

Key words: non-stoichiometric clusters, CdTe, semiconductor, HOMO–LUMO gap, binding energy, electronegativity.

Ключові слова: нестехіометричні кластери, CdTe, напівпровідник, енергетична щільність НОМО–ЛУМО, енергія зв’язку, електронегативність.

(Received 12 February, 2024)

1. INTRODUCTION

Nanocrystalline semiconducting materials of II–VI group offer unique electronic and optical properties attributed to the so-called quantum confinement effects [1]. The optical properties of such compounds can be adjusted by altering the dimensions of the nanoparticles. CdTe clusters (also in the form of the quantum dots (QDs)), are important II–VI group semiconducting materials with a narrow bulk band gap ($\cong 1.44$ eV) [1] and a high excitation Bohr radius (7.3 nm) [2, 3]. QDs based on CdTe have potential applications in novel light emitters, next-generation solar cells, sensing, and biomedical diagnostics [4].

In the present work, the gap between highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), binding energy and electronegativity of the non-stoichiometric Cd_mTe_n ($m \neq n$) clusters have been calculated. The information about studies of physical properties of the CdTe clusters was found in the literature [2, 4–18]. In these works also are reports on the density functional theory (DFT) calculations of electronic and optical properties of Cd_mTe_n ($m \neq n$ [13, 18], $m = n$ [10, 13, 16, 17, 18]) clusters. Particularly, the LDA [18], GGA + PBE [10, 13, 18], and B3LYP [10, 16] functionals were used for DFT calculations. The $\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$, $\text{Cd}_{13}\text{Te}_{14}$, $\text{Cd}_{14}\text{Te}_{13}$, $\text{Cd}_{19}\text{Te}_{29}$, $\text{Cd}_{19}\text{Te}_{28}$, and $\text{Cd}_{79}\text{Te}_{80}$ clusters were studied in [13]. In Ref. [18], the $\text{Cd}_{13}\text{Te}_{16}$, $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{13}$, $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{19}$, and $\text{Cd}_{19}\text{Te}_{16}$ non-stoichiometric clusters were used for studies of the electronic properties.

The paper is organized as follows. The next section introduces the calculation techniques used. The first subsection in the third section reports the main results of the electronic band energy structure of bulk CdTe. Structural properties of non-stoichiometric Cd_mTe_n ($m \neq n$: $\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$, $\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$, $\text{Cd}_{19}\text{Te}_{16}$, $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{19}$, $\text{Cd}_{38}\text{Te}_{28}$, and $\text{Cd}_{28}\text{Te}_{38}$) clusters are elucidated in the second subsection of the third section. The third subsection in the third section is the study of the HOMO–LUMO gap, binding energy, and electronegativity of non-stoichiometric Cd_mTe_n clusters. Finally, the conclusions are drawn in the last section.

2. METHODS OF CALCULATION

All calculations including geometry optimization and energy spectra

were made using DFT, which was implemented in Quantum Espresso package [19]. Density functional GGA + PBE was used to describe the exchange–correlation energy of the electronic subsystem with Hubbard corrections (GGA + U). Unfortunately, for strongly correlated materials, including CdTe, the standard DFT with GGA (PBE) functional will underestimate the band gap. The easiest way to get the results closer to experimental ones is to use a so-called ‘scissor’ operator, which leads to the band gap changing by shifting the conduction band into the region of higher energies [20] or to use Hubbard U correction [21].

Firstly, structure optimization and calculation of electron band energy structure were made for bulk CdTe. This calculation was performed to estimate the value of Hubbard corrections. The value $E_{\text{cut-off}} = 660$ eV for the energy of cutting-off the plane waves was used in our calculations. The electronic configurations of $5s^24d^{10}$ for Cd and $5s^25p^4$ for Te atoms formed the valence electron states. The self-consistent convergence of the total energy was taken as $5.0 \cdot 10^{-6}$ eV/atom. Geometry optimization of the lattice parameters and atomic coordinates was performed using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) minimization technique with the maximum ionic Hellmann–Feynman forces within 0.01 eV/Å, the maximum ionic displacement within $5.0 \cdot 10^{-4}$ Å, and the maximum stress within 0.02 GPa.

Based on the optimized structure of the bulk CdTe, the Cd_mTe_n clusters (in spherical form) with diameter (D) of 1, 1.4, and 1.6 nm were built. The convergence criteria for energy and force were set to $\cong 3 \cdot 10^{-4}$ eV and $\cong 5 \cdot 10^{-2}$ eV/Å respectively for all the calculations. To describe accurately the electronic spectrum, two Hubbard corrections were selected for the studied objects: for d -orbitals of Cd ($U_{4d} = 5.80$ eV) and p -orbitals of Te ($U_{5p} = 2.55$ eV).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Electron Band Energy Structure of Bulk CdTe

In Figure 1, the full energy band diagrams of the CdTe crystal are shown along the highly symmetric lines of the 1-st Brillouin zone (BZ: $W(0.500, 0.250, 0.750)$, $L(0.500, 0.500, 0.500)$, $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(0.500, 0, 0.500)$, and $K(0.375, 0.375, 0.750)$). The energy position of the Fermi level (E_F) is aligned with 0 eV. Analysis of the results of theoretical calculations of the energy band spectrum shows that the smallest band gap is localized in the centre of the BZ (the Γ point) for GGA and GGA + U calculations. This means that the crystal is characterized by a direct energy band gap. The estimated band gap for the GGA calculation is 0.494 eV. It is less than

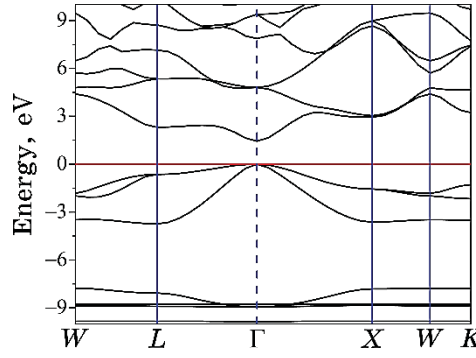


Fig. 1. Electron band energy structure of bulk CdTe (calculated using GGA + U).

the appropriate value obtained experimentally ($\cong 1.44$ eV [1]). Using the Hubbard correction $U_{4d} = 5.80$ eV for Cd and $U_{5p} = 2.55$ eV for Te atoms, we obtained the band gap of 1.438 eV for the bulk CdTe, perfectly consistent with the experimental data [1].

3.2. Structural Properties of Non-Stoichiometric Cd_mTe_n Clusters

Based on the optimized structure of the bulk CdTe, the Cd_mTe_n spherical clusters with different diameters between 1 and 1.6 nm were built (see Fig. 2). The clusters were further optimized using the parameters reported in the second section. The non-stoichiometric Cd_mTe_n clusters before and after optimizations are shown in the Fig. 2 (detailed information is in the figure). These Cd_mTe_n clusters have T_d point group symmetry. The average Cd–Te bonds lengths (l) in the clusters are listed in Table 1. As seen in Table 1, Cd_mTe_n clusters with rich content of Cd ($m/n > 1$) have larger average Cd–Te bonds lengths than the Te-content rich clusters ($m/n < 1$).

3.3. HOMO–LUMO Gap, Binding Energy, and Electronegativity of Non-Stoichiometric Cd_mTe_n Clusters

To study the solvent effects on the energy position of the HOMO, LUMO, and HOMO–LUMO gap, we performed the geometry optimization of the clusters in the presence of the solvents. A comparison of the calculated value of the HOMO, LUMO, and HOMO–LUMO gap for non-stoichiometric $\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$ and $\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$ clusters shows the gaps to be very similar for water, acetone, and ethanol. Based on these results, only water was used as a solvent in calculations for

other clusters.

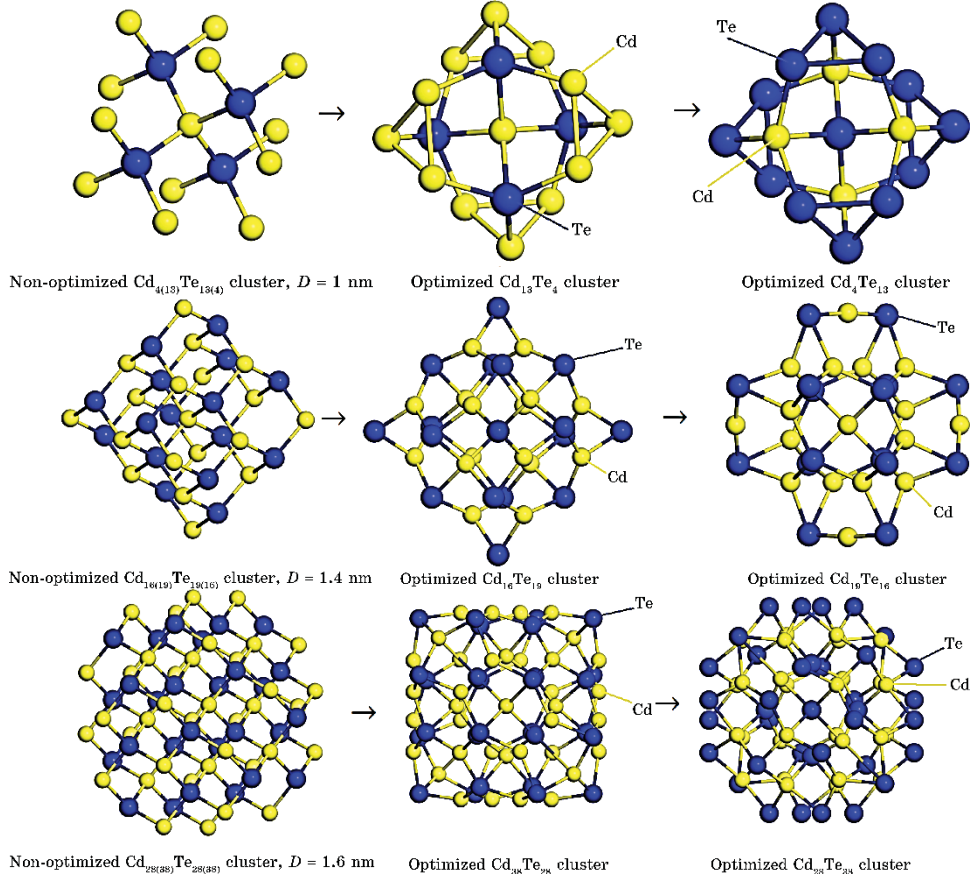


Fig. 2. Structure of non-stoichiometric Cd_mTe_n clusters before (non-optimized) and after optimizations.

TABLE 1. Average Cd–Te bond length for studied clusters (PGS states for point group symmetry).

Cd_mTe_n cluster	m/n	PGS	$l, \text{\AA}$
$\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$	13/4	T_d	2.99750
$\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$	4/13	T_d	2.89275
$\text{Cd}_{16}\text{Te}_{19}$	16/19	T_d	2.86100
$\text{Cd}_{19}\text{Te}_{16}$	19/16	T_d	2.87800
$\text{Cd}_{28}\text{Te}_{38}$	28/38	T_d	2.85840
$\text{Cd}_{38}\text{Te}_{28}$	38/28	T_d	2.88257

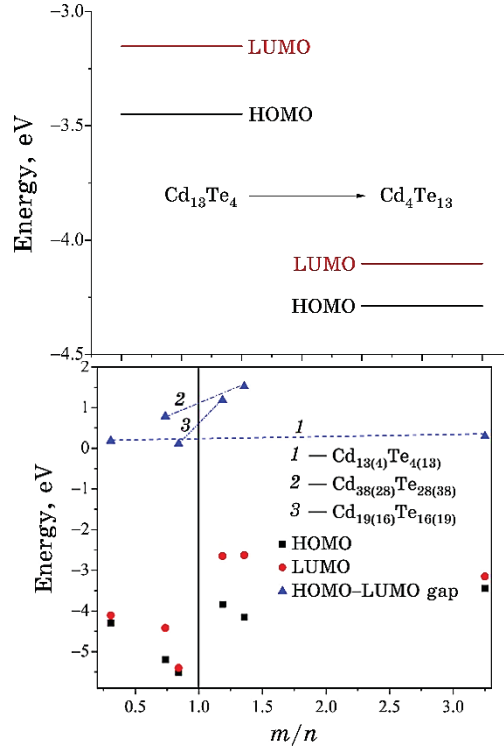


Fig. 3. Left panel—energy position of the HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gap for $\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$ and $\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$ clusters (solvent—water). Right panel—energy position of the HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gap for non-stoichiometric Cd_mTe_n clusters (details in figure).

The energy positions of HOMO and LUMO for $\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$ and $\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$ clusters are shown in Fig. 3 (left panel). In Figure 3 (left panel), one can see that the energy position of HOMO and LUMO decreases while moving from Cd-rich ($\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$) to the Te-rich ($\text{Cd}_4\text{Te}_{13}$) clusters. In addition, a higher value of the HOMO–LUMO gap is observed for the Cd-rich cluster ($\text{Cd}_{13}\text{Te}_4$).

In Table 2, the energy position of the HOMO, LUMO, and HOMO–LUMO gap of non-stoichiometric Cd_mTe_n clusters are listed. For analysis of these results, we used a composition ratio (m/n). In Figure 3 (right panel), the dependence of the energy position of HOMO, LUMO, and HOMO–LUMO gap from the composition ratio is shown. As one can see in Figure 3 (right panel), the HOMO–LUMO gap increases for all cases when the composition ratio changes (transition from Cd-rich to Te-rich cluster). In addition, when the composition ratio m/n is heading to 1 (case of the stoichiometric Cd_nTe_n clusters) this gap increases and goes to a value above

TABLE 2. Electronic properties of non-stoichiometric CdTe clusters in different solvents.

Cd _m Te _n cluster	Solvent	HOMO, eV	LUMO, eV	HOMO–LUMO gap, eV
Cd ₁₃ Te ₄	Water	–3.449	–3.152	0.297
Cd ₁₃ Te ₄	Ethanol	–3.444	–3.145	0.299
Cd ₁₃ Te ₄	Acetone	–3.443	–3.145	0.298
Cd ₄ Te ₁₃	Water	–4.288	–4.103	0.185
Cd ₄ Te ₁₃	Ethanol	–4.290	–4.105	0.185
Cd ₄ Te ₁₃	Acetone	–4.290	–4.105	0.185

TABLE 3. Electronic properties of non-stoichiometric CdTe clusters (solvent—water).

Cd _m Te _n cluster	HOMO, eV	LUMO, eV	HOMO–LUMO gap, eV	E_b , eV	χ , eV
Cd ₁₃ Te ₄	–3.444	–3.145	0.299	1.03298	3.2945
Cd ₄ Te ₁₃	–4.288	–4.103	0.185	1.77638	4.1955
Cd ₁₆ Te ₁₉	–5.507	–5.398	0.109	2.05143	5.4525
Cd ₁₉ Te ₁₆	–3.833	–2.646	1.187	1.92718	3.2395
Cd ₂₈ Te ₃₈	–5.201	–4.413	0.788	2.16213	4.8070
Cd ₃₈ Te ₂₈	–4.151	–2.625	1.526	1.93342	3.3880

1.526 eV (E_g for Cd₃₈Te₂₈). This value (of 1.526 eV) is larger than for bulk CdTe (1.438 eV). The increasing tendency of the energy gap is connected with the quantum-size effect ($D < 2$ nm). In addition, we established that the value for the HOMO–LUMO gap is much higher for clusters with $n > m$.

To estimate the stability of studied clusters, the binding energy was calculated. Binding energy was obtained using Eq. (1) and is listed in Table 3; Table 3 also lists electronegativities, which were calculated based on Eq. (2) [22]:

$$E_b = [mE_{total}(\text{Cd}) + nE_{total}(\text{Te}) + E_{total}(\text{Cd}_m\text{Te}_n)] / [m + n]; \quad (1)$$

$$\chi = -[\text{HOMO} + \text{LUMO}] / 2. \quad (2)$$

A comparison of the binding energies of the Cd_mTe_n clusters ($E_b(m/n < 1) > E_b(m/n > 1)$) indicates that the samples with $m/n < 1$ (Te-rich clusters) are more stable than samples with $m/n > 1$ (Cd-rich clusters). In the clusters group with $n > m$, Te atoms are on the surface (see Fig. 2) and hence these structures are energetically favoured [18].

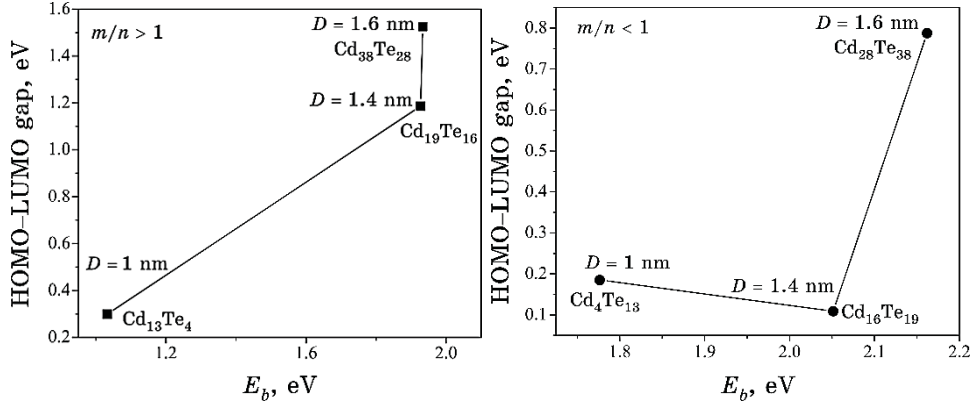


Fig. 4. The relation between HOMO-LUMO gap and E_b for non-stoichiometric Cd_mTe_n clusters (details on figure).

The latter can be related to Jahn-Teller distortion in the $m > n$ clusters. A similar tendency has been observed in non-stoichiometric HgTe [23] and CdTe [18] clusters. However, in our case, the structure symmetry (see Table 1) of the non-stoichiometric Cd_mTe_n clusters was saved (in Ref. [18], [23] symmetry is destroyed after optimization).

The relationship between E_b and HOMO-LUMO gap is presented in Fig. 4. In the case of $m/n > 1$ (see Fig. 4 (left panel)), the increase of E_b is appears along with the increase in the HOMO-LUMO gap, which means that the larger E_b value will have a cluster with a larger band gap. However, in the case of $m/n < 1$ (Te-rich clusters), this dependence (see Fig. 4 (right)) is more difficult. This can be related to the decreasing in the average Cd-Te bond lengths (see Table 1) when the composition ratio changes from $m/n > 1$ on $m/n < 1$.

4. CONCLUSION

First-principle theoretical studies of the electron properties for the non-stoichiometric Cd_mTe_n ($m \neq n$) clusters have been carried out using the reliable techniques of density functional theory and known approximations. Based on these calculations, the energy position of HOMO, LUMO, HOMO-LUMO gap, binding energy, and electronegativity are obtained for the studied clusters.

Structure analysis shows that the Cd_mTe_n clusters with rich content of Cd ($m/n > 1$) have larger Cd-Te average bonds lengths than the Te-content rich clusters ($m/n < 1$). For all clusters, the structure symmetry was saved.

Analysis of the energy properties shows that the solvent (water, acetone or ethanol) does not have effects the energy position of the HOMO, LUMO, and HOMO–LUMO gap. Increasing of the HOMO–LUMO gap when the composition ratio m/n is heading to 1 is observed. Additionally, it was revealed, based on the calculated value of the binding energy, that the samples with $m/n < 1$ (Te-rich clusters) are more stable than samples with $m/n > 1$ (Cd-rich clusters).

This work was supported by the Project for Young Scientists No. 0124U000760 granted by the Ministry of Education and Science of Ukraine.

REFERENCES

1. R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, and E. Zmiiivska, *Funct. Mater.*, **27**, No. 2: 342 (2020); <https://doi.org/10.15407/fm27.02.342>
2. M. Akbari, M. Rahimi-Nasrabadi, S. Pourmasud, M. Eghbali-Arani, H. Reza Banafshe, F. Ahmadi, M. Reza Ganjali, and A. Sobhani nasab, *Ceramics International*, **46**, No. 8: 9979 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.051>
3. Y.-J. Yang, X. Tao, Q. Hou, and J.-F. Chen, *Acta Biomaterialia*, **5**, No. 9: 3488 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.05.002>
4. V. Dzhagan, O. Kapush, O. Isaeva, S. Budzulyak, O. Magda, P. Kogutyuk, L. Trishchuk, V. Yefanov, M. Valakh, and V. Yukhymchuk, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 720 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.720-727>
5. L.-W. Wang and J. Li, *Physical Review B*, **69**, No. 15: 153302(4) (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.153302>
6. A. P. Nicholson, A. H. Munshi, U. Pozzoni, and W. S. Sampath, *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2018), p. 1932–1936; doi:10.1109/PVSC.2018.8547599
7. Y. Mastai and G. Hodes, *J. Phys. Chem. B*, **101**, No. 14: 2685 (1997); <https://doi.org/10.1021/jp963069v>
8. Y. Masumoto and K. Sonobe, *Physical Review B*, **56**, No. 15: 9734 (1997); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.9734>
9. E. Gharibshahi, *Solid State Communications*, **320**: 114009 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114009>
10. B. Rajbanshi and P. Sarkar, *J. Phys. Chem. C*, **120**, No. 32: 17878 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04662>
11. Y. Al-Douri, H. Baaziz, Z. Charifi, R. Khenata, U. Hashim, and M. Al-Jassim, *Renewable Energy*, **45**: 232 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.020>
12. J. Li and L.-W. Wang, *Physical Review B*, **72**, No. 12: 125325(15) (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.125325>
13. S. Kr. Bhattacharya and A. Kshirsagar, *Eur. Phys. J. D*, **48**: 355 (2008); <https://doi.org/10.1140/epjd/e2008-00114-3>
14. S. Baskoutas and A. F. Terzis, *J. Appl. Phys.*, **99**, No. 1: 013708(4) (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2158502>

15. S. K. Haram, A. Kshirsagar, Y. D. Gujarathi, P. P. Ingole, O. A. Nene, G. B. Markad, and S. P. Nanavati, *J. Phys. Chem. C*, **115**, No. 14: 6243 (2011); <https://doi.org/10.1021/jp111463f>
16. A. E. Kuznetsov and D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. C*, **118**, No. 13: 7094 (2014); <https://doi.org/10.1021/jp4007747>
17. S. C. Boehme, J. M. Azpiroz, Y. V. Aulin, F. C. Grozema, D. Vanmaekelbergh, L. D. A. Siebbeles, I. Infante, and A. J. Houtepen, *Nano Lett.*, **15**, No. 5: 3056 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00050>
18. S. Kr. Bhattacharya and A. Kshirsagar, *Physical Review B*, **75**, No. 3: 035402(10) (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035402>
19. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, and M. Cococcioni, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, No. 46: 465901 (2017); doi:10.1088/1361-648X/aa8f79
20. A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, R. Y. Petrus, V. M. Kordan, and S. V. Shyshkovskiy, *J. Optoelectron. Adv. Materials*, **24**, Nos. 9–10: 477 (2022); <https://joam.inoe.ro/articles/first-principle-calculations-of-electron-phonon-optic-and-thermodynamic-properties-of-cdse-and-cds-crystals/>
21. M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Dzikovskyi, and R. Bovhyra, *SN Applied Sciences*, **2**: 790 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2591-9>
22. C.-G. Zhan, J. A. Nichols, and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, **107**, No. 20: 418 (2003); <https://doi.org/10.1021/jp0225774>
23. X. Q. Wang, S. J. Clark, and R. A. Abram, *Physical Review B*, **70**, No. 23: 235328 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235328>

PACS numbers: 68.43.Bc, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 73.20.Hb, 76.60.-k, 88.30.R-, 88.40.fh

Stating the Progress of Mn-Based Nanohybrid Materials Containing GaN/AlGa_N/InGa_N Towards Remarkable Improvement in Hydrogen Storage

Fatemeh Mollaamin

*Faculty of Engineering and Architecture,
Department of Biomedical Engineering,
Kastamonu University,
Kastamonu, Turkey*

A comprehensive investigation on hydrogen grabbing by heteroclusters of Mn-doped GaN, AlGa_N, InGa_N is carried out using DFT computations at the CAM–B3LYP–D3/6–311+G(*d,p*) level of theory. The notable fragile signal intensity close to the parallel edge of the nanocluster sample might be owing to manganese binding-induced non-spherical distribution of Mn@GaN, Mn@AlGa_N or Mn@InGa_N heteroclusters. The hypothesis of the energy-adsorption phenomenon is confirmed by density distributions of CDD, TDOS/PDOS/OPDOS, and electron-localization function (ELF) for GaN and its alloys. Based on TDOS, the excessive growth technique on doping manganese is a potential approach to designing high-efficiency hybrid semi-polar gallium nitride-based devices in a long-wavelength zone. A vaster jointed area engages by an isosurface map for Mn-doping GaN, AlGa_N, and InGa_N towards formation of nanocomposites of Mn@GaN–H, Mn@AlGa_N–H, and Mn@InGa_N–H after hydrogen adsorption due to labelling atoms of N₄, Mn₅, H₁₈, respectively. Therefore, it can be considered that manganese in the functionalized Mn@GaN, Mn@AlGa_N or Mn@InGa_N might have more impressive sensitivity for accepting the electrons in the process of hydrogen adsorption. Furthermore, Mn@GaN, Mn@AlGa_N or Mn@InGa_N are potentially advantageous for certain high-frequency applications requiring solar cells for energy storage. The advantages of manganese over GaN, AlGa_N, or InGa_N include its higher electron and hole mobility, allowing manganese-doping devices to operate at higher frequencies than non-doping devices.

Комплексне дослідження захоплення Гідрогену гетерокластерами легованого Mn GaN, AlGa_N, InGa_N було проведено за допомогою ТФП-обчислень на рівні теорії CAM–B3LYP–D3/6–311+G(*d,p*). Помітна інтенсивність нетривкого сигналу поблизу паралельного краю зразка нанокластера може бути наслідком індукованого зв'язувальним манганом

несферичного розподілу гетерокластерів Mn@GaN , Mn@AlGaN або Mn@InGaN . Гіпотезу про явище адсорбції енергії було підтверджено розподілами густини CDD, TDOS/PDOS/OPDOS та функції локалізації електронів для GaN та його стопів. Заснований на TDOS, метод надмірного росту за легування манганом є потенційним підходом щодо розробки високоефективних гібридних напівполярних пристроїв на основі нітриду Галію в довгохвильовій зоні. Більш широку з'єднану область задіяно картою ізоповерхні для легування Mn GaN , AlGaN , InGaN задля утворення нанокомпозитів Mn@GaN-H , Mn@AlGaN-H , Mn@InGaN-H після адсорбції Гідрогену внаслідок мічення атомів N_4 , Mn_5 , H_{18} відповідно. Таким чином, можна вважати, що манган у функціоналізованих Mn@GaN , Mn@AlGaN або Mn@InGaN може мати більш виразну чутливість до прийому електронів у процесі адсорбції Гідрогену. Крім того, Mn@GaN , Mn@AlGaN або Mn@InGaN є потенційно вигідними для певних високочастотних застосувань, які вимагають сонячних елементів для зберігання енергії. Переваги мангану перед GaN, AlGaN або InGaN включають його вищу рухливість електронів і дірок, що уможливорює легуванням манганом пристроям працювати на вищих частотах, аніж нелегованим пристроям.

Key words: solar cells, hydrogen adsorption, energy storage, aluminium–gallium nitride, indium gallium nitride, first-principles study.

Ключові слова: сонячні батареї, адсорбція Гідрогену, накопичення енергії, нітрид Алюмінію–Галію, нітрид Галію–Індію, першопринципне дослідження.

(Received 23 October, 2024; in revised form, 25 October, 2024)

1. INTRODUCTION

A binary III/V direct bandgap semiconductor called gallium nitride (GaN) is a very hard material with wide bandgap applied in a variety of technologies, including optoelectronic, high-power electronics and light-emitting diodes, partly due to its favourable thermal properties [1, 2].

The nitrides of group III in periodic table have low sensitivity to ionizing radiation that makes them appropriate materials for solar cell arrays for satellites. Therefore, space applications could also benefit as devices have shown stability in high radiation environments.

Ternary ‘AlGaIn’ alloys have been recognized as promising materials for realizing deep ultraviolet ‘DUV’ optoelectronic devices with operating wavelengths down to 200 nm [1–3]. For the development of high performance AlGaIn-based ‘DUV’ devices, high-conductivity *p*-type Al-rich $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$ ($x \geq 0.4$) is essential. Many studies have shown that enhancing the *p*-type conductivity has a

significant effect on the improvement of both the electrical and optical properties of AlGaIn DUV optoelectronics [4–8]. In an investigation, the scientists have shown the $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$ heterojunction solar cells with a Mn-doped active layer. Under a 1-sun AM1.5 G illumination condition, the devices exhibited improved conversion efficiency by a magnitude of 5 compared to the cells without Mn doping in the active layer. This dramatic increase in conversion efficiency is attributed to the fact that the Mn-related energy states cause sub-band gap photon absorption and thereby contribute an extra photocurrent [9]. The investigations conducted on Mn-doped GaN have shown that the Mn impurity band could form approximately at the middle of the GaN band gap [10] (Fig. 1).

The researchers have estimated the suitability of Mn doped $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ as an IB material. They predicted that the $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ -based solar cells with a Mn-doped absorption layer could achieve maximum efficiency [11].

The ternary semiconductor of Indium gallium nitride (InGaIn) as solar cells is remarkable owing to the adjustable direct band gap energy of InGaIn veiling the total solar spectrum arraying from 0.7 to 3.4 eV [12, 13], as well as preferable photovoltaic specifics of InGaIn consisting of vast absorption coefficients [14] and high carrier dynamism. Furthermore, great fixity and excellent radiation persistence of InGaIn alloys permit function of InGaIn-based instruments in uttermost situations such as space and geocentric usages

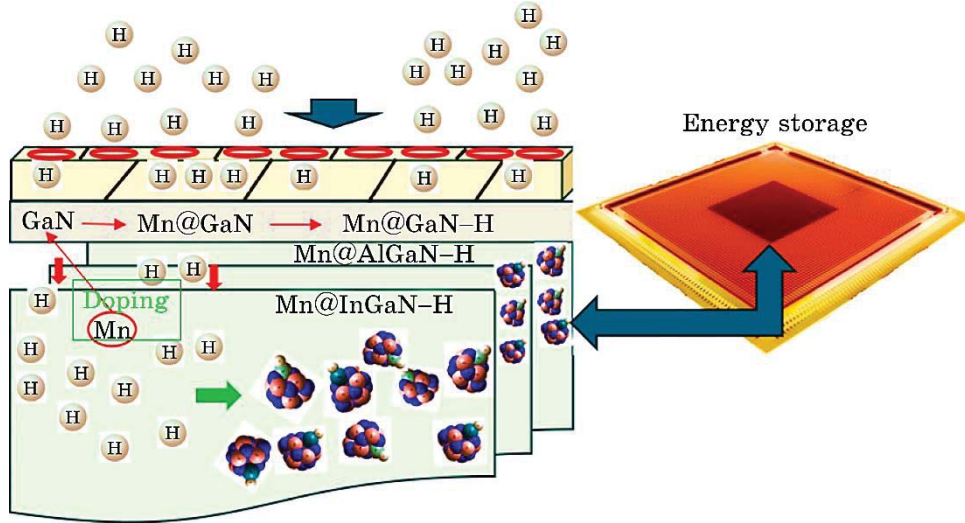


Fig. 1. Application of Mn-doped hetero-clusters of GaN, AlGaIn, InGaIn for hydrogen storage in transistors using CAM-B3LYP-D3/6-311+G(*d,p*) calculation (@ denotes doping).

[12, 15]. The solar cells of InGaN were constructed with low indium amounts of the InGaN alloy compounds [16–18] that conduces to an enhancement in the band gap energy of InGaN and then eventuates in the absorption of shorter wavelengths of solar radiation. Therefore, to find out InGaN solar cells with high yield, the In amount in the InGaN active layer of these solar cells should be enhanced to compensate a large part of the solar spectrum. Recently, it has been suggested the application of dual nanogratings of Si and other organic solar cells, which are mostly in direct contact with the active area of the solar cells [19–25].

Moreover, the researchers fabricated transition metal zinc doped InGaN nanorods arrays by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy. Doping obviously reduces indium atoms composition, the aggregation of In–In and induces the deep energy level. This greatly decreases the defects and improves the valence band potential of InGaN nanorods [26].

Recently, researchers have proposed an InGaN/GaN *p-i-n* thin-film solar cell, which includes a dual nanograting compound: silver nanogratings on the back of the solar cell and GaN-NGs on the front. FDTD simulation parameters have exhibited that the dual NG compound connects the eventual sunlight to the plasmonic and photonic styles, so enhancing the absorption of the solar cell in a wide spectral span. It is perceived that the solar cells possessing the double nanograting structures have a considerable increment in light absorption compared with cells either having no nanogratings or having only the front nanogratings or only the back nanogratings [27].

In this paper, we propose the feasible semiconductors of GaN, AlGa_N, InGa_N, which are doped with manganese (Fig. 1). We carried out molecular modelling considering the geometrical parameters of doping atoms on the surface of Mn@GaN, Mn@AlGa_N, and Mn@InGa_N through hydrogen absorption status and current charge density of the solar cells was studied. Moreover, the effect of a relative chemical shift between GaN, AlGa_N, InGa_N and doped heteroclusters of the solar cell was also investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

The Mn-doped GaN, AlGa_N, InGa_N nanocomposites were calculated within the framework of first-principles calculation based on density functional theory (DFT) (Fig. 2). The rigid potential energy surface using density functional theory [28–41] was performed due to Gaussian 16 revision C.01 program package [42] and GaussView 6.1 [43]. The coordination input for energy storage on the solar cells has applied 6–311+G(*d,p*) and EPR-3 basis sets.

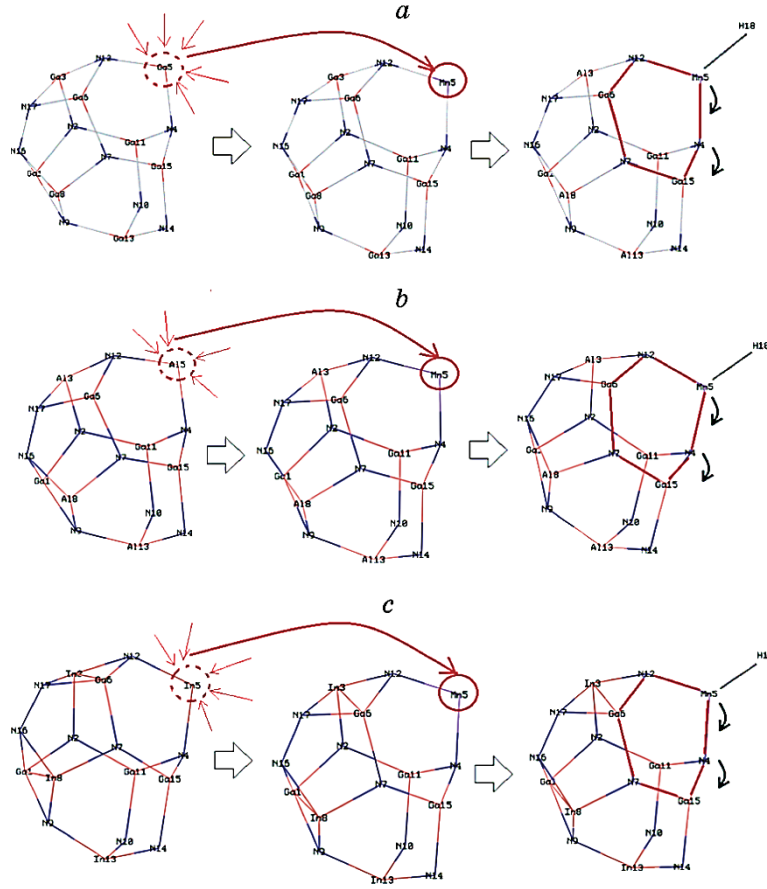


Fig. 2. Characterization of heteroclusters includes (a) Mn@GaN/Mn@GaN-H; (b) Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H; (c) Mn@InGaN/Mn@InGaN-H through a labelled ring in clockwise manner including Mn₅, N₄, Ga₁₅, N₇, Ga₆, N₁₂ towards H-adsorption.

First, we optimized the structural parameters of nanoclusters of GaN, AlGaN, InGaN which are doped with manganese towards formation of heteroclusters of Mn@GaN, Mn@AlGaN, Mn@InGaN for obtaining the highest short-circuit current density. Then, Figure 1 shows the process of hydrogen adsorption on heteroclusters of Mn@GaN, Mn@AlGaN, Mn@InGaN, which are varied to maximize the absorption in the active region. This is a utility used to calculate ring area and perimeter, since ring area is sometimes involved in wave-function analysis. In this function, it is needed to input the index of the atoms in the ring in clockwise manner including Mn₅, N₄, Ga₁₅, N₇, Ga₆, N₁₂ (Fig. 2, a, b, c). Then, it has be calculated total ring area and total ring perimeter for a tailored ring as 9.6981

$\text{\AA}^2$ and $11.6921 \text{\AA}^2$, respectively (Fig. 2, *a*, *b*, *c*).

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this article, the data has evaluated the efficiency of metal-doped hybrid nanoalloys of Mn@GaN, Mn@AlGaN, Mn@InGaN and their hydrated complexes of Mn@GaN-H, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN-H energy saving in batteries, transistors and solar cells.

3.1. Analysis of CDD, TDOS/PDOS/OPDOS and ELF

The amounts of charge density differences ‘CDD’ is measured by considering isolated atoms or noninteracting ones. The mentioned approximation can be the lightest to use because the superposition value may be received from the primary status of the self-consistency cycle in the code that carries out the density functional theory (Fig. 3, *a*, *b*, *c*) [44].

Figure 2, *a* indicates the atom of Mn₅ from Mn@GaN and Mn₅, H₁₈ from Mn@GaN-H accompanying gallium and nitrogen atoms fluctuating around -9 to $+3$ Bohr. In Figure 2, *b*, the atom of Mn₅ from Mn@AlGaN and Mn₅, H₁₈ from Mn@AlGaN-H accompanying aluminium, gallium and nitrogen atoms have shown the fluctuation around -9 to $+3$ Bohr and -8 to $+4$ Bohr, respectively. Moreover, the atom of Mn₅ from Mn@InGaN and Mn₅, H₁₈ from Mn@InGaN-H accompanying indium, gallium and nitrogen atoms have shown the fluctuation around -9 to $+3$ Bohr (Fig. 3, *c*).

To understand better the different adsorption characteristics of Mn@GaN, Mn@GaN-H, Mn@AlGaN, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN, Mn@InGaN-H, total density of states (TDOS) using Multiwfn program [45] has been measured. This parameter can indicate the existence of important chemical interactions often on the convex side (Fig. 4, *a*, *a'*, *b*, *b'*, *c*, *c'*). In isolated system (such as molecule), the energy levels are discrete, the concept of density of state (DOS) is supposed completely valueless in this situation. Therefore, the original total DOS (TDOS) of isolated system can be written as [45]:

$$\text{TDOS}(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i), \quad (1)$$

$$G(x) = \frac{1}{c\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2c^2}}, \text{ where } c = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln x}}. \quad (2)$$

Moreover, the curve map of broadened partial DOS (PDOS) and overlap DOS (OPDOS) are valuable for visualizing orbital composition analysis, PDOS function of fragment *A* is defined as

$$\text{PDOS}_A(E) = \sum_i \Xi_{i,A} F(E - \epsilon_i), \quad (3)$$

where $\Xi_{i,A}$ is the composition of fragment A in orbital i . The OPDOS between fragment A and B is defined as:

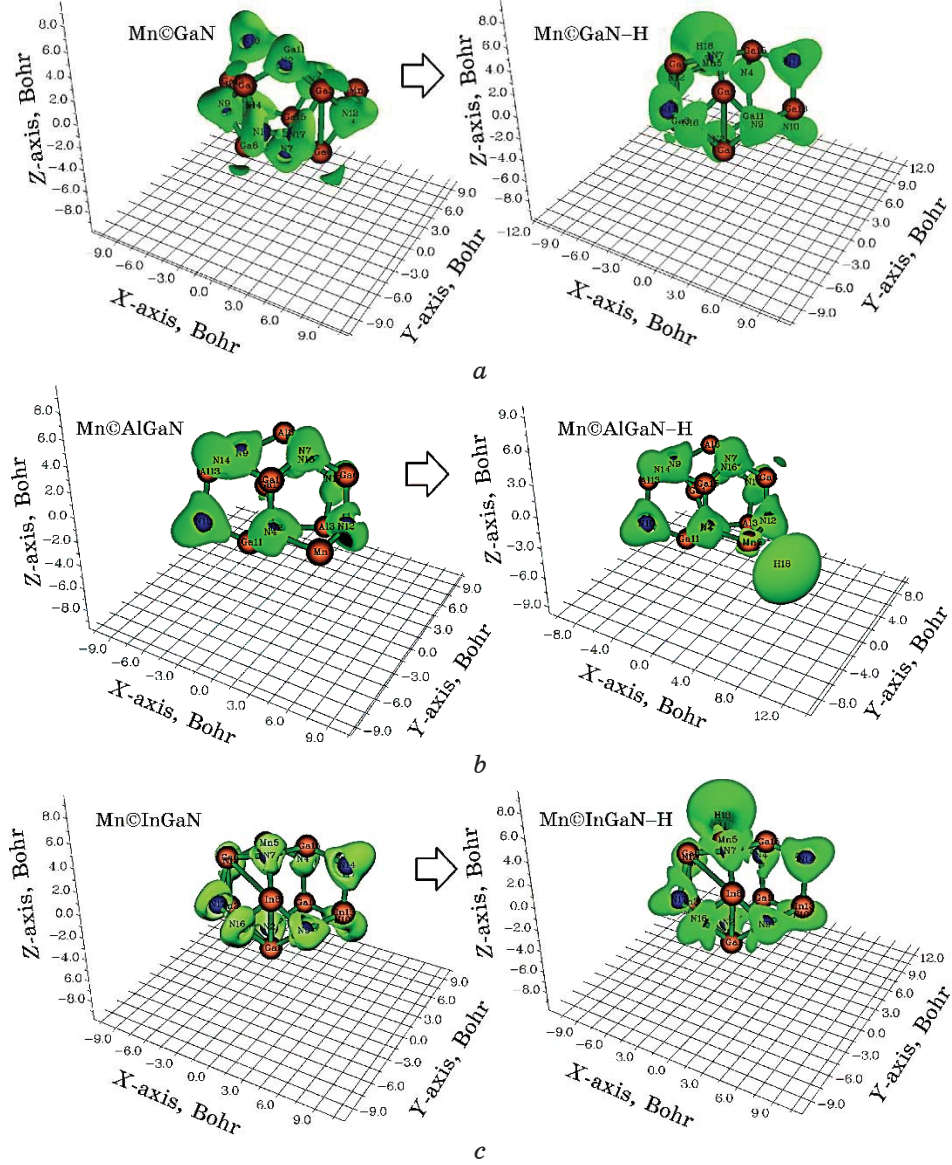


Fig. 3. CDD graphs for heteroclusters through hydrogen adsorption including (a) Mn@GaN/Mn@GaN-H, (b) Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H, and (c) Mn@InGaN/Mn@InGaN-H.

$$\text{OPDOS}_{A,B}(E) = \sum_i X_{A,B}^i F(E - \epsilon_i), \quad (4)$$

where $X_{A,B}^i$ is the composition of total cross term between fragment A and B in orbital i .

In the TDOS map, each discrete vertical line corresponds to a molecular orbital (MO), the dashed line highlights the position of HOMO. The curve is the TDOS simulated based on the distribution of MO energy levels. In the negative part, the region around -0.40 a.u. has obviously larger state density than other regions for Mn@GaN, Mn@GaN-H, Mn@AlGaN, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN,

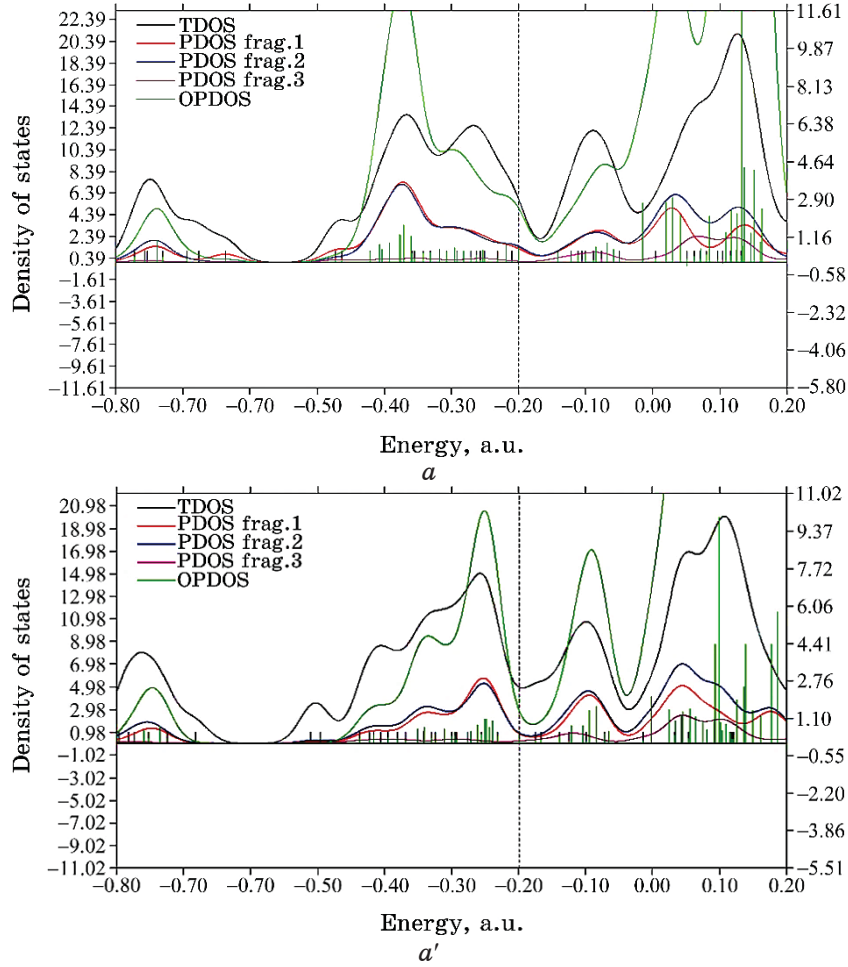
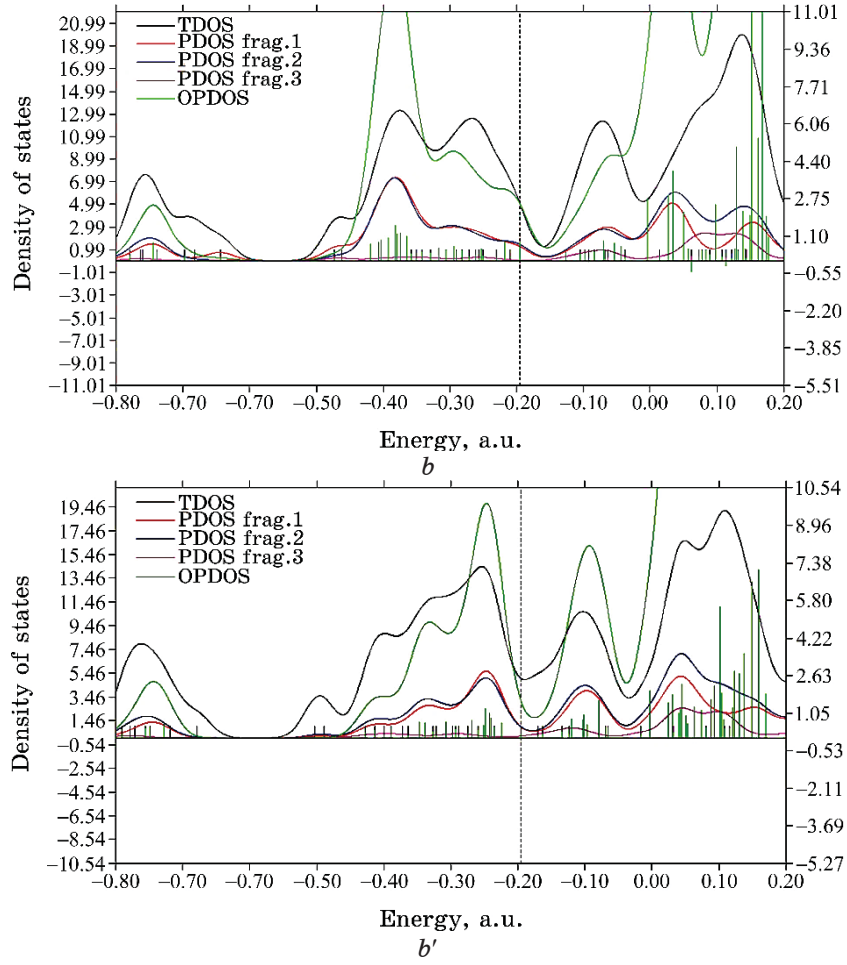


Fig. 4. TDOS/PDOS/OPDOS graphs of heteroclusters include (a) Mn@GaN, (a') Mn@GaN-H, (b) Mn@AlGaN, (b') Mn@AlGaN-H, (c) Mn@InGaN, (c') Mn@InGaN-H.

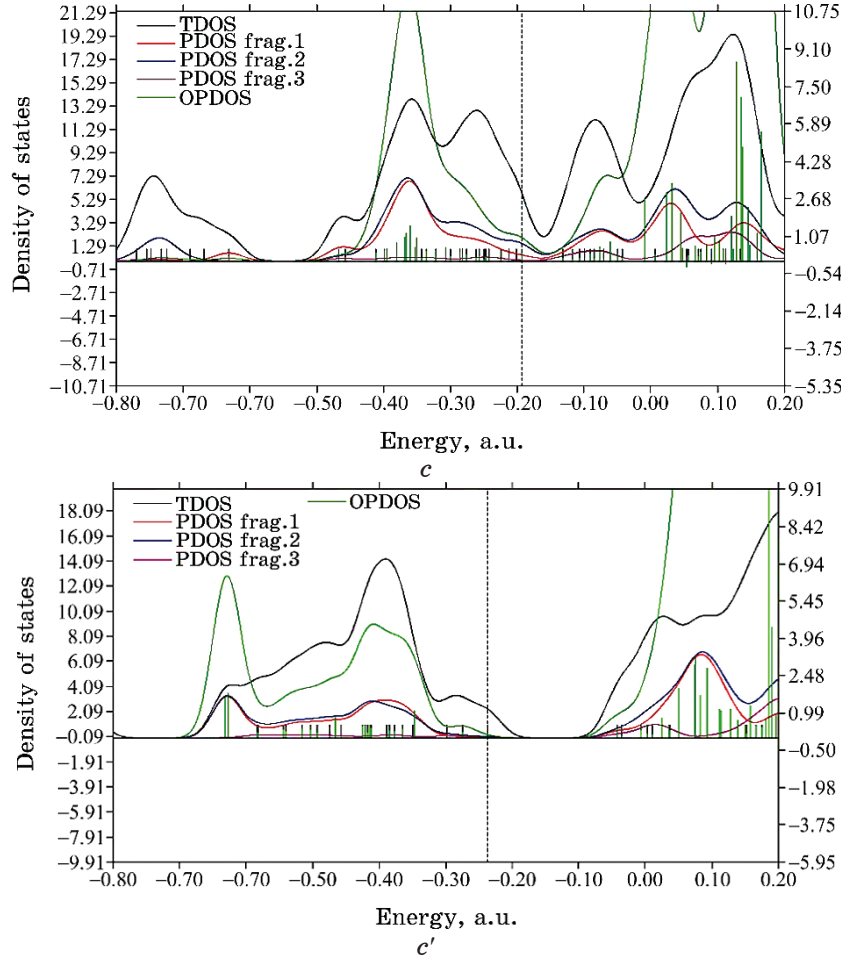


Continuation Fig. 4.

Mn@InGaN-H (Fig. 4, *a*, *a'*, *b*, *b'*, *c*, *c'*).

However, Mn@InGaN-H (Fig. 4, *c'*) has shown larger state density through pointed peaks than Mn@GaN-H (Fig. 4, *a'*) and Mn@AlGaN-H (Fig. 4, *b'*). It is remarkable that the excessive growth technique on doping manganese as noble transition metal is a potential approach to designing high efficiency hybrid semi-polar gallium nitride alloys devices on aluminium or indium layers in a long wavelength zone.

Fragment 1 has been defined for N_2 , X_3 ($X = \text{Ga, Al, In}$), N_4 , Mn_5 , Ga_{11} , N_{12} , N_{17} for Mn@GaN (Fig. 4, *a*), Mn@AlGaN (Fig. 4, *b*), Mn@InGaN (Fig. 4, *c*) and H_{18} for Mn@GaN (Fig. 4, *a'*), Mn@AlGaN (Fig. 4, *b'*), Mn@InGaN (Fig. 4, *c'*). Moreover, Fragment 2 has indi-



Continuation Fig. 4.

cated the fluctuation of N_4 , Mn_5 , Ga_6 , N_{10} , N_{12} , Y_{13} ($Y = Ga, Al, In$), Ga_{15} , N_{17} for $Mn@GaN$ (Fig. 4, *a*), $Mn@AlGaN$ (Fig. 4, *b*), $Mn@InGaN$ (Fig. 4, *c*) and H_{18} for $Mn@GaN$ (Fig. 4, *a'*), $Mn@AlGaN$ (Fig. 4, *b'*), $Mn@InGaN$ (Fig. 4, *c'*). Finally, it was considered the fluctuation of Ga_1 , N_7 , Z_8 ($Z = Ga, Al, In$), N_9 , Y_{13} ($Y = Ga, Al, In$), N_{14} , N_{16} , N_{17} for $Mn@GaN$ (Fig. 4, *a*), $Mn@AlGaN$ (Fig. 4, *b*), $Mn@InGaN$ (Fig. 4, *c*) and H_{18} for $Mn@GaN$ (Fig. 4, *a'*), $Mn@AlGaN$ (Fig. 4, *b'*), $Mn@InGaN$ (Fig. 4, *c'*) through Fragment 3.

Furthermore, a type of scalar fields called electron localization function (ELF) may demonstrate a broad span of bonding samples. Nevertheless, the distinction between deduced/raised electron delocalization/localization into cyclic π -conjugated sets stays encourag-

ing for ELF [46]. The grosser the electron localization is in an area, the more likely the electron movement is restricted within it. Therefore, they might be discerned from the ones away, if electrons are totally centralized. As Bader investigated, the zones with large electron localization possess extensive magnitudes of Fermi hole integration. However, with having a six-dimension function for the Fermi hole, it seems hard to be studied directly. Then, Becke and Edgecombe remarked that spherically averaged as if spin conditional pair probability possesses a direct correlation with the Fermi hole and proposed the parameter of electron localization function (ELF) in Multiwfn program [29] and popularized for spin-polarized procedure [47]:

$$\text{ELF}(r) = \frac{1}{1 + [D(r) / D_0(r)]}, \quad (5)$$

where

$$D(r) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \left[\frac{|\nabla \rho_\alpha(r)|^2}{\rho_\alpha(r)} + \frac{|\nabla \rho_\beta(r)|^2}{\rho_\beta(r)} \right], \quad (6)$$

and

$$D_0(r) = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} [\rho_\alpha(r)^{5/3} + \rho_\beta(r)^{5/3}]. \quad (7)$$

For close-shell system, since $\rho_\alpha = \rho_\beta = (1/2)\rho$, D and D_0 terms can be simplified as:

$$D(r) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)}, \quad (8)$$

and

$$D_0(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3}. \quad (9)$$

Regarding kinetic energy, ELF was rechecked to be more punctual for both Kohn–Sham DFT and post-HF wave-functions [48]. In fact, the excess kinetic-energy density caused by Pauli repulsion was unfolded by $D(r)$ and $D_0(r)$ and may be inspected as Thomas–Fermi kinetic-energy density. Because $D_0(r)$ is brought forward the ELF as origin, what the ELF shows is affiliate localization. The compounds of Mn@GaN, Mn@GaN–H, Mn@AlGaN, Mn@AlGaN–H, Mn@InGaN, and Mn@InGaN–H can be defined by ELF graphs owing to exploring their delocalization/localization characterizations of electrons and chemical bonds (Fig. 5, a , a' , b , b' , c , c').

The counter map of ELF for Mn@GaN, Mn@GaN-H (Fig. 5, *a*, *a'*), Mn@AlGaN, Mn@AlGaN-H (Fig. 5, *b*, *b'*), Mn@InGaN, Mn@InGaN-H (Fig. 5, *c*, *c'*) has shown the electron delocalization through a labelled ring in clockwise manner including Mn₅, N₄, Ga₁₅, N₇, Ga₆, N₁₂ and H₁₈ towards H-adsorption (Fig. 2, *a*, *b*, *c*). Then, hydration of Mn-doped GaN, AlGaN, InGaN indicates a larger isosurface map of electron delocalization due to labelling atoms of N₄, Mn₅, H₁₈ in Mn@GaN-H (Fig. 5, *a'*), Mn@AlGaN-H (Fig. 5, *b'*), Mn@InGaN-H (Fig. 5, *c'*).

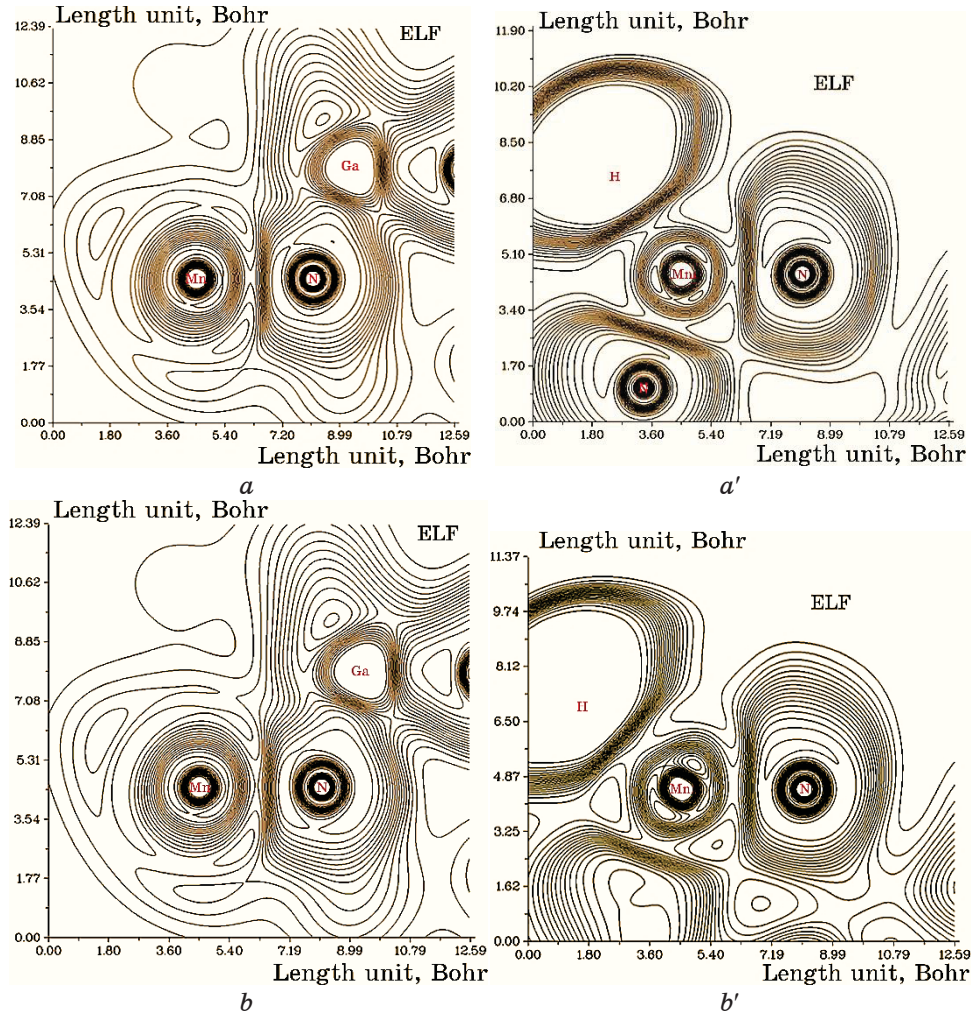
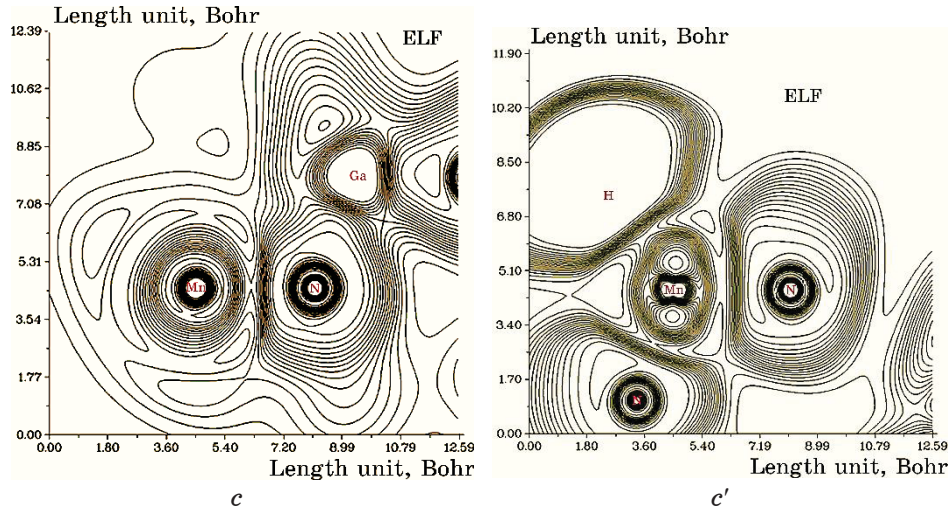


Fig. 5. The graphs of ELF for heteroclusters include (*a*) Mn@GaN/Mn@GaN-H, (*b*) Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H, and (*c*) Mn@InGaN/Mn@InGaN-H.



Continuation Fig. 5.

A narrower connected area occupied by an isosurface map means that electron delocalization is relatively difficult. However, the large counter map of ELF for Mn@GaN, Mn@AlGaIn, and Mn@InGaIn can confirm that doping Mn nanoparticles on the surface increases the efficiency of solar cells of GaN, AlGaIn, and InGaIn for energy storage (Table 1).

Besides, the changes of charge-density analysis have illustrated that GaN, AlGaIn, InGaIn have shown the Bader charge of -1.092 , -1.272 , -1.131 coulomb before Mn-doping and -1.048 , -1.252 , -1.098 coulomb after Mn-doping, respectively, that describes the density value of these heteroclusters for energy storage (Table 1).

3.2. Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Spectra

Based on the resulted amounts, nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of Mn@GaIn, Mn@AlGaIn, Mn@InGaIn heteroclusters as the potential molecules for energy storage can unravel the efficiency of these complexes in solar cells through hydrogen adsorption. From the DFT calculations, it has been attained the chemical shielding (CS) tensors in the principal axes system to estimate the isotropic chemical-shielding (CSI) and anisotropic chemical-shielding (CSA) [49]:

$$\sigma_{\text{iso}} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3, \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{aniso}} = \sigma_{33} - (\sigma_{22} - \sigma_{11}) / 2. \quad (11)$$

TABLE 1. Data of Bader charge (Q /Coulomb) for selected atoms of Mn@GaN, Mn@GaN-H, Mn@AlGaN, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN, Mn@InGaN-H heteroclusters.

Mn@GaN		Mn@GaN-H		Mn@AlGaN		Mn@AlGaN-H		Mn@InGaN		Mn@InGaN-H	
Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q	Atom	Q
Ga ₁	0.9961	Ga ₁	1.0084	Ga ₁	0.9852	Ga ₁	0.9960	Ga ₁	0.9511	Ga ₁	1.3172
N ₂	-1.0483	N ₂	-1.0386	N ₂	-1.1478	N ₂	-1.1288	N ₂	-1.0594	N ₂	-1.4501
Ga ₃	0.9744	Ga ₃	0.9936	Al ₃	1.2520	Al ₃	1.2506	In ₃	1.0827	In ₃	1.4791
N ₄	-1.0171	N ₄	-0.9210	N ₄	-1.0561	N ₄	-0.9446	N ₄	-1.0219	N ₄	-1.3388
Mn ₅	0.7522	Mn ₅	0.4224	Mn ₅	0.7651	Mn ₅	0.3908	Mn ₅	0.7195	Mn ₅	0.8126
Ga ₆	0.9743	Ga ₆	0.9933	Ga ₆	0.9729	Ga ₆	0.9814	Ga ₆	0.9420	Ga ₆	1.2959
N ₇	-1.0482	N ₇	-1.0489	N ₇	-1.1444	N ₇	-1.1129	N ₇	-1.0627	N ₇	-1.4452
Ga ₈	0.9958	Ga ₈	1.0123	Al ₈	1.2493	Al ₈	1.2696	In ₈	1.0981	In ₈	1.5085
N ₉	-1.0455	N ₉	-1.0148	N ₉	-1.2162	N ₉	-1.1616	N ₉	-1.0715	N ₉	-1.4269
N ₁₀	-0.6809	N ₁₀	-0.6763	N ₁₀	-0.7651	N ₁₀	-0.7700	N ₁₀	-0.7066	N ₁₀	-0.8648
Ga ₁₁	1.0012	Ga ₁₁	1.0242	Ga ₁₁	0.9972	Ga ₁₁	1.0024	Ga ₁₁	0.9750	Ga ₁₁	1.4177
N ₁₂	-0.9800	N ₁₂	-0.9025	N ₁₂	-1.0750	N ₁₂	-0.9475	N ₁₂	-0.9944	N ₁₂	-1.3611
Ga ₁₃	0.9259	Ga ₁₃	0.9193	Al ₁₃	1.2071	Al ₁₃	1.1771	In ₁₃	1.0188	In ₁₃	1.3032
N ₁₄	-0.6808	N ₁₄	-0.6916	N ₁₄	-0.7669	N ₁₄	-0.7570	N ₁₄	-0.7110	N ₁₄	-0.9195
Ga ₁₅	1.0012	Ga ₁₅	1.0272	Ga ₁₅	1.0015	Ga ₁₅	1.0088	Ga ₁₅	0.9812	Ga ₁₅	1.4087
N ₁₆	-0.5692	N ₁₆	-0.5456	N ₁₆	-0.6368	N ₁₆	-0.6195	N ₁₆	-0.5787	N ₁₆	-0.8417
N ₁₇	-0.5512	N ₁₇	-0.5327	N ₁₇	-0.6220	N ₁₇	-0.6003	N ₁₇	-0.5623	N ₁₇	-0.8212
		H ₁₈	-0.0285			H ₁₈	-0.0345			H ₁₈	-0.0735

The NMR data of isotropic (σ_{iso}) and anisotropic shielding tensors (σ_{aniso}) for Mn-doped GaN, AlGaN and InGaN and their hydrated derivatives of Mn@GaN-H, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN-H have been computed by Gaussian 16 revision C.01 program package [26] and been shown in Table 2. The notable fragile signal intensity close to the parallel edge of the nanocluster sample might be owing to manganese binding induced non-spherical distribution of GaN (Fig. 6, *a*) and Mn@AlGaN (Fig. 6, *b*) heteroclusters. Figure 6, *c* exhibited the same tendency of shielding; however, a considerable deviation exists from doping atoms of manganese as electron acceptors on the surface of Mn@InGaN heterocluster.

The observed increase in the chemical shift anisotropy spans for nanocages of Mn@GaN/Mn@GaN-H (Fig. 6, *a*) and Mn@InGaN/Mn@InGaN-H (Fig. 6, *c*) is near N₁₀ and N₁₄, and for Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H is close to N₁₀, N₁₄, and N₁₇ (Fig. 6, *b*).

TABLE 2. Data of NMR shielding tensors (ppm) for selected atoms of Si-AlGa_nN, Si-AlGa_n-H, Ge-AlGa_n, Ge-AlGa_n-H, Pd-AlGa_n, Pd-AlGa_n-H, Pt-AlGa_n, Pt-AlGa_n-H heteroclusters.

Mn@Ga _n N			Mn@Ga _n N-H			Mn@AlGa _n N		
Atom	σ_{iso}	σ_{aniso}	Atom	σ_{iso}	σ_{aniso}	Atom	σ_{iso}	σ_{aniso}
Ga ₁	10.6772	8.1116	Ga ₁	7.8121	31.2686	Ga ₁	10.4656	8.1593
N ₂	127.8331	150.7727	N ₂	11.3237	302.2757	N ₂	146.5709	121.3465
Ga ₃	8.8962	7.1266	Ga ₃	0.0389	103.9122	Al ₃	7.3554	7.0508
N ₄	59.2200	255.8445	N ₄	518.4328	1015.7500	N ₄	89.0872	176.7298
Mn ₅	1103.1944	682.7562	Mn ₅	61898.6207	83180.6883	Mn ₅	860.1968	607.8757
Ga ₆	8.9005	7.1468	Ga ₆	2.0906	109.3062	Ga ₆	8.7556	6.9697
N ₇	128.1480	149.7778	N ₇	45.0158	440.5489	N ₇	146.5804	115.6052
Ga ₈	10.6774	8.0754	Ga ₈	5.6210	31.7011	Al ₈	9.1447	9.2445
N ₉	41.8262	220.7655	N ₉	445.6927	929.9371	N ₉	97.5588	202.5538
N ₁₀	1008.9373	1461.3802	N ₁₀	3715.8543	8298.3128	N ₁₀	1048.8518	1558.0300
Ga ₁₁	4.0487	15.5383	Ga ₁₁	0.2483	102.0391	Ga ₁₁	3.0958	15.6767
N ₁₂	120.7217	362.2518	N ₁₂	367.1035	1288.8994	N ₁₂	94.3074	348.4218
Ga ₁₃	2.2765	25.1952	Ga ₁₃	35.1872	123.5145	Al ₁₃	4.1183	27.4952
N ₁₄	1007.7725	1458.0491	N ₁₄	1857.1102	7832.5114	N ₁₄	1063.7258	1561.8895
Ga ₁₅	4.0563	15.5221	Ga ₁₅	11.5119	73.3284	Ga ₁₅	3.0675	15.6962
N ₁₆	120.6766	305.8095	N ₁₆	655.7327	1345.8956	N ₁₆	119.1640	317.7316
N ₁₇	180.8583	320.6671	N ₁₇	1055.9230	1712.1127	N ₁₇	171.0876	325.8904
—	—	—	H ₁₈	40.6176	502.4079	—	—	—

Continuation TABLE 2.

Mn@AlGaIn-H			Mn@InGaIn			Mn@InGaIn-H		
Atom	σ_{iso}	σ_{aniso}	Atom	σ_{iso}	σ_{aniso}	Atom	σ_{iso}	σ_{aniso}
Ga ₁	9.4127	57.4573	Ga ₁	9.8561	9.0718	Ga ₁	1.6742	42.3400
N ₂	523.2930	1969.3799	N ₂	141.2874	139.242	N ₂	43.0241	535.2459
Al ₃	3.9293	125.8000	In ₃	10.6228	6.0792	In ₃	16.1328	137.0235
N ₄	1362.4308	2433.1374	N ₄	70.7476	185.3866	N ₄	1588.0044	3484.4781
Mn ₅	44890.8709	68750.2634	Mn ₅	1100.8028	655.478	Mn ₅	75829.2468	87460.2786
Ga ₆	14.4225	140.9499	Ga ₆	8.0587	6.4922	Ga ₆	12.6556	135.7235
N ₇	367.1748	1905.4354	N ₇	138.2746	141.262	N ₇	190.1028	374.0311
Al ₈	1.3642	33.6753	In ₈	11.5107	8.9599	In ₈	3.9630	42.2998
N ₉	1645.6588	2817.2566	N ₉	76.7525	215.6169	N ₉	105.9158	687.9281
N ₁₀	2093.5030	9430.3119	N ₁₀	1078.6734	1612.3978	N ₁₀	6052.6589	10061.7128
Ga ₁₁	33.2386	113.4686	Ga ₁₁	2.4981	16.2989	Ga ₁₁	52.0566	69.7265
N ₁₂	610.2133	1774.9398	N ₁₂	101.3662	375.9026	N ₁₂	883.0356	2354.1239
Al ₁₃	10.8519	248.5418	In ₁₃	0.6973	25.46	In ₁₃	17.9037	85.9004
N ₁₄	3210.8323	7998.7947	N ₁₄	1134.3858	1669.9935	N ₁₄	11759.9230	18294.7406
Ga ₁₅	26.8216	118.0277	Ga ₁₅	1.9593	16.6879	Ga ₁₅	87.7874	114.0007
N ₁₆	336.4981	1962.7560	N ₁₆	129.6965	346.1977	N ₁₆	123.9797	695.5940
N ₁₇	498.3192	5128.1686	N ₁₇	189.0956	365.8149	N ₁₇	216.7121	726.1410
H ₁₈	26.2759	347.0249	—	—	—	H ₁₈	91.2315	651.1319

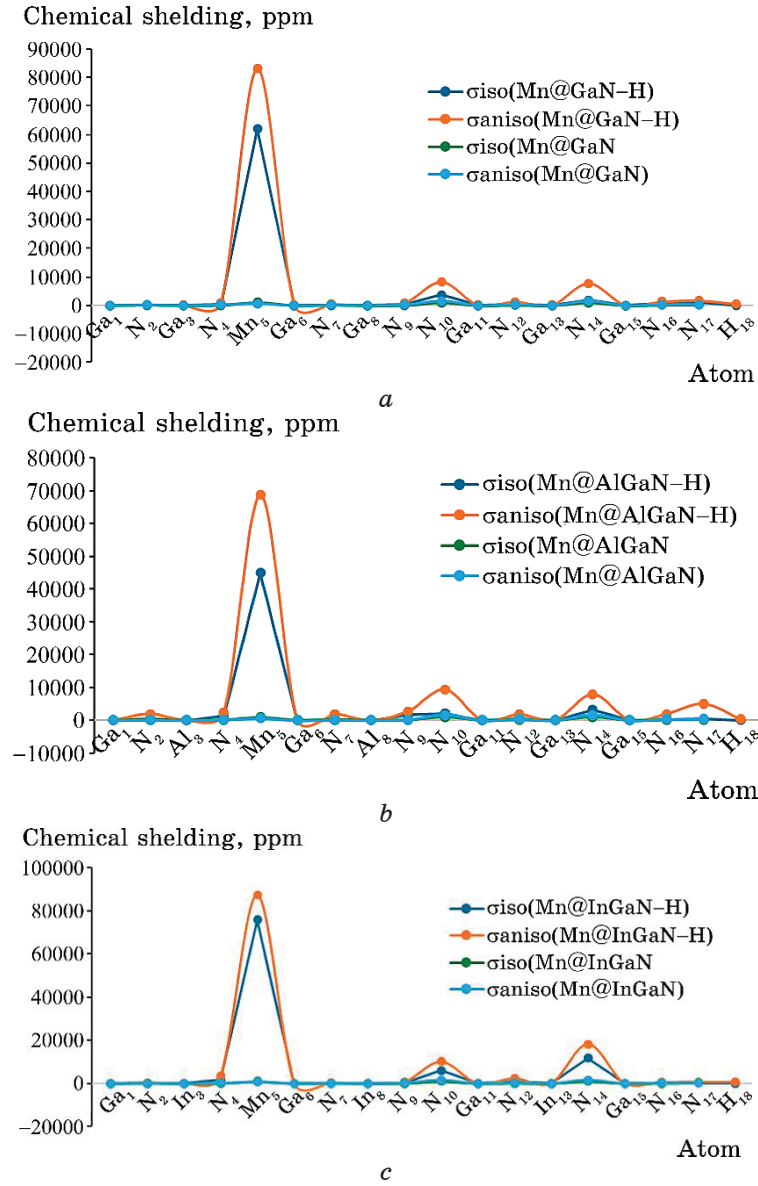


Fig. 6. The NMR spectra for heteroclusters of (a) Mn@GaN/Mn@GaN-H, (b) Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H, and (c) Mn@InGaN/Mn@InGaN-H.

The yield of electromagnetic shifting can be directed by the mentioned active nitrogen atoms extracted from hybrid nanomaterials. Therefore, it can be observed that doped heteroclusters of Mn@GaN, Mn@AlGaN, or Mn@InGaN might ameliorate the capa-

bility of GaN-based nanocomposites in solar cells for energy storage.

3.3. Insight of Infrared Spectroscopy and Thermochemistry

The infrared spectroscopy (IR) has been performed for nanocomposites of Mn@GaN/Mn@GaN-H (Fig. 7, *a*, *a'*), Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H

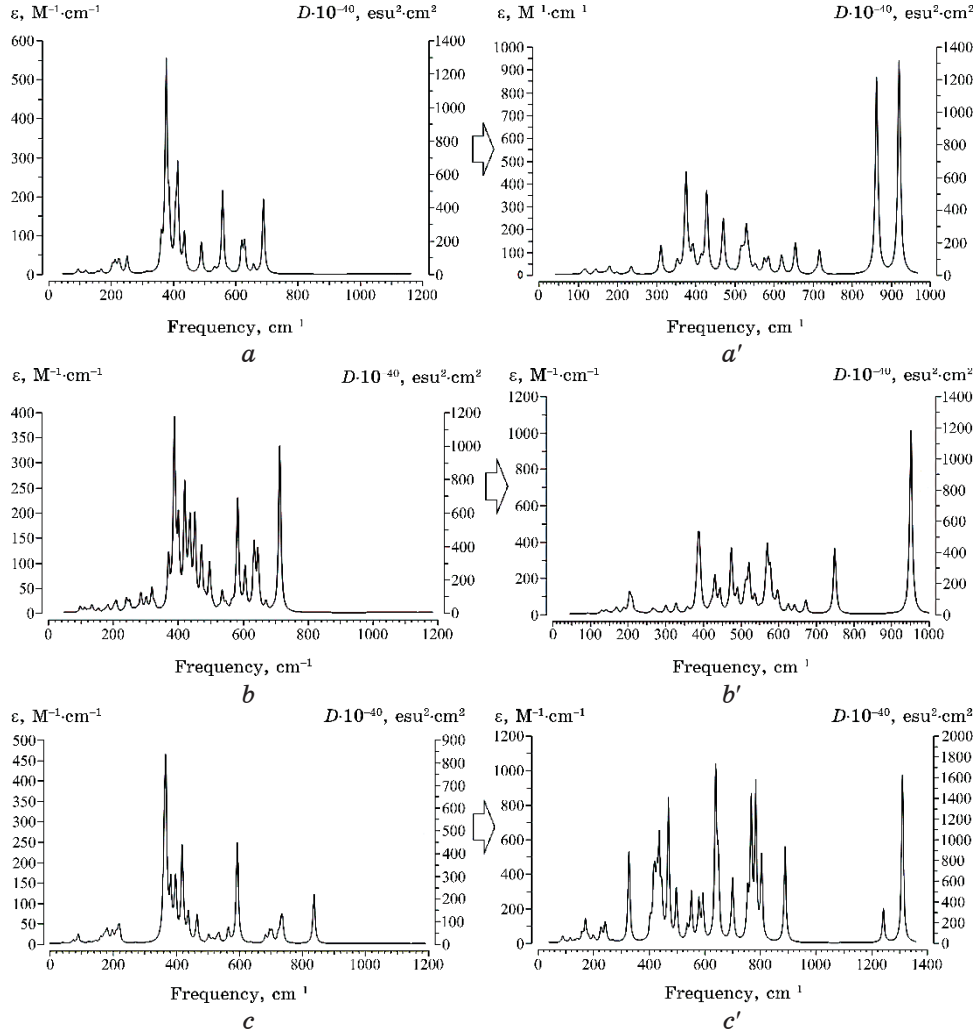


Fig. 7. The frequency (cm^{-1}) changes through the IR spectra for hetero-clusters of (a) Mn@GaN/Mn@GaN-H, (b) Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H, and (c) Mn@InGaN/Mn@InGaN-H.

(Fig. 7, *b*, *b'*), and Mn@InGaN/Mn@InGaN-H (Fig. 7, *c*, *c'*) through hydrogen adsorption.

The frequency value through the IR curves between 200–1000 cm^{-1} for Mn@GaN with one sharp peak around 414.78 cm^{-1} (Fig. 7, *a*) has been shifted to two pointed peaks around 863.78 and 921.24 cm^{-1} of Mn@GaN-H (Fig. 7, *a'*). However, Figure 7, *b* shows two sharp peaks around 389.02 and 713.88 cm^{-1} for Mn@AlGaN that have been shifted to one sharp peak around 952.45 cm^{-1} for Mn@AlGaN-H (Fig. 7, *b'*). Furthermore, Figure 7, *c* indicates one sharp peak around 366.88 cm^{-1} for Mn@InGaN that have been shifted to several sharp peaks around 640.30, 767.66, 783.92, and 1311.73 cm^{-1} for Mn@InGaN-H (Fig. 7, *c'*).

Energy storage with heteroclusters has described that the frame of the overcoming cluster is related to Mn@GaN-H, Mn@AlGaN-H, and Mn@InGaN-H in the high amounts of frequency. This property makes these hybrid nanomaterials potentially advantageous for certain high-frequency applications requiring solar cells for energy storage. The advantages of manganese over GaN, AlGaN, or InGaN include its higher electron and hole mobility, allowing manganese doping devices to operate at higher frequencies than non-doping devices.

Table 3 through the thermodynamic specifications concluded that heteroclusters of Mn@GaN, Mn@GaN-H, Mn@AlGaN, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN, and Mn@InGaN-H might be more efficient structure for energy storage in the solar cells.

Thermodynamic parameters of heteroclusters of Mn@GaN/Mn@GaN-H, Mn@AlGaN/Mn@AlGaN-H, and Mn@InGaN/Mn@InGaN-H have been assigned (Table 3). The changes of Gibbs free energy versus for all nanocomposites could detect the maximum efficiency of Mn@AlGaN-H > Mn@GaN-H > Mn@InGaN-H for energy storage in the solar cells through ΔG_f^0 (Fig. 8).

The adsorption efficiency of Mn@GaN-H, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN-H based on dipole moment has been evaluated by the ΔG_f^0 . The solar cells formed by Mn@GaN, Mn@AlGaN, Mn@InGaN feature a hierarchical structure with the electron donor/acceptor layer sandwiched by anode and cathode, which raises the importance of controlling the molecular crystal orientation, domain size, and vertical distribution to facilitate the charge collection at electrodes. In this paper, we have demonstrated that the nanocomposite semiconductor of gallium nitride-based structure can lead to a significant absorption enhancement in a broad spectral range of incident light in the presence of aluminium, indium and manganese. A comparison between solar cells containing 3d transition metal of Mn-doped GaN, AlGaN, InGaN shows that a solar cell containing these elements shows a more enhanced cell performance than the cells containing

TABLE 3. The thermodynamic characters of Mn@GaN, Mn@GaN-H, Mn@AlGaN, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN, Mn@InGaN-H nanoclusters using CAM-B3LYP-D3/6-311+G(*d,p*) calculation.

Compound	Dipole moment, Debye	$\Delta E_{\text{ads}}^0 \cdot 10^{-3}$, kcal/mole	$\Delta H_{\text{ads}}^0 \cdot 10^{-3}$, kcal/mole	$\Delta G_{\text{ads}}^0 \cdot 10^{-3}$, kcal/mole	$E_{\text{H-binding}}^0$, kcal/mole
Mn@GaN	4.8247	-383.439	-383.439	-383.483	—
Mn@GaN-H	7.3741	-383.596	-383.595	-383.636	-157
Mn@AlGaN	4.7914	-383.095	-383.094	-383.136	—
Mn@AlGaN-H	7.3741	-383.596	-383.595	-383.636	-501
Mn@InGaN	7.3629	-383.035	-383.035	-383.082	—
Mn@InGaN-H	4.3037	-383.472	-383.472	-383.513	-437

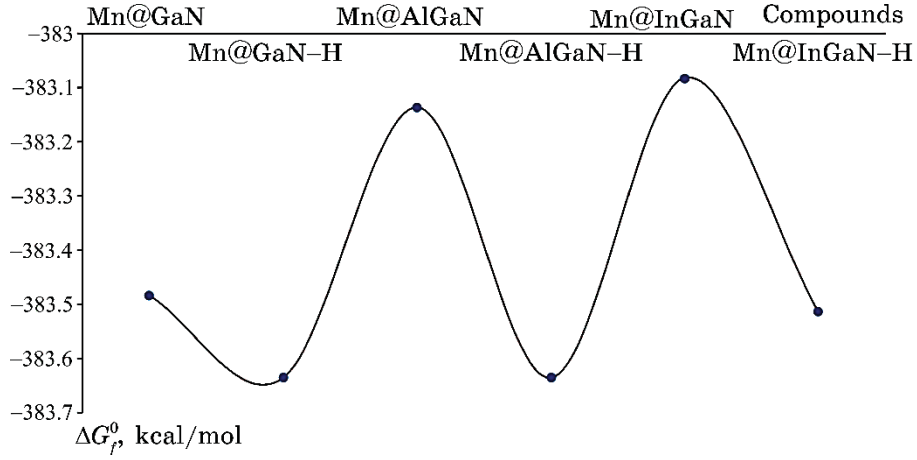


Fig. 8. Gibbs free energy, ΔG_f^0 , for heteroclusters of Mn@GaN, Mn@GaN-H, Mn@AlGaN, Mn@AlGaN-H, Mn@InGaN, Mn@InGaN-H.

only the bare gallium nitride-based structure. This efficient doping strategy not only bridges the gaps of heteroatom doped GaN-based semiconductor materials, but also can provide deep insights into controlling the electrical and optical properties of these doping hybrid nanoclusters.

4. CONCLUSION

In summary, hydrogen grabbing on the heteroclusters of Mn-doped GaN, AlGaN, and InGaN as solar cells was investigated by first-principles calculations. We have provided gallium nitride-based semiconductors, which are doped with manganese. The geometrical

parameters of doping manganese on the surface of GaN, AlGa_N, InGa_N through the absorption status and current charge density of the solar cells were studied. Thermodynamic parameters have constructed a detailed molecular model for atom–atom interactions and a distribution of point charges, which can be utilized to reproduce the polarity of the solid material and the adsorbing molecules. Energy storage with heteroclusters has described that the frame of the overcoming cluster is related to Mn@GaN, Mn@AlGa_N or Mn@InGa_N in the high amounts of frequency. This property makes Mn@GaN, Mn@AlGa_N or Mn@InGa_N potentially advantageous for certain high-frequency applications requiring solar cells for energy storage due to hydrogen adsorption by formation of Mn@GaN–H, Mn@AlGa_N–H or Mn@InGa_N–H. The advantages of manganese over GaN, AlGa_N, or InGa_N include its higher electron and hole mobility, allowing manganese doping devices to operate at higher frequencies than non-doping devices. Thus, it should be explored its unique properties, such as its ability to increase energy storage which could lead to advancements solar cells.

ACKNOWLEDGEMENTS

In successfully completing this paper and its research, the authors is grateful to Kastamonu University.

REFERENCES

1. M. L. Nakarmi, N. Nepal, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, Iss. 9: 091903 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3094754>
2. K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, Iss. 25: 5264 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1765208>
3. J. P. Zhang, X. Hu, Y. Bilenko, J. Deng, A. Lunev, M. S. Shur, R. Gaska, M. Shatalov, J. W. Yang, and M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, Iss. 23: 5532 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1831557>
4. Z. G. Shao, D. J. Chen, H. Lu, R. Zhang, D. P. Cao, W. J. Luo, Y. D. Zheng, L. Li and Z. H. Li, *IEEE Electron Device Lett.*, **35**, Iss. 25: 372 (2014); <https://doi.org/10.1109/LED.2013.2296658>
5. T. Kinoshita, T. Obata, H. Yanagi, and S.-I. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, Iss. 25: 012105 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4773594>
6. S. Liu, C. Ye, X. Cai, S. Li, W. Lin, and J. Kang, *Appl. Phys. A*, **122**, Iss. 5: 527 (2016); <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0073-0>
7. John Simon, Vladimir Protasenko, Chuanxin Lian, Huili Xing, and Debdeep Jena, *Science*, **327**, Iss. 5961: 60 (2010); <https://doi.org/10.1126/science.1183226>
8. T. M. Al tahtamouni, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *AIP Adv*, **4**, Iss. 4: 047122 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4871996>
9. J.-K. Sheu, P.-C. Chen, C.-L. Shin, M.-L. Lee, P.-H. Liao, and W.-C. Lai,

- Solar Energy Materials and Solar Cells*, **157**, Iss. 6: 727 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.047>
10. J.-K. Sheu, F.-W. Huang, C.-H. Lee, M.-L. Lee, Y.-H. Yeh, P.-C. Chen, and W.-C. Lai, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, Iss. 6: 063906 (2013);
<https://doi.org/10.1063/1.4818340>
 11. A. Martí, C. Tablero, E. Antolín, A. Luque, R. P. Campion, and S. V. Novikov, and C. T. Foxon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, Iss. 5: 641(2009); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.12.031>
 12. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, W. K. Metzger, and S. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **94**, Iss. 10: 6477 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1618353>
 13. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, Iss. 25: 4741 (2002);
<https://doi.org/10.1063/1.1489481>
 14. R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, Iss. 9: 1089 (1997); <https://doi.org/10.1063/1.118493>
 15. D.-H. Lien, Y.-H. Hsiao, S.-G. Yang, M.-L. Tsai, T.-C. Wei, S.-C. Lee, and J.-H. He, *Nano Energy*, **11**: 104 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.013>
 16. Y. Kuwahara, T. Fujii, Y. Fujiyama, T. Sugiyama, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, and H. Amano, *Appl. Phys. Express*, **3**, Iss. 11: 111001 (2010); <https://doi.org/10.1143/APEX.3.111001>
 17. N. G. Young, R. M. Farrell, Y. L. Hu, Y. Terao, M. Iza, S. Keller, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, Iss. 17: 173903 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4826483>
 18. C. J. Neufeld, S. C. Cruz, R. M. Farrell, M. Iza, J. R. Lang, S. Keller, S. Nakamura, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, Iss. 24: 243507 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3595487>
 19. H. Shen and B. Maes, *Opt. Express*, **19**, Suppl. 6: A1202 (2011);
<https://doi.org/10.1364/OE.19.0A1202>
 20. K. X. Wang, Z. Yu, V. Liu, Y. Cui, and S. Fan, *Nano Lett.*, **12**, Iss. 3: 1616 (2012); <https://doi.org/10.1021/nl204550q>
 21. X. Meng, E. Drouard, G. Gomard, R. Peretti, A. Fave, and C. Seassal, *Opt. Express*, **20**, Iss. S5: A560 (2012); <https://doi.org/10.1364/OE.20.00A560>
 22. A. Abass, K. Q. Le, A. Alu, M. Burgelman, and B. Maes, *Phys. Rev. B*, **85**, Iss. 11: 115449 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115449>
 23. R. Chriki, A. Yanai, J. Shappir, and U. Levy, *Opt. Express*, **21**, Iss. 103: A382 (2013); <https://doi.org/10.1364/OE.21.00A382>
 24. W.-C. Hsu, J. K. Tong, M. S. Branham, Y. Huang, S. Yerci, S. V. Boriskina, and G. Chen, *Opt. Commun.*, **377**: 52 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2016.04.055>
 25. O. Isabella, R. Vismara, A. Ingenito, N. Rezaei, and M. Zeman, *Opt. Express*, **24**, Iss. 6: A708 (2016); <https://doi.org/10.1364/OE.24.00A708>
 26. J. Lin, Y. Yu, Z. Xu, F. Gao, Z. Zhang, F. Zeng, W. Wang, and G. Li, *J. Power Sources*, **450**: 227578 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227578>
 27. U. K. Kumawat, K. Kumar, P. Bhardwaj, and A. Dhawan, *Energy Science and Engineering*, **7**, Iss. 6: 2469 (2019); <https://doi.org/10.1002/ese3.436>
 28. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **50**, Iss. 24: 17953 (1994);

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
29. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, Iss. 24: 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
 30. P. Ziesche, S. Kurth, and J. P. Perdew, *Comput. Mater. Sci.*, **11**: 122 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(97\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00206-1)
 31. M. Arrigoni and G. K. H. Madsen, *Comput. Mater. Sci.*, **156**: 354 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.10.005>
 32. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, Iss. 3B: B864 (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
 33. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, Iss. 4A: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
 34. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, Iss. 7: 5648 (1993); <https://doi.org/10.1063/1.464913>
 35. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, Iss. 2: 785 (1988); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
 36. K. Kim and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.*, **98**, Iss. 40: 10089 (1994); <https://doi.org/10.1021/j100091a024>
 37. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **98**, Iss. 45: 11623 (1994); <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
 38. F. Mollaamin and M. Monajjemi, *J. Clust. Sci.*, **34**, Iss. 6: 2901 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10876-023-02436-5>
 39. F. Mollaamin and M. Monajjemi, *Int. J. Quantum Chem.*, **124**, Iss. 2: e27348 (2024); <https://doi.org/10.1002/qua.27348>
 40. F. Mollaamin and M. Monajjemi, *Molecular Simulation*, **49**, Iss. 4: 365 (2023); <https://doi.org/10.1080/08927022.2022.2159996>
 41. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, Iss. 8: 1200 (1980); <https://doi.org/10.1139/p80-159>
 42. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01* (Wallingford, CT: Gaussian, Inc.: 2016).
 43. R. Dennington, T. A. Keith, and J. M. Millam, *GaussView, Version 6.06.16* (Shawnee Mission, KS: Semichem Inc.: 2016).
 44. Z. Xu, C. Qin, Y. Yu, G. Jiang, and L. Zhao, *AIP Advances*, **14**, Iss. 8: 055114 (2024); <https://doi.org/10.1063/5.0208082>
 45. A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **92**, Iss. 9: 5397 (1990); <https://doi.org/10.1063/1.458517>
 46. S. N. Steinmann, Y. Mob, and C. Corminboeuf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,

- 13, Iss. 46: 20584 (2011); <https://doi.org/10.1039/C1CP21055F>
47. L. Tian and C. Fei-Wu, *Acta Phys. Chim. Sin.*, **27**, Iss. 12: 2786 (2011); <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20112786>
48. A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, and H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **31**, Iss. 2: 187 (1992); <https://doi.org/10.1002/anie.199201871>
49. U. Sohail, F. Ullah, N. H. Binti Zainal Arfan, M. H. S. Abdul Hamid, T. Mahmood, N. S. Sheikh, and K. Ayub, *Molecules*, **28**, Iss. 10: 4060 (2023); <https://doi.org/10.3390/molecules28104060>

PACS numbers: 61.72.Dd, 68.37.Hk, 68.43.-h, 78.30.Hv, 81.05.Rm, 82.30.Vy, 82.75.Fq

Preparation and Characterization of the MCM-41 Nanocatalyst

Jasim Alebrahim, Mohammad Nour Alkhoder, and Reem Tulaimat

*Department of Chemistry,
Albaath University,
Homs, Syria*

In this research scope, the mesoporous nanocatalyst MCM-41 is synthesized using a direct hydrothermal approach. The process initiated with the utilization of sodium metasilicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) as the source of silica and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) playing a pivotal role as a surfactant and template. The hydrothermal reactor is employed, maintaining a temperature of 120°C for the synthesis. The prepared catalysts are characterized through a comprehensive analysis involving Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and x-ray diffraction. The outcomes of this endeavour yield catalyst particles at the nanoscale, with the majority of them exhibiting dimensions of less than 100 nanometres. Scanning electron microscopy images provide visual evidence of the formation of a uniform and homogeneous mesoporous material. Furthermore, XRD results conclusively verify the attainment of nanoscale dimensions. This achievement is quantitatively determined through the Scherrer equation—a well-established method for estimating crystallite size based on XRD data. This research underscores the successful preparation of MCM-41 nanocatalysts with exceptional mesoporous properties, making them potentially valuable for various applications.

У рамках цього дослідження мезопористий нанокаталізатор MCM-41 був синтезований за допомогою прямого гідротермального підходу. Процес розпочинався з використанням метасилікату Натрію ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) як джерела кремнезему, а бромід цетилтриметиламонію (СТАВ) відіграв ключову роль як поверхнево-активна речовина та шаблон. Для синтезу використовували гідротермальний реактор, який підтримував температуру у 120°C . Приготовані каталізатори були охарактеризовані шляхом комплексної аналізи, що включає інфрачервону спектроскопію з перетворенням Фур'є, сканувальну електронну мікроскопію та рентгенівську дифракцію. Результати цієї спроби дали нанорозмірні частинки каталізатора, причому більшість із них мали розміри менше 100 нм. Зображення сканувальної електронної мікроскопії надали візуальні докази утворення рівномірного й однорідного мезопо-

ристого матеріалу. Крім того, результати рентгенівської дифракції остаточно підтвердили досягнення нанорозмірів, що було кількісно визначено за допомогою рівняння Шеррера — добре встановленої методи оцінки розміру кристалітів на основі даних рентгенівської дифракції. Це дослідження підкреслює успішне приготування нанокаталізаторів MCM-41 з винятковими мезопористими властивостями, що робить їх потенційно цінними для різних застосувань.

Key words: adsorption, zeolites, mesoporous silica, MCM-41, catalysis.

Ключові слова: адсорбція, цеоліти, мезопористий кремнезем, MCM-41, каталіза.

(Received 19 October, 2023; in revised form, 29 October, 2023)

1. INTRODUCTION

Environmental and economic considerations have garnered increasing interest in restructuring industrial processes in recent years. The aim is to minimize the use of harmful materials and reduce waste. Within this context, heterogeneous catalysis can significantly develop eco-friendly processes in petroleum chemistry and chemical production. Heterogeneous catalysis is distinguished by its ability to separate easily the catalyst from the reactants and its potential for reuse multiple times. Porous materials have been extensively studied and applied in practical applications as catalysts or supports [1]. Porous materials, according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), are categorized into three main groups [2]:

1. microporous materials with pore diameters less than 2 nm;
2. mesoporous materials with pore diameters ranging from 2 to 50 nm;
3. macroporous materials with pore diameters larger than 50 nm.

Zeolite, a compound of aluminium silicates, is known for its crystalline structure. It is a type of microporous material that has been extensively studied. Zeolite crystals comprise interconnected three-dimensional frameworks formed by tetrahedral units $[\text{AlO}_4]^{-5}$ and $[\text{SiO}_4]^{-4}$, creating various crystal structures. All of these fall under the chemical category of zeolites [3]. Despite their valuable properties, such as high adsorption capacity and large specific surface area, zeolites have significant application limitations. They cannot effectively accommodate large molecules due to the limited pore sizes, typically ranging from 0.5 to 1.2 nm.

Research has thus been directed towards synthesizing materials structurally similar to zeolites but possessing mesopores with diameters larger than 2 nm. This is crucial to enable the accommodation of larger molecules and expand the potential applications of these

materials [4].

Silicate materials, primarily composed of silicon dioxide (SiO_2), are known for their essential advantages, such as high thermal and chemical stability. These materials do not swell in solvents, making them highly desirable. They find numerous applications in heterogeneous catalysis, adsorption, separation, sensing devices, and removing organic pollutants [2].

Manufacturing porous materials derived from silica has gained significant importance since 1990 after researchers at Mobil Corporation discovered Molecular Sieves of the MMS type. The MCM symbol, 'Mobil Composition of Matter' represents these materials. Several forms of these materials have been synthesized, such as MCM-50 with a layered structure, MCM-48 with a cubic structure, and MCM-41 with a hexagonal shape. All of these materials are essentially composed of (SiO_2) polymeric units [5].

It is worth mentioning that these prepared materials are generally non-crystalline in their overall structure. However, specific order within narrow regions imparts a degree of regularity and organization to them. This results in very sharp peaks in the low-angle X-ray diffraction pattern (less than 10°). The absence of peaks above 10° indicates that the atomic arrangement within the pore walls is in a random and disordered state [6].

MCM-41 has become the most commonly used material due to its flexible synthesis conditions and high specific surface area ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$). Additionally, its relatively large pore diameter (2–10 nm) this allows it to absorb a variety of hydrocarbons. It comprises an array of regularly structured hexagonal channels with adjustable sizes, making it versatile for catalysis, adsorption, separation, environmental pollutant removal, and electronic and optical devices [7]. Notably, MCM-41 has been employed as an adsorbent to remove phenol and chlorophenol from wastewater [8].

Nanocatalysts play a crucial role in various chemical applications due to their unique combination of homogeneous and heterogeneous catalysis properties. They offer the advantage of easy separation from the reaction product and possess a high specific surface area. This has led to significant research interest, resulting in various nanostructures, such as nanoclusters, nanospheres, and nanosheets [9, 10]. Therefore, this research paper aimed to synthesize MCM-41 nanocatalysts with nanoscale dimensions.

2. EXPERIMENTS

2.1. Materials

Sodium metasilicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), with a purity of 97% produced

by BDH, was used as the source of silica. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ($C_{19}H_{42}BrN$) with a purity of 99%, also from BDH, served as the template. Sulfuric acid (H_2SO_4) was used as a pH-modifying additive with a purity of 97% produced by BDH. Additionally, deionized water was employed as the solvent.

2.2. Preparation of Catalysts

The preparation process of the MCM-41 catalyst involves depositing silica around the micelles formed by the surface-active agent. A solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in deionized water with a concentration of 10% by weight was prepared.

2.5 grams of sodium metasilicate ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) were dissolved in diluted water, and the resulting solution was slowly added to the CTAB solution with vigorous stirring over 2 hours. The pH was adjusted to a value of 11 by adding a 1N sulfuric acid solution. For a further two hours, the mixture was constantly mixed. The resulting solution was transferred to a stainless-steel autoclave lined with Teflon, and it was then heated to $120^\circ C$ and maintained at this temperature for 48 hours under autogenous hydrothermal pressure.

The formed precipitate, primarily consisting of the silica source along with the surface-active agent, was separated, washed with deionized water, and dried at $80^\circ C$ for 24 hours.

Finally, the organic template was removed by calcination in a thermal furnace. The temperature was raised at a rate of $2^\circ C$ per minute from room temperature to $550^\circ C$, and this temperature was maintained for 6 hours.

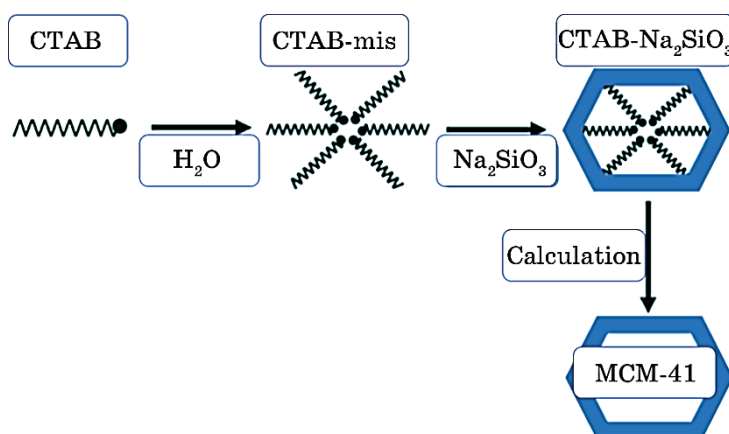


Fig. 1. Diagram for the preparation of MCM-41 catalysts.

3. RESULTS AND DISCUSSION:

3.1. FT-IR

Infrared spectra were recorded using an (FT-IR-4100 type A) instrument from Jasco in the range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ employing the potassium bromide (KBr) pellet method, commonly used for solid sample analysis. Several milligrams of the MCM-41 catalyst powder were mixed with an equal amount of dry potassium bromide (KBr) powder. The mixture was then ground and transferred to a manual press to create a fragile disk placed in the instrument for spectral recording.

Figure 2 illustrates the resultant absorption spectra of the MCM-41 catalyst before and after calcination. Thus, a distinct and broad absorption band appears at 3450 cm^{-1} , attributed to the asymmetric stretching of the O-H bond in the silanol Si-OH groups and water molecules (H-O-H). Another band at 1635 cm^{-1} corresponds to the bending vibration of water molecules. The bands at 1081 cm^{-1} and 804 cm^{-1} are related to the symmetric and asymmetric stretching of the Si-O-Si bond, respectively. Finally, the band at 456 cm^{-1} indicates the bending vibration of the Si-O bond [6, 7, 11].

3.2. SEM Analysis

It is a type of electron microscopy that generates detailed images of a sample by scanning its surface with a focused beam of high-energy electrons. These electrons interact with the atoms in the sample, producing various signals containing information about

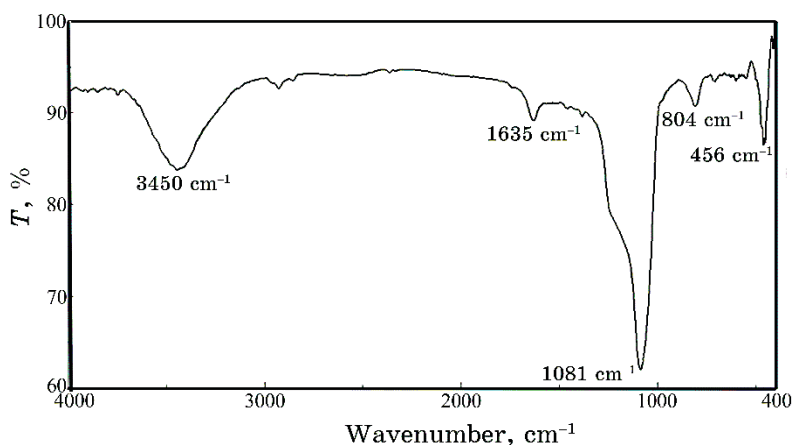


Fig. 2. Infrared spectrum of the calcined MCM-41 catalyst.

surface topography and sample composition. The electron beam is scanned in a point-by-point raster pattern, and the beam's position is correlated with the intensity of the detected signal to create an image.

Figure 3 illustrates scanning electron microscopy (SEM) images of the prepared catalyst. As shown in Figure 4, the SEM image of

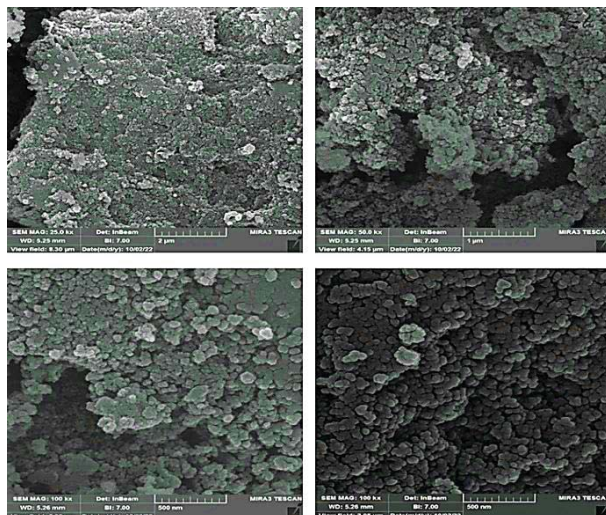


Fig. 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of the MCM-41 material.

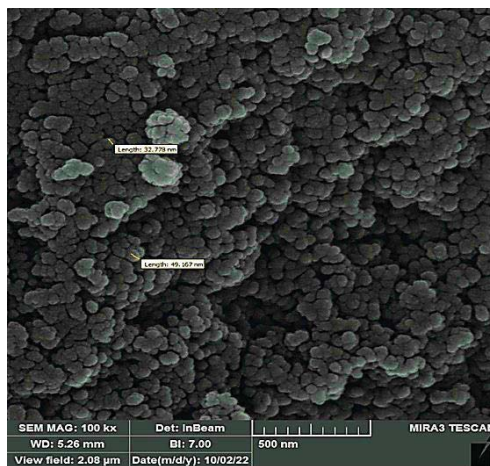


Fig. 4. The scanning electron microscopy (SEM) image of the MCM-41 material with nanoscale dimensions.

the catalyst reveals that most of the particles are relatively small, individual, and have dimensions within the range of approximately 30–50 nm. They exhibit a regular spherical shape, high homogeneity, and distinctiveness among the particles.

3.3. XRD Analysis

Figure 5 show the pattern XRD of the prepared and calcinated MCM-41 sample at 550°C for 6 hours, within the 2θ range of 1–10°, revealing a prominent and robust peak (d_{100}) at $2\theta = 1.1^\circ$ calculations were performed to determine the dimensions of the resulting crystals using Scherrer equation [12].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{FWHM} \cos \theta},$$

where K is a constant with a value of 0.94, λ —x-ray wavelength used in XRD and its value of 0.1540 nm for the copper element, β_{FWHM} —the peak width at half maximum is measured in radians, and (D) represents the crystal dimensions in nanometres, θ —x-ray diffraction angle.

The calculated and measured values in Table confirm the

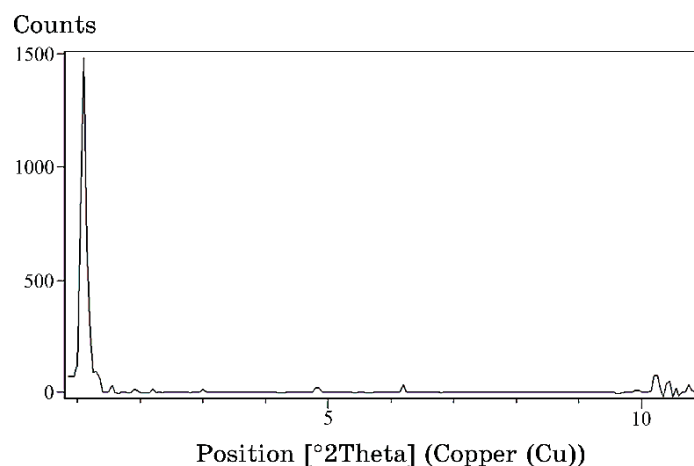


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of calcinated MCM-41 catalyst.

TABLE. Results of XRD data for MCM-41 catalyst.

2θ	θ , rad	$FWHM$	β_{FWHM}	D , nm
1.1	0.009599	0.2131	0.003719	38.9397

achievement of nanoscale dimensions. By examining the values D , we find that the prepared catalyst MCM-41 has nanoscale dimensions, with particle size in the order of 38.9397 nm. This is consistent with the results obtained from the scanning electron microscope. This will enhance its catalytic effectiveness in various chemical and industrial applications.

4. CONCLUSIONS

In this research, nanoscale silica-based MCM-41 catalysts were prepared. The electron microscopy images confirmed the nanoscale structure of the prepared catalyst, with an average particle size ranging from approximately 30–50 nm. X-ray diffraction results indicated the nanoscale dimensions, with a particle size of about 39 nm. These characteristics enhance their catalytic efficiency for various chemical and industrial applications.

REFERENCES

1. A. Taguchi and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77**, Iss. 1: 1 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>
2. B. Zdravkov, J. Čermák, M. Sefara, and J. Janků, *Cent. Eur. J. Chem.*, **5**, Iss. 2: 385 (2007); <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>
3. T. Armbruster and M. E. Gunter, *Rev. Mineral. Geochem.*, **45**, Iss. 1: 1 (2001); <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1>
4. G. Øye, W. R. Glomm, T. Vrelstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker, and J. Sjöblom, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **123**, Iss. 1: 17 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.010>
5. M. B. Bahari, S. N. Bukhari, L. N. Jun, and H. D. Setiabudi, *Mater. Today*, **42**, Iss. 1: 33 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.144>
6. D. S. Lee and T. K. Liu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, Iss. 1: 69 (2002); <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1015165600804>
7. K. Wu, B. Li, C. Ha, and J. Liu, *Appl. Catal. A*, **479**, Iss. 5: 70 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.004>
8. P. A. Mangrulkar, S. P. Kamble, J. Meshram, and S. S. Rayalu, *J. Hazard. Mater.*, **160**, Iss. 2–3: 414 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.013>
9. S. Oliveira, S. P. Forster, and S. Seeger, *J. Nanotechnol.*, **2014**, Iss. 3: 1 (2014); <https://doi.org/10.1155/2014/324089>
10. A. Zuliani, F. Ivars, and R. Luque, *Chem. Cat. Chem.*, **10**, Iss. 9: 1968 (2018); <https://doi.org/10.1002/cctc.201701712>
11. R. K. Rana and B. Viswanathan, *Catal. Lett.*, **52**, Iss. 1: 25 (1998); <https://doi.org/10.1023/A:1019019403375>
12. T. S. Reddy and M. C. S. Kumar, *Ceram. Int.*, **42**, Iss. 10: 12262 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.172>

PACS numbers: 61.48.Gh, 63.22.Rc, 68.37.Ps, 68.65.Pq, 78.30.Na, 78.67.Wj, 81.05.ue

Raman Spectroscopy-Based Studying the Physical Differences of Graphene Layers Prepared by Direct Exfoliation

Laith M. Al Taan¹ and Nawfal Y. Jamil²

¹*College of Science,
Department of Physics,
Mosul, Iraq*

²*Al-Noor University College,
Mosul, Iraq*

This study explores the physical characteristics of graphene layers through the application of Raman spectroscopy and atomic force microscopy. Graphene samples are meticulously prepared by exfoliating natural graphite onto 300-nm SiO₂/Si wafers. The analysis conducted at the Wolfson Nanomaterials and Devices Laboratory at Plymouth University in the UK focuses on examining the positions and intensities of the *G* and 2*D* bands in Raman spectroscopy, as well as scrutinizing atomic force microscope images. The investigation is aimed to assess various physical parameters, including the number of layers, quality, purity, domain size, and full width at half maximum (*FHWM*) of each graphene sample, providing valuable insights into their structural properties. This study suggests that the graphene layers on a SiO₂/Si substrate prepared by direct exfoliating are suited for mechanical and electronic applications.

Досліджено фізичні характеристики графенових шарів за допомогою спектроскопії Раманового розсіяння й атомно-силової мікроскопії. Графенові зразки було ретельно підготовлено шляхом відлущування природнього графіту на пластини SiO₂/Si у 300 нм. Аналізу, проведену у Вольфсоновій лабораторії наноматеріалів і пристроїв Плімутського університету у Великій Британії, було зосереджено на вивченні положення й інтенсивності *G*- й 2*D*-смуг у спектроскопії комбінаційного розсіяння, а також на ретельному вивченні зображень атомно-силової мікроскопії. Дослідження мало на меті оцінити різні фізичні параметри, в тому числі кількість шарів, якість, чистоту, розмір домени та повну ширину на половині максимуму (*FHWM*) кожного графенового зразка, що надає цінну інформацію про їхні структурні властивості. Це дослідження свідчать про те, що графенові шари на підкладинці SiO₂/Si, виготовлені прямим відлущуванням, підходять для механічних і електронних застосувань.

Key words: graphene, graphite, Raman spectroscopy, exfoliation.

Ключові слова: графен, графіт, Раманова спектроскопія, відшарування.

(Received 22 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Graphene, a two-dimensional manifestation of graphite, was first isolated by Novoselov *et al.* at Manchester University [1]. This remarkable material is a single-atom-thick sheet of carbon, crystallized in a honeycomb structure monolayer. Widely recognized as the foundational building block for all sp^2 graphitic materials, it encompasses (0D) fullerenes, (1D) carbon nanotubes, and contributes to the composition of (3D) graphite [2]. These materials have unique electrical, mechanical, and thermal properties that make them promising for a wide range of applications. Due to these properties, graphene is a unique material that has exceptional attributes, which make it a versatile material for various applications. It has thermal conductivity reaching 5000 W/(m·K), which is ten times higher than copper, and surpasses carbon nanotubes (CNTs) and diamond, setting a new standard. Graphene's charge carrier mobility is 200,000 cm²/(V·S), which indicates minimal scattering or resistance when electrons traverse it. Additionally, graphene has a remarkable specific surface area of 2630 m²/g and outstanding mechanical properties, boasting an elastic modulus of 1 TPa and ultimate tensile strength of 130 GPa, making it the strongest material known to date. These features make graphene a promising candidate for advanced applications in nanoelectronics, heat dissipation, sensors, field emission, and transparent conductors. Notably, a single graphene layer achieves 97.7% transparency to incident light and absorbs only 2.3%, making it almost entirely transparent [6, 7].

Graphite is composed of multiple layers of graphene that are linked by two distinct types of bonds. The first bond is a weak Van der Waals attraction between the layers, which is approximately 0.34 nm long. This weak bond allows the layers to be easily separated. The second bond is a covalent bond between the carbon-carbon atoms within each layer, spanning a distance of 0.14 nm. Extensive theoretical and experimental studies have shown that the properties of graphene are largely determined by its geometric structures, as illustrated in Fig. 1.

2. MECHANICAL EXFOLIATION OF GRAPHENE

Exfoliation of graphene refers to the process of separating individ-

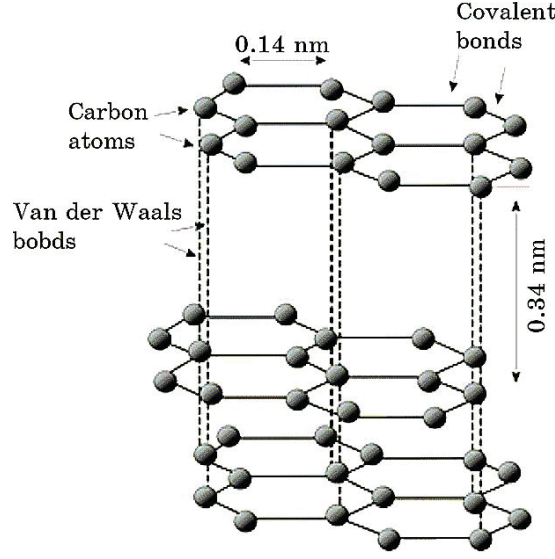


Fig. 1. The geometric structures for graphite [8].

ual layers of graphene from a bulk material. There are several methods for exfoliating graphene, including mechanical exfoliation, chemical exfoliation, and liquid-phase exfoliation [9]. To separate two layers of graphite, the Van der Waals attraction between them needs to be overcome. One way to achieve this is by applying normal force, demonstrated in micromechanical cleavage using Scotch tape. Graphite's inherent self-lubricating ability in the lateral direction can be exploited to apply lateral force and facilitate relative motion between the layers. The force generated through the exfoliation technique serves the dual purpose of fragmenting large graphite particles or graphene layers into smaller ones. This fragmentation effect has a two-fold strategy. On one hand, it can decrease the lateral size of graphene, which may not be desirable for achieving large-area graphene. On the other hand, it aids in exfoliation, as smaller graphite flakes are more easily exfoliated due to the reduced collective Van der Waals interaction force between layers in these smaller flakes.

The total energy (E_T) required to exfoliate graphite in a liquid environment is the sum of Van der Waals forces (E_{vwf}) and the change in surface energies (E_s), as expressed by the following equation [12]:

$$E_T = \Delta E + E_{vwf}, \quad (1)$$

$$E_T = E_{vwf} + E_g + E_s. \quad (2)$$

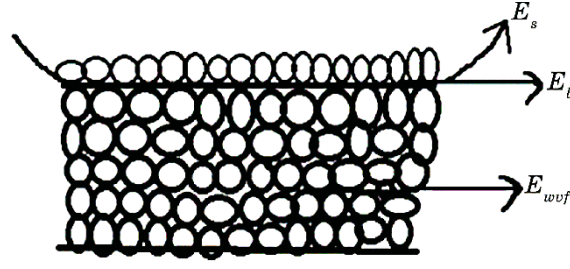


Fig. 2. Attractions in the layers of graphene [12].

In the context of exfoliation, the total energy required (E_T) encompasses the Van der Waals force between graphite layers (E_{vwf}), the changes in surface energies (E), and the surface energy associated with the mixing organic solvent (E_s). The exfoliation process involves overcoming these energies. Typically, graphene layers adhere to each other through a weak Van der Waals attraction, and this attraction is sufficiently robust to facilitate the exfoliation of a single graphene layer from the graphite.

3. RAMAN SPECTROSCOPY TECHNIQUE

There are several methods for discovering graphene layers in a material; one of these is Raman spectroscopy, which is a powerful tool for analysing the vibrational modes of graphene and can be used to determine the number of graphene layers present in a material. This technique is particularly useful for identifying the number of graphene layers samples and determining the size, shape of the graphene layers and their properties. Raman spectrum is a graph of the intensity of scattering of light from the sample as a function of the incident light frequency. The interpretation of Raman results for exfoliated graphene samples is less complicated than the other methods [13].

Two distinct spectral features characterize the Raman spectrum of graphene. The most prominent is the *G*-band, which corresponds to the in-plane vibration of the carbon atoms in the graphene lattice. It lies close to (1580 cm^{-1}). The *G*-band serves as the predominant mode in both graphene and graphite, symbolizing the planar arrangement of sp^2 -bonded carbon that defines graphene. Its utility in determining the thickness of graphene layers is notable. The second feature is the *D*-band ($\cong 2700\text{ cm}^{-1}$), which corresponds to the out-of-plane vibrations caused by defects, such as vacancies or edges of the graphene sheet. The *D*-band, also known as the disorder or defect band, is a subtle feature in graphite and a less noticeable

band in graphene. Its significance lies in its ability to indicate the presence of defects within a material. As per Ref. [14], the intensity of the D -band is directly proportional to the degree of defects present in the sample. In addition, there are two small peaks (G^* and G'). It is well known that the D band originates from disordered carbon atom symmetry. In well-ordered graphene and graphite, the D band is absent.

The $2D$ -band in graphene spectra is sometimes called the G' -band, but it is more commonly referred to as the $2D$ band. Unlike the D -band, the $2D$ -band is the second order and consistently appears as a robust feature in graphene, even in the absence of the D -band. This indicates that the $2D$ band is independent of defects. The $2D$ -band is crucial in determining the thickness of graphene layers, as highlighted in [15]. The position and shape of the $2D$ band offer a straightforward means of determining the number of graphene layers. For example, a shift of the $2D$ band peak position to higher values indicates an increase in the number of graphene layers, that means there are more layers of graphene [16].

In this work, the variations in graphene layers were studied using Raman spectroscopy (RS) and atomic force microscope (AFM). Four graphene samples were prepared by exfoliation of the graphite on the wafer of 300-nm SiO_2/Si . The positions and the intensities of G -band, $2D$ -band and ($G/2D$) ratio of (RS) and (AFM) images were checked to estimate the different layers, quality, purity, domain size, Grüneisen parameters, and $FHWM$ of the graphene sample. The experiments and preparations were conducted in Wolfson Nanomaterials and Devices Laboratory–Plymouth University (UK).

4. EXPERIMENT AND MATERIALS

The basic mechanical way to separate the layers from the bulk graphite surface is called exfoliation. To obtain one, two or a few layers of graphene on the silicon wafer by exfoliation method: scotch tape is pressed onto a surface of the bulk graphite and then pulled off very carefully;

after numerous repetitions, the graphite layer becomes thinner after each pull until there is just a single layer of graphene left (Fig. 4);

four samples of graphene by exfoliating graphite flakes, and were lied on 300 nm SiO_2/Si substrates (L_1 , L_2 , L_3 , and L_4).

The number of graphene layers was identified approximately with an optical microscope. Although the graphene layers could be estimated, the number of graphene layers through the colour and the contrast is caused by the interference between the graphene and the SiO_2 layers [18]. Then the number of graphene layers was exactly

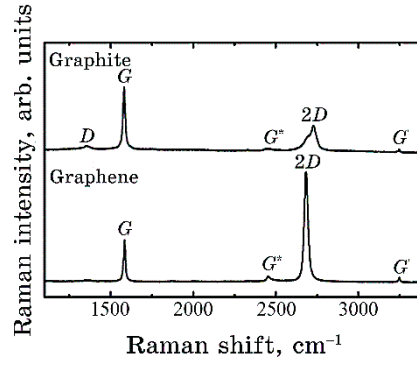


Fig. 3. Raman spectrum of graphene [17].

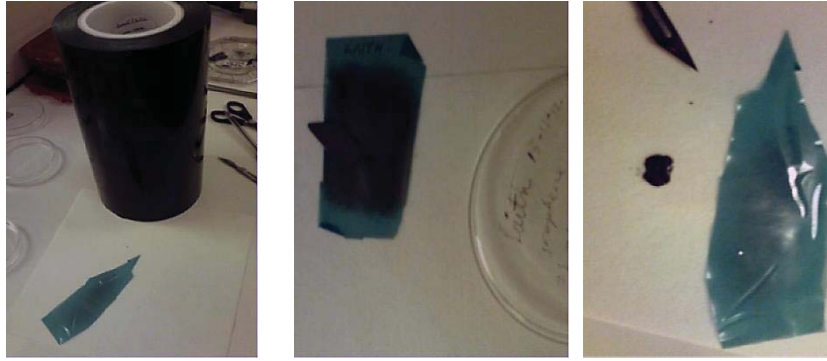


Fig. 4. The scotch-tape-based exfoliation.

identified using an AFM, and the Raman spectrum of the graphene samples was obtained with a micro-Raman spectroscopy system ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $E = 2.33 \text{ eV}$).

5. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 5, *a* (the Raman spectrum of graphene) shows that there are two prominent peaks *G* and *2D*. The *D* band is absent in the Raman spectrum of single-layer graphene. (*b*) An optical microscope image shows the variation of colour due to the thickness variation in a thin graphite flake. The purple area is the SiO_2 substrate, and the variation of the colour originates from the interference between the graphene and the SiO_2 layer. It is observed that the sample consists of monolayer graphene. The first-order *D* peak itself is not visible in pristine graphene because of crystal symmetries [19]. The second-order prominent peak, *2D*, is always allowed because the second

scattering (the $e-h$ process) is also an inelastic scattering from a second phonon, [20, 21].

In Figure 5, there is a small D -peak at the centre of the graphene layers, indicating minimal significant defects.

The G band is a defining spectral feature of graphene, which is found at approximately 1580 cm^{-1} . This characteristic is highly sen-

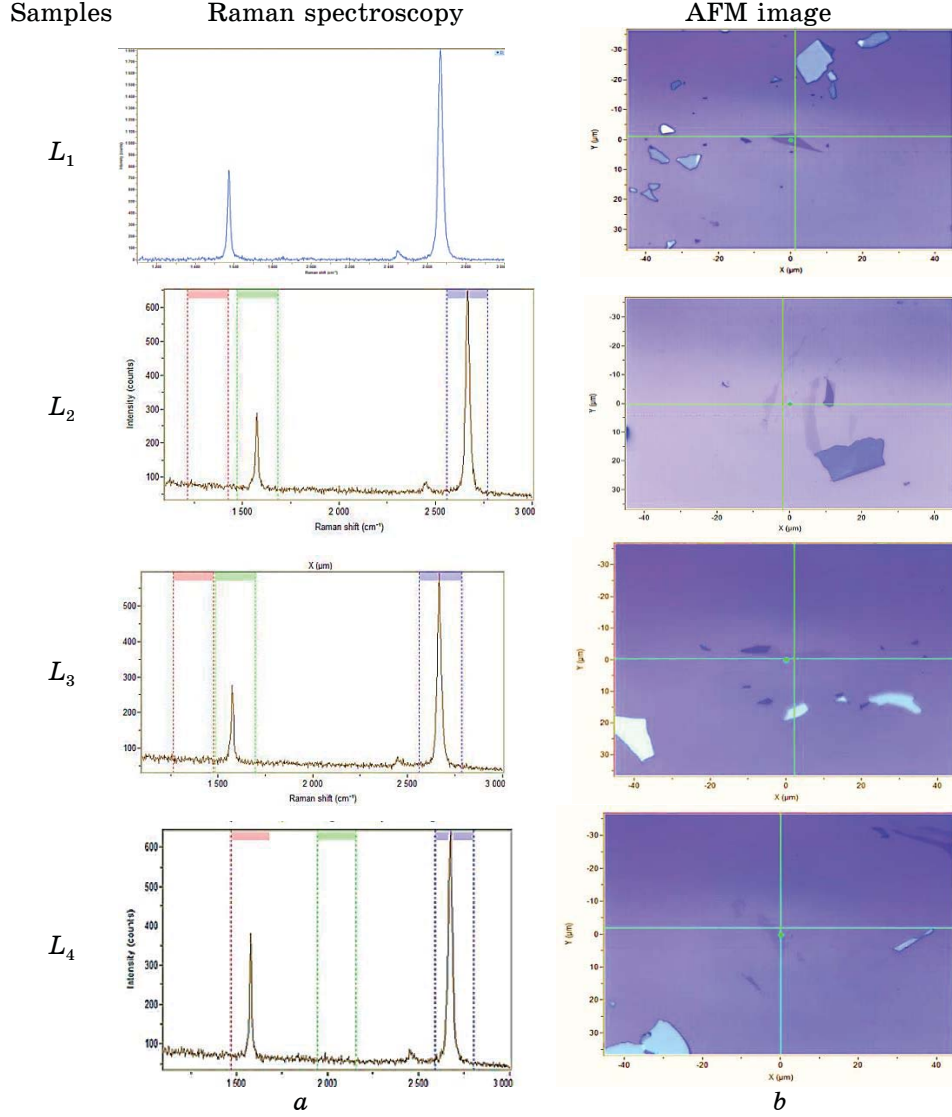


Fig. 5. (a) Raman spectroscopy and (b) optical microscope images for the graphene samples.

sitive to strain effects and provides an indication of the number of layers present in graphene. It is worth noting that the position of the G band shifts towards lower frequencies as the number of layers increases.

The thickness of a graphene layer can be determined using the following equation: $C' = 0.0046 + 0.0925N - 0.00255N^2$, where N is the number of layers (< 10). These results can be applied directly to a 300-nm SiO_2 capping layer, which is also commonly used [22].

Below, Table summarized the physical properties of graphene samples (L_1 , L_2 , L_3 , and L_4) on SiO_2/Si . These parameters calculated from RS and AFM. Here, the strain ratios were taken from Ferrari 2008 for each sample.

TABLE. The physical properties of graphene samples calculated from RS and AFM. Under condition ($\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ and $E_{\text{Laser}} = 2.33 \text{ eV}$).

Samples' parameters	L_1	L_2	L_3	L_4
D -position	1350 cm^{-1}	1350 cm^{-1}	1350 cm^{-1}	1350 cm^{-1}
G -position	1565 cm^{-1}	1580 cm^{-1}	1580 cm^{-1}	1580 cm^{-1}
$2D$ -position	2670 cm^{-1}	2685 cm^{-1}	2700 cm^{-1}	2680 cm^{-1}
$I(D)$ intensity	70	70	70	70
$I(G)$ intensity	770	290	270	390
$I(2D)$ intensity	1800	650	600	650
$2D/G$ ratio	2.32	2.22	2.22	1.51
or $G/2D$ ratio	0.43	0.45	0.45	0.66
D/G ratio	0.1	0.24	0.26	0.18
Layer	mono	mono	mono	Bi-layer
C'	$\cong 0.1$	$\cong 0.095$	$\cong 0.095$	$\cong 0.184$
Quality	Hi	medium	medium	hi
Domain size	18.03 nm	6.88 nm	6.41nm	9.25 nm
C_{lamda}	16.61	16.61	16.61	16.61
$FHWM(G)$	16 cm^{-1}	$\cong 21.3 \text{ cm}^{-1}$	26 cm^{-1}	$\cong 32.8 \text{ cm}^{-1}$
Strain, % (from [23–25])	(G): -0.60% $\Delta\omega = -17.0 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 1.8$ $-0.30\%(2D)$: $\Delta\omega = -22.0 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 2.7$	(G): -0.07% $\Delta\omega = -2.0 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 1.8$ $-0.1\%(2D)$: $\Delta\omega = -7.0 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 2.7$	(G): -0.07% $\Delta\omega = -2.0 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 1.8$ $0.11\%(2D)$: $\Delta\omega = 8.0 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 2.7$	(G): -0.11% $\Delta\omega = -3.0 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 1.8$ $-17\%(2D)$: $\Delta\omega = -12 \text{ cm}^{-1}$ Grüneisen $\Gamma = 2.7$

Table shows that there are three monolayers and one bilayer out of four samples prepared on SiO₂/Si. The domain size and quality of these samples have high quality and are good for electronic applications. Note that the *FWHM* for the peaks were broadened due to disorder.

6. CONCLUSION

The combination of Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) has demonstrated its efficacy as a valuable tool in graphene research for assessing its physical properties. The analysis of the positions, widths, and intensities of the *D*, *G*, and *2D* peaks allows for exploring various attributes such as strain, quality, impurity, thickness, and disorder within the Raman spectrum of graphene, provided optimal conditions are maintained. This tandem approach of Raman spectroscopy and AFM imaging proves instrumental in examining diverse facets of graphene structure and quality, providing an efficient means to ascertain the number of graphene layers. Furthermore, our study suggests that the graphene layers on a SiO₂/Si substrate are well suited for mechanical and electronic applications.

REFERENCES

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, Iss. 5696: 666 (2004); <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. A. K. Geim, *Science*, **324**, No. 5934: 1530 (2009); <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
3. Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau, *Nano Letterers*, **8**, No. 3: 902 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
4. H. S. Dong and S. J. Qi, *Biosurface and Biotribology*, **1**, Iss. 4: 229 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.10.004>
5. Sungjin Park and Rodney S. Ruoff, *Nature Nanotechnology*, **4**: 217 (2009); <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
6. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Angewandte Chemie International Edition*, **48**: 7752 (2009); <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>
7. Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone, *Science*, **321**, Iss. 5887: 385 (2008); <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
8. R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, and T. Booth, *Science*, **320**: Iss. 5881: 1308 (2008); <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
9. Matthew J. Allen, Vincent C. Tung, and Richard B. Kaner, *Chem. Rev.*, **110**: 132 (2010); <https://doi.org/10.1021/cr900070d>
10. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang,

- S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**: 666 (2004); <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
11. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Nat'l Acad. Sci. USA*, **102**, No. 30: 10451 (2005); <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
12. Mehwish Abro, *Modelling the Exfoliation of Graphite for Production of Graphene: MSc. Thesis* (Sweden: Uppsala University, Institutionen för teknikvetenskaper, Department of Engineering Sciences: 2015); <https://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:893757/FULLTEXT02.pdf>
13. Genhua Pan, Bing Li, Mark Heath, David Horsell, M. Lesley Wears, Laith Al Taan, and Shakil Awan, *Carbon*, **65**: 349 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.036>
14. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**: 14095 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
15. Joe Hodkiewicz, *Thermo Fisher Scientific* (Madison, Wisconsin, USA: 2022).
16. Teng Cui, Sankha Mukherjee, Changhong Cao, Parambath M. Sudeep, Jason Tam, Pulickel M. Ajayan, Chandra Veer Singh, Yu Sun, and Tobin Filleter, *Carbon*, **136**: 168 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.074>
17. Duhee Yoon and Hyeonsik Cheong, *Raman Spectroscopy for Characterization of Graphene*. in *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (Ed. Challa S. S. R. Kumar) (Berlin–Heidelberg: Springer: 2012), p. 191–214; <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20620-7>
18. A. Casiraghi, E. Hartchuh, H. Lidorikis, H. Qian, T. Harutyunyan, K. Gokus, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, *Nano Lett.*, **7**, No. 9: 2711 (2007); <https://doi.org/10.1021/nl071168m>
19. F. Tuinstra and L. Koenig, *Chem. Phys.*, **53**: 1126 (1970); <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
20. Rohit Narula and Stephanie Reich, *Phys. Rev. B*, **78**: 165422 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.165422>
21. Pedro Venezuela, Michele Lazzeri, and Francesco Mauri, *Phys. Rev. B*, **84**: 035433 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035433>
22. Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *Nano Lett.*, **7**, No. 9: 2758 (2007); [doi:10.1021/nl071254m](https://doi.org/10.1021/nl071254m)
23. Nicola Ferralis, Roya Maboudian, and Carlo Carraro, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 156801 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.156801>
24. Zhongwu Wang, V. Pischedda, S. K. Saxena, and Peter Lazor, *Solid State Comm.*, **121**, Iss. 5: 275 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00509-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00509-9)
25. Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, Ignatius T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'Ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari, and Jonathan N. Coleman, *Nature Nanotechnology*, **3**, No. 9: 563 (2008); <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>

PACS numbers: 42.25.Bs, 42.25.Fx, 42.50.Gy, 42.79.Dj, 42.79.Gn, 61.05.cm, 84.40.Az

Field Enhancement on the Dielectric-Grating Surface due to Resonant Interaction with a Plane Wave

V. Fitio, S. Holyboroda, and I. Yaremchuk

*Lviv Polytechnic National University,
12, Stepan Bandera Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

The power of surface Raman scattering is determined by the strength of the electromagnetic field. The field strength can be enhanced under waveguide resonance, which occurs when a plane optical wave interacts with a dielectric grating on a dielectric substrate. The resonant interaction is possible, when the optical wavelength and the grating period are carefully matched for fixed parameters of the periodic structure. Studies are carried out to determine the parameters of the grating and the parameters of the dielectric substrate, which provide significant field enhancement at the surface of the grating. The studies are performed under the normal incidence of a plane wave of TE polarization only with a wavelength of $0.6328\text{ }\mu\text{m}$. The grating period is approximated based on the waveguide-mode constant propagation. The approximate grating period is always slightly smaller than the resonant grating period, greatly facilitating the search for the period, at which the reflection coefficient equals to one. The value of the refined grating period is obtained using rigorous coupled-wavelength analysis (RCWA). At this period, ‘full resonance’ is achieved. The reflection coefficient from the grating equals to one, and the field on the grating is enhanced tens or hundreds of times. As shown, the substrate does not have to be completely homogeneous with a low refractive index, but can be a combination, namely, a thin layer of a low-refractive-index dielectric deposited to the main part of a high-refractive-index substrate. As found, reducing the refractive index of the substrate and reducing the modulation of the refractive index of the grating medium lead to an increase in the fields at the grating–homogeneous medium interfaces. This method can be used to obtain a field gain of 256 times the amplitude of the incident optical wave for structures, which can be realized in practice.

Потужність поверхневого комбінаційного розсіяння визначається напруженістю електромагнетного поля. Напруженість поля може бути посиленою під час хвильового резонансу, який виникає, коли плоска оптична хвиля взаємодіє з діелектричною ґратницею на діелектричній

підкладинці. Резонансна взаємодія можлива за ретельного узгодження оптичної довжини хвилі та періоду ґратниці для фіксованих параметрів періодичної структури. Було проведено дослідження для визначення параметрів ґратниці та параметрів діелектричної підкладинки, які забезпечують значне посилення поля на поверхні ґратниці. Дослідження проводили за нормального падіння плоскої хвилі ТЕ-поляризації лише з довжиною хвилі у 0,6328 мкм. Період ґратниці був апроксимований на основі постійного поширення хвилеводної моди. Приблизний період ґратниці завжди трохи менший за період резонансної ґратниці, що значно полегшує пошук періоду, за якого коефіцієнт відбивання дорівнює одиниці. Значення уточненого періоду ґратниці було одержано за допомогою строгої парної аналізи довжин хвиль. У цей період досягається «повний резонанс». Коефіцієнт відбивання від ґратниці дорівнює одиниці, а поле на ґратниці посилюється в десятки та сотні разів. Показано, що підкладинка не обов'язково має бути повністю однорідною з низьким показником заломлення, але може бути комбінацією — тонкий шар діелектрика з низьким показником заломлення, нанесений на основну частину підкладинки з високим показником заломлення. Встановлено, що зменшення показника заломлення підкладинки та зменшення модуляції показника заломлення середовища ґратниці приводять до збільшення полів на межі поділу ґратниця–однорідне середовище. Цей метод можна використовувати для одержання посилення поля в 256 разів більше амплітуди падної оптичної хвилі для структур, які можна реалізувати на практиці.

Key words: dielectric grating, RCWA, waveguide resonance, grating reflection, field enhancement under resonance.

Ключові слова: діелектрична ґратниця, ретельна аналіза зв'язаних довжин хвиль, хвилеводний резонанс, відбивання ґратниці, посилення поля під дією резонансу.

(Received 18 November, 2024)

1. INTRODUCTION

Combined Raman scattering is widely used to study vibrational spectra of molecules and optical vibrations of solids and liquids [1, 2]. The sample with the medium under investigation is irradiated by a light source with a narrow radiation spectrum.

There are mainly lasers, in particular He–Ne with a radiation wavelength of 632.8 nm or YAG:Nd³⁺ with a second harmonic of 532 nm. The scattered light is shifted up or down in frequency when the laser radiation interacts with the molecules of the testing sample. The frequency shift is equal to the frequency of the oscillations occurring in the molecules, and there can be quite some such oscillation modes. A substance can be determined by frequency shifts because the molecules of each substance have only their own

vibrational modes. If the frequencies of the scattered laser radiation are shifted downward, such scattering is called Stokes scattering; if the frequency of the scattered light is shifted upward, anti-Stokes scattering is obtained [3]. The power of anti-Stokes scattering is several orders of magnitude smaller than the power of Stokes scattering.

However, even the power of Stokes radiation is quite small with limited laser power, which requires high characteristics of the optical spectrometer in terms of sensitivity and resolution. It is expected that the power of the scattered light will increase with the increase of the electromagnetic field surrounding the sample located on the substrate. A field enhancement on the substrate is possible due to the resonant interaction of the laser radiation with the substrate, which may have a complex surface structure. Surface enhanced Raman scattering (SERS) is often achieved with a nanostructured silver surface [4, 5], which is formed by electrochemical etching. The resulting signal enhancement was more than 4000 times [4]. The increase in Raman signal is explained by the increase in electromagnetic field on silver nanoparticles due to surface plasmon resonance [6].

Field enhancement methods based on resonance phenomena in periodic nanostructures are well known. There are resonances of waveguide modes by dielectric gratings on a dielectric substrate [7], resonances of surface plasmon-polariton waves by a periodic structure: a dielectric or metal grating on a metal substrate [8, 9], resonances of surface plasmons by the structure of a metal grating on a dielectric substrate [10].

However, during the resonant interaction of the electromagnetic field with structures containing metal elements, the enhanced field occurs at the metal-dielectric interface in a narrow spatial region adjacent to the metal [6, 9, 10]. Therefore, in this case, the scattered laser radiation will not be maximally possible due to the interaction in a small volume.

It should be noted that in the structure of a silver grating on a dielectric substrate, in which the resonance of surface plasmons occurs, it is possible to obtain a maximum field enhancement of several hundred times [10].

The enhanced field occurs in a significant part of the period under the resonance of waveguide modes in the structure of a dielectric grating on a metal substrate. Therefore, we have carried out a study to identify the grating parameters and the dielectric substrate parameters, which give rise to a significant field enhancement at the grating surface. The study was performed at the normal incidence of a plane wave of only TE-polarization with a wavelength of 0.6328 μm .

2. RESULTS AND DISCUSSION

Precise fabrication of gratings is required to achieve waveguide resonance since the resonance response for TM-polarization is very narrow spectrally [11]. In order to identify trends in changing the parameters of the periodic structure to achieve the maximum field at the surface of the grating, the thickness of the grating was varied within sufficiently wide ranges from 300 to 1300 nm. The refractive indices of the substrate 1.457 (SiO₂) and 1.3245 (NaF) were used. The refractive indices of the grating were $n_{21} = 148$, $n_{22} = 1.52$ and $n_{21} = 149$, $n_{22} = 1.51$, respectively. The grating filling factor $F = l/\Lambda = 0.5$ was the same for all numerical experiments. The numerical modelling was performed by rigorous coupled-wavelength analysis (RCWA) [12]. This makes it possible to study in detail how light propagates and interacts with materials [13].

The simplest periodic structure (a dielectric grating on a dielectric substrate) is shown in Fig. 1. It can provide a significant field at the surface of the grating ($z = 0$) under waveguide resonance, and the field amplitude will be many times larger than the unit amplitude of an incident plane wave. The reflection coefficient from the grating is equal to unity with careful selection of the parameters of the periodic structure, *i.e.*, thickness and period of the grating, modulation of the refractive index of the grating medium, and the refractive index of the substrate at resonance [11]. If the refractive indices of periodic structure materials are given, then, each thickness d at waveguide resonance corresponds to a certain grating period Λ . The approximate period can be found using the following expression [11]:

$$2\pi/\Lambda = \beta(d, n_1, n_3, n_2), \quad (1)$$

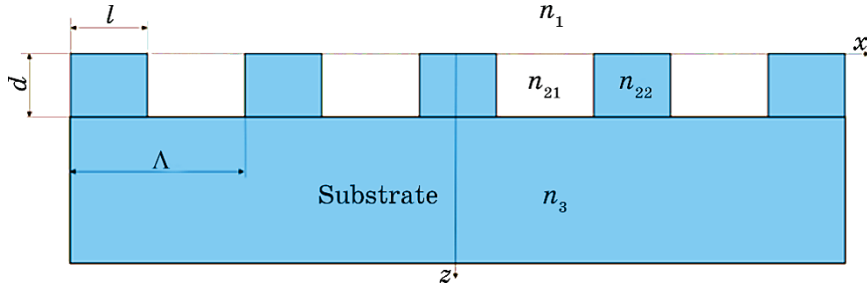


Fig. 1. Dielectric grating on a dielectric substrate where d is grating thickness, l is width of the grating with refractive index n_{22} , Λ is grating period, $\Lambda - l$ — part of the grating with refractive index n_{21} , and $n_{22} > n_{21}$, n_1 and n_3 are refractive indices of the surrounding medium and the substrate, respectively.

where β is the propagation constant of the waveguide mode of a non-symmetric waveguide that has a periodic structure.

The average value of the refractive index of the grating medium n_2 is determined in the numerical analysis as follows:

$$n_2 = \sqrt{\frac{n_{21}^2 + n_{22}^2}{2}}. \quad (2)$$

If $n_{22} - n_{21} \rightarrow 0$, then, Λ calculated by Eq. (1) goes to the period, in which the reflection coefficient is unity. Having the value of Λ according to Eq. (1), and this value is very close to the resonance value, we find Λ that ensures the reflection coefficient $R > 0.9999$. after several steps of numerical analysis. It should be noted that the grating period calculated by Eq. (1) is always slightly smaller than the resonance period of the grating. It greatly facilitates the search for the period, at which the reflection coefficient is equal to unity. The approximate and exact values of t period for different thicknesses and different n_3 , n_{21} , n_{22} are given in Table. It is possible to judge the accuracy of the analysis according to Eq. (1) from this Table.

The propagation constants of the waveguide modes β have been determined by the method described in [12], which ensures precise accuracy [14]. It should be noted that this method is suitable for the analysis of gradient planar waveguides and all discrete propagation constants and corresponding field distributions in the waveguide can be found in one calculation cycle.

The field distributions in the waveguide with a grating thickness of 500 nm for $n_{21} = 1.49$, $n_{22} = 1.51$ and for two values of n_3 are shown in Fig. 2.

The field distribution, corresponding the power of the waveguide mode propagating along the waveguide, is more concentrated in the layer with refractive index n_2 , when $n_3 = 1.3245$, as shown in Fig. 2. Therefore, it can be expected that a stronger field can be obtained under waveguide resonance on the grating surface ($z = 0$) for $n_3 = 1.3245$. The magnitude of the field at the grating surface can be predicted using the following expression:

$$K = \frac{|E(0)|}{|E(d)|}. \quad (3)$$

As a result, we obtain $K = 0.321$ at $n_3 = 1.457$ and $K = 0.632$ at $n_3 = 1.3245$. This means that the K -ratio is about twice as high at $n_3 = 1.3245$ compared to $n_3 = 1.457$. These preliminary findings confirm the calculated results of the fields at the grating surface and the grating/substrate interface using RCWA. The corresponding field distribution is shown in Fig. 3 for the same structure pa-

TABLE. Resonance parameters for the periodic structure.

$d, \mu\text{m}$	$\beta, \mu\text{m}^{-1}$	$\Lambda_{pr}, \mu\text{m}$	$\Lambda, \mu\text{m}$	$ E(0, 0) $	$ E(0, d) $
$n_3 = 1.3245, n_{21} = 1.49, n_{22} = 1.51$					
0.6	14.419938	0.435729	0.435756	95	153
0.5	14.286058	0.439812	0.439840	265	419
0.4	14.090589	0.445914	0.445943	83	130
0.3	13.798510	0.455352	0.455377	55	89
$n_3 = 1.457, n_{21} = 1.48, n_{22} = 1.52$					
1.3	14.778269	0.425164	0.425275	58	175
1.0	14.724143	0.426727	0.426831	27	90
0.9	14.698037	0.427485	0.427588	49	150
0.8	14.666097	0.428416	0.428518	25	77
0.7	14.627004	0.429561	0.429655	19	64
0.6	14.579813	0.430951	0.431029	27	90
0.5	14.525943	0.432549	0.432611	36	112
0.435	14.491739	0.433570	0.433615	54	163
0.4	14.476808	0.434017	0.434048	34	105
$n_3 = 1.457, n_{21} = 1.49, n_{22} = 1.51$					
1.3	14.77732	0.425191	0.425219	113	350
0.9	14.697162	0.427510	0.427536	97	301
0.8	14.665265	0.428440	0.428465	49	153
0.7	14.626232	0.429583	0.429606	39	127
0.6	14.579137	0.430971	0.430990	55	179
0.5	14.525426	0.432564	0.432579	72	224
0.435	14.491388	0.433581	0.433591	106	325
0.4	14.476580	0.4340244	0.434031	68	209

rameters as in Fig. 2. It can be seen that the field with the magnitude $|E(x)| > |E(0)|/2$ occupies most of the grating period, which is important for SERS. In addition, a decrease in the refractive index of the substrate leads to a significant increase in the fields under other identical conditions.

It should be noted that it is unnecessary to make the substrate with a low refractive index completely homogeneous. It is possible to make a combined one: a thin layer of dielectric with low refractive index applied on the main part of the substrate with high refractive index. The layer thickness of 1000 nm with a low refractive index of 1.3245 is sufficient as shown in Fig. 2, *b*.

The grating periods Λ_{pr} calculated with Eq. (1) and the refined periods Λ determined with RCWA, as well as the fields at $x = 0$ for $z = 0$ $|E(0, 0)|$ and for $z = d$ $|E(0, d)|$ are presented in Table. Calcula-

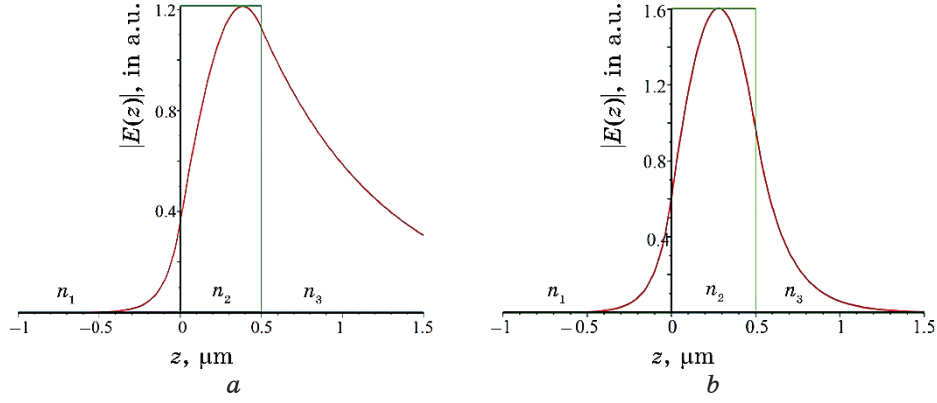


Fig. 2. Field distribution in a periodic structure (red curves), as in a planar waveguide, with $n_1=1$ and with $n_3=1.457$ (a), and with $n_3=1.3245$ (b). The green lines define the boundaries of the grating.

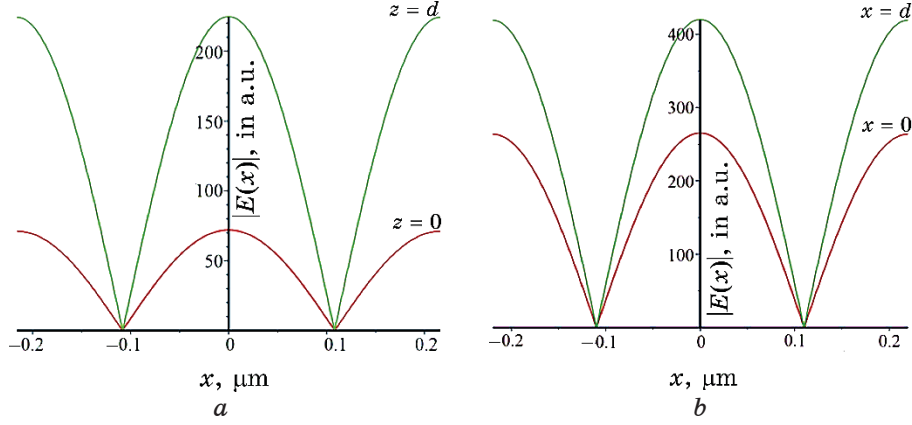


Fig. 3. Field distribution in the periodic structure along the grating period at $n_1=1$, the grating thickness of 500 nm and $n_3=1.457$ (a), and $n_3=1.3245$ (b).

tions, which are more detailed, have been made for the parameters in bold in the table, and the results are shown in Figs. 3, 4 and 5.

As shown in Table, the strongest fields on the grating surface and at the grating/substrate interface are obtained with a smaller modulation of the refractive index ($n_{21}=1.49$, $n_{22}=1.51$) and for the substrate refractive index of 1.3245. At the same time, the optimal grating thickness d is of 500 nm. As a result, $|E(0,0)|=265$, under the condition that the amplitude of the incident grating wave is unity, *i.e.*, we have a 265-fold field enhancement under resonance.

Spectral dependences of the reflection coefficient and spectral de-

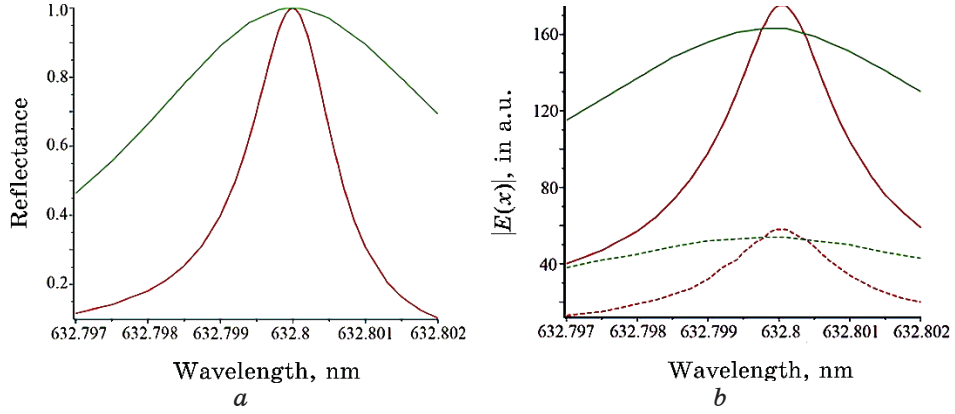


Fig. 4. Spectral dependences of the reflection coefficient (a) and the fields on the grating surface (dashed curves) and at the grating/substrate interface (solid curves) (b). The red colour of the curves corresponds to parameters $d = 1300$ nm, $n_3 = 1.457$, $n_{21} = 1.48$, $n_{22} = 1.52$; the green colour of the curves corresponds to parameters $d = 435$ nm, $n_3 = 1.457$, $n_{21} = 1.48$, $n_{22} = 1.52$.

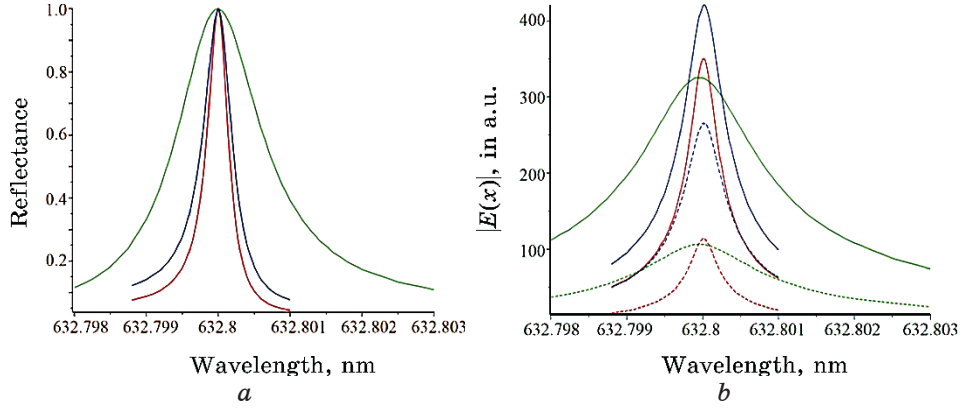


Fig. 5. Spectral dependences of the reflection coefficient (a) and the fields on the grating surface (dashed curves) and at the grating/substrate interface (solid curves) (b). The red colour of the curves corresponds to parameters $d = 1300$ nm, $n_3 = 1.457$, $n_{21} = 1.49$, $n_{22} = 1.51$; the green colour of the curves corresponds to parameters $d = 500$ nm, $n_3 = 1.3245$, $n_{21} = 1.49$, $n_{22} = 1.51$.

pendences of the field amplitude module for $z = 0$ and $z = d$ at $x = 0$ are shown in Figs. 4 and 5, respectively.

As can be seen from the comparison of Fig. 4 and Fig. 5, the width of the spectral response of both the reflection coefficient of

the grating and the modulus of the field amplitude decreases as the modulation of the refractive index of the grating medium is reduced. We can also see that the resonance widths at half the response height are quite narrow, about nm, which requires precision fabrication of such gratings. However, it is quite possible to fabricate such periodic structures by recording holograms on photopolymer compositions [15, 16] with a modulation amplitude of the refractive index of the photopolymer composition of 0.017 [15].

3. CONCLUSIONS

Significant field enhancement of 256 times can be obtained at the air-grating interface with an optimal choice of the grating thickness and other parameters of the structure in the periodic structure of type the dielectric grating on the dielectric substrate under the waveguide resonance. Numerical studies have shown that the field on the grating increases as the refractive index of the substrate decreases and as the modulation of the refractive index of the grating medium decreases. The resonant period of the grating can be approximated by the propagation constant of the waveguide mode in a periodic structure such as a waveguide for the given wavelength. The exact value of the grating resonance period can be determined using RCWA. It should be noted that the period of the grating calculated by Eq. (1) is always slightly smaller than the resonant period of the grating. It greatly facilitates the search for the period at which the reflection coefficient is equal to one.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the financial support of this research by the Ministry of Education and Science of Ukraine with the DB/SERS project (state registration number 0124U000823).

REFERENCES

1. J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua, R. A. Alvarez-Puebla, B. Augu  , J. J. Baumberg, and L. M. Liz-Marz  n, *ACS Nano*, **14**, No. 1: (2019); <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>
2. W. Wang, P. Ma, and D. Song, *Luminescence*, **37**: 1822 (2022); <https://doi.org/10.1002/bio.4383>
3. A. Yariv, *Quantum Electronics* (New York–London–Sydney–Toronto: John Wiley and Sons, Inc.–California Institute of Technology: 1975).
4. Ch. H. Lee, T. Limei, and S. Singamaneni, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**: 3429 (2010); <https://doi.org/10.1021/am1009875>
5. S. Nie and S. R. Emory, *Science*, **275**: 1102 (1997);

- doi:[10.1126/science.275.5303.1102](https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102)
6. R. Wang, J. Ma, X. Dai, Y. Gao, C. Gu, and T. Jiang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **374**: 132782 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132782>
7. G. Quaranta, G. Basset, O. J. F. Martin, and B. Gallinet, *Laser Photonics Rev.*, **12**: 1800017 (2018); <https://doi.org/10.1002/lpor.201800017>
8. S. Bellucci, O. Vernyhor, A. Bendziak, I. Yaremchuk, V. Fitio, and Y. Bobitski, *Materials*, **13**: 1882 (2020); <https://doi.org/10.3390/ma13081882>
9. V. M. Fitio and Y. V. Bobitski, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **6**: 943 (2004); doi:[10.1088/1464-4258/6/10/004](https://doi.org/10.1088/1464-4258/6/10/004)
10. V. Fitio, I. Yaremchuk, O. Vernyhor, and Ya. Bobitski, *Applied Nanoscience*, **8**: 1015 (2018); <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0686-z>
11. S. S. Wang and R. Magnusson, *Appl. Opt.*, **32**: 2606 (1993); <https://doi.org/10.1364/AO.32.002606>
12. V. M. Fitio, V. V. Romakh, and Y. V. Bobitski, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **19**: 28 (2016); doi:[10.15407/spqeo19.01.028](https://doi.org/10.15407/spqeo19.01.028)
13. B. J. Civiletti, A. Lakhtakia, and P. B. Monk, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **368**: 112478 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cam.2019.112478>
14. V. M. Fitio, V. V. Romakh, L. V. Bartkiv, and Y. V. Bobitski, *Materials Science & Engineering Technology* [Materialwissenschaft und Werkstofftechnik], **47**: 237 (2016); <https://doi.org/10.1002/mawe.201600473>
15. T. Smirnova, V. Fitio, O. Sakhno, P. Yezhov, A. Bendziak, V. Hryn, and S. Bellucci, *Nanomaterials*, **10**: 2114 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10112114>
16. G. M. Karpov, V. V. Obukhovskiy, T. N. Smirnova, and V. V. Lemesenko, *Opt. Commun.*, **174**: 391 (2000); doi:[10.1016/S0030-4018\(99\)00712-9](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00712-9)

PACS numbers: 61.05.cp, 78.20.Ci, 78.66.Li, 78.67.-n, 81.07.Bc, 81.15.Rs, 81.40.Tv

Study of the Structural and Optical Properties of Cu and Co Co-Doped ZnO Thin Films

Tayeb Saoud¹, Abdallah Diha², Said Benramache¹, and Amira Sbahi¹

¹*Laboratoire des Matériaux,
des Énergies et de l'Environnement,
University of Biskra,
07000 Biskra, Algeria*

²*Mechanics Department,
Tebessa University,
12000 Tebessa, Algeria*

The Co and Cu co-doped thin ZnO films are successfully deposited on glass substrate by spray pneumatic method. In this work, it is obtained a semiconductor as Co and Cu co-doped thin ZnO films with good optical and electrical properties. XRD patterns of the Co and Cu co-doped thin ZnO films indicate that the obtained thin films are hexagonal ZnO (wurtzite, JCPDS 36-1451). Structural, optical, and electrical properties of thin films are studied as functions of atomic percentage (Co/Cu) co-doping thin ZnO films. It is fixed the doping level of atomic percentage of 2% Cu and various Co-doping atomic percentage (1.5%, 2%, 3%, 5%, 7%) in order to find out the influence of Co/Cu co-doping on thin ZnO film properties.

Тонкі плівки ZnO, леговані Co і Cu, були успішно нанесені на скляну підкладку пневматичним методом розпорошення. У даній роботі одержано напівпровідник у вигляді тонких плівок ZnO, легованих Co і Cu, з хорошими оптичними й електричними властивостями. Рентгенограми тонких плівок ZnO, легованих Co і Cu, вказують на те, що одержані тонкі плівки є гексагональним ZnO (вюрцит, JCPDS 36-1451). Структурні, оптичні й електричні властивості тонких плівок вивчено як функції атомового відсотка (Co/Cu)-легування тонких плівок ZnO. Зафіксовано рівень атомового відсотка легування у 2% Cu та різні атомові відсотки легування Co (1,5%, 2%, 3%, 5%, 7%), щоб з'ясувати вплив на властивості тонкої плівки ZnO спільного (Co/Cu)-легування.

Key words: ZnO, thin films, Co and Cu co-doping, spray pneumatic method.

Ключові слова: ZnO, тонкі плівки, легування Co і Cu, розпорошувальний пневматичний метод.

(Received 21 October, 2023; in revised form, 20 April, 2024)

1. INTRODUCTION

ZnO is a natural semiconductor with a straight band gap of 3.37 eV and a huge exciton binding energy of 60 meV. It is one of the most important and increasingly popular semiconductor materials [1, 2]. ZnO has been widely employed in a variety of fields, including the automobile industry, medical equipment, communications, computers, spintronics, optoelectronics, biomaterials, data storage, energy conversion, and even architecture, due to its unique features [1–5].

It is crucial to figure out what element or elements ZnO has to be doped with in order to manage the band gap, electrical conductivity, and carrier concentration.

Because of the potential uses in spintronics, several researchers have recently focused on doping ZnO with transition metals (TMs) such as Mn, Ni, Fe, Cu, Co, and Cr [1–7].

Cu is virtually optimal for changing the characteristics of ZnO among the other doping elements because Cu atoms have a radius and electronic shell that are comparable to those of Zn atoms; consequently, replacing Zn with Cu does not result in a change in the lattice constant. Cu-doping effects on magnetism, photoluminescence, band gap, and transmittance of ZnO films generated by magnetron RF sputtering, magnetron DC sputtering, spray pyrolysis, pulsed laser deposition, and sol-gel methods have all been researched extensively [6–10].

This work seeks to obtain a semiconductor from Co and Cu co-doped ZnO thin films with good optical and electrical properties. We investigated the effect of different Co and Cu concentrations on the structural and optical properties of Co and Cu co-doped ZnO thin films. The ZnO thin films were deposited onto glass substrate by using the spray pneumatic method at 400°C for 2 ml/min of deposition rate.

2. MATERIALS AND METHODS

Prepared $\text{Zn}_{1-(0.02+y)}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_y\text{O}$ thin films were deposited by using the spray pyrolysis technique onto glass substrates. The solution was prepared by dissolving zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in distilled water to a 0.1 M solution, with cobalt chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). The atomic percentage of [Co–Cu] was varied as 1.5%, 2%, 3%, 5%, and 7 at.%. The solution was sprayed onto the preheated substrates at and held at optimized sub-

strate temperature (380°C) substrate temperature, the distance between the nozzle and substrates (25 cm) was kept constant for all experiments.

The structural characterization of deposited thin films was carried out by analysing the x-ray diffraction patterns recorded by (XRD, Bruker AXS-8D) with ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15406 \text{ nm}$) by varying the scanning range of (2θ) from 20° and 90° . The ultraviolet visible spectrophotometer (JASCO V-770 UV-Vis/NIR)) to find the transmittance, band gap and Urbach energy.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Structural Properties

To determine the structure of Co and Cu co-doped ZnO thin films, spray pyrolysis samples were deposited on glass substrates at atomic percentage of Cu was 2 at.% and Co was varied as 1.5, 2, 3, 5 and 7 at.%. The films' XRD patterns were captured using a diffractometer and $\text{CuK}\alpha$. Source of radiation (with wavelength = 1.506 nm). The XRD scan was performed on a scale of 20° to 90° . The XRD diffraction patterns of Co and Cu co-doped ZnO thin films deposited at different atomic percentage of Cu using the spray pyrolysis technique are shown in Fig. 1.

In all the Co and Cu co-doped ZnO thin films, XRD diffraction peaks from the (100), (002), and (101) planes were found. For all the samples, the observations revealed three diffraction peaks, the greatest at $2\theta = 31.6^\circ$, $2\theta = 34.4^\circ$ and 36.1° , matching to the following plans (100), (002) and (101), respectively. This indicates that Co

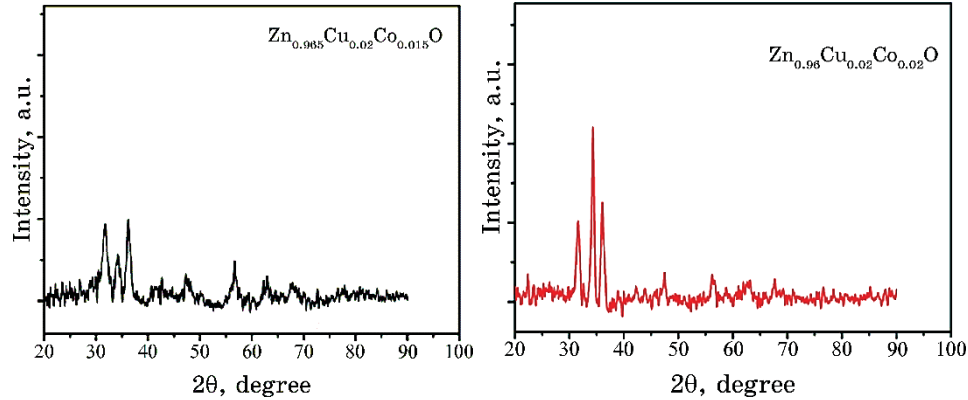
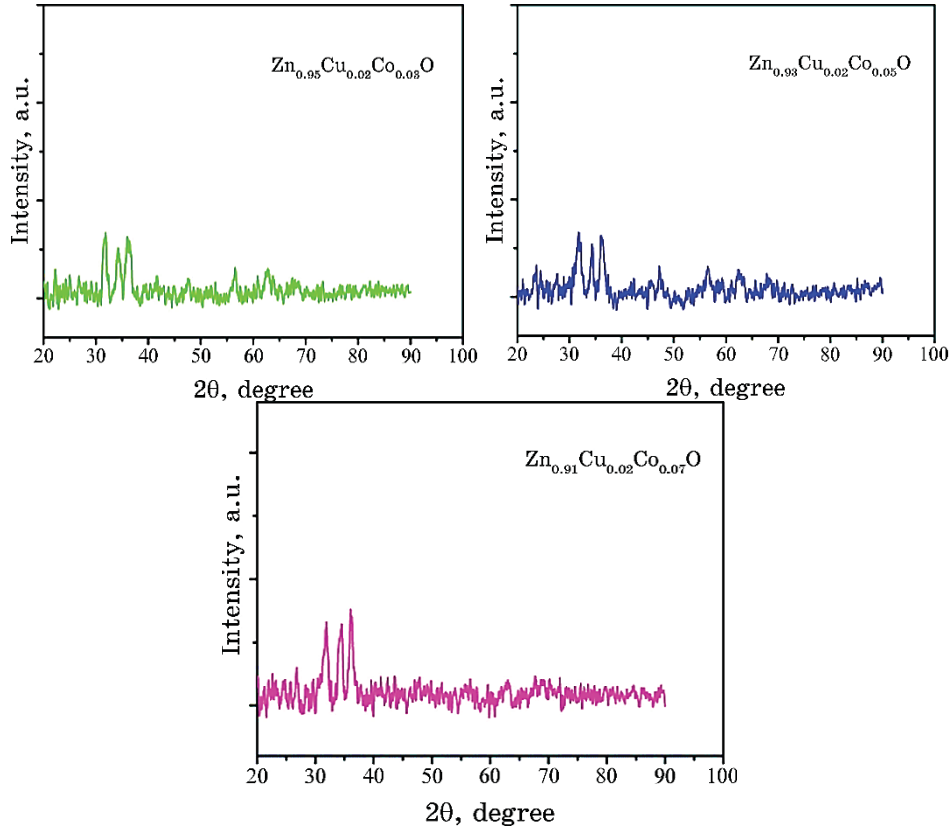


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of fabricated $\text{Zn}_{0.985}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.015}\text{O}$ thin films.



Continuation Fig. 1.

and Cu co-doping have no effect on the structure of ZnO. There are no additional peaks (such as Co, CoO, Cu, CuO, Cu₂O). Furthermore, with the Cu ions doping, all of the diffractive peaks in the XRD patterns gradually shift to the lower angle side [11].

The lattice constants a for $\langle 100 \rangle$ plane and c for $\langle 002 \rangle$ plane are computed from Refs. [12, 13]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1)$$

The average crystallite sizes determined in Table 1 were calculated from following relation:

$$D_m = \frac{D_{100} + D_{002} + D_{101} + D_{102}}{4}, \quad (2)$$

where β_{hkl} is the *FWHM*, K is a constant equal to 0.90, λ is the

TABLE 1. Lattice parameters, average crystallite size D_m and mean strain ε in $\text{Zn}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films

Sample name	a , Å	c , Å	Average crystallite size D_m , nm	Mean strain ε , %
ZnO	3.260	5.223	35.607	0.33
$\text{Zn}_{0.965}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.015}\text{O}$	3.253	5.250	27.701	0.85
$\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{O}$	3.274	5.226	29.760	0.38
$\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.03}\text{O}$	3.2484	5.239	25.697	0.63
$\text{Zn}_{0.93}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{O}$	3.380	5.214	23.376	0.15
$\text{Zn}_{0.91}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.07}\text{O}$	3.249	5.233	33.074	0.52

wavelength of the incident x-rays ($\lambda = 0.15406$ nm), D is the crystallite size, and θ is the Bragg angle.

The mean strain ε in the films in the direction of the c-axis calculated from the following relation:

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{film}} - C_0}{C_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

where $C_0 = 5.206$ Å.

It can be observed the average crystallite size D_m increase when Co (at.%) = 1.5% to 2% and decrease with Co (at.%) = 3% to 5%, then, increase Co (at.%) = 7%.

It can be seen the change in cell parameters caused by (Cu, Co) co-doped ZnO thin film.

The texture coefficient (TC_{hkl}), in terms of each directional intensity (I_{hkl}) is calculated to the corresponding intensity of the JCPDS card (I_{0hkl}). From it, we take information about the growth potential according to the trend $[hkl]$.

The parameter (TC_{hkl}) is given by the following relationship [14]:

$$TC_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}}}, \quad (4)$$

where N is the number of diffraction peaks.

The texture modulus values for the peaks of thin films of ZnO and $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_y\text{O}$ are shown in Fig. 2.

It should be noted, the value of the largest texture coefficient for all films corresponds to the peak (002), indicating that it is the preferred orientation except for the film $\text{Zn}_{0.965}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.015}\text{O}$ whose orientation was according to the peak (100).

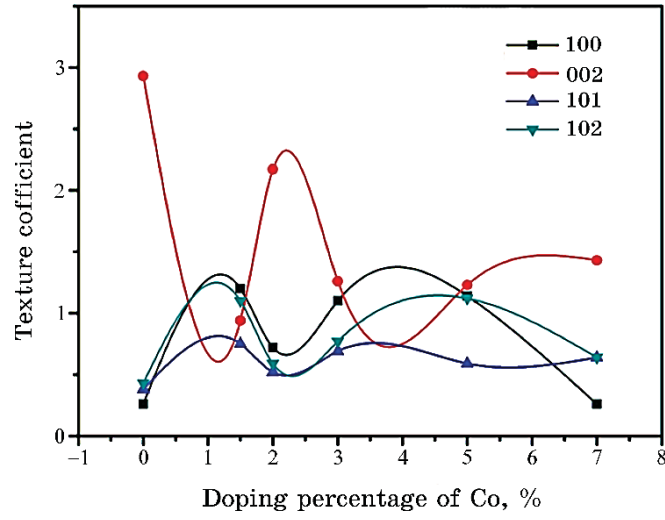


Fig. 2. Texture coefficient values for all peaks of fabricated ZnO and $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films.

2.2. Optical Properties

In the wavelength range from over 300 nm to 1200 nm, optical transmittance and absorbance *versus* wavelength curves of the Co and Cu co-doped ZnO deposited onto glass substrates at different atomic percentage of Cu were measured. Thin film transmittance and absorbance are depicted in Figs. 3 and 4, where the highest transmittance values are around 95%. The transmittance initially decreases with Co (= 2 at.%), then, increase, but with fewer fringes.

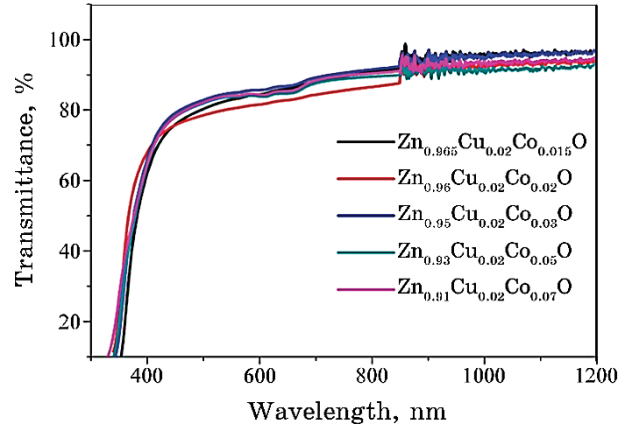


Fig. 3. Transmission spectra of fabricated $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films.

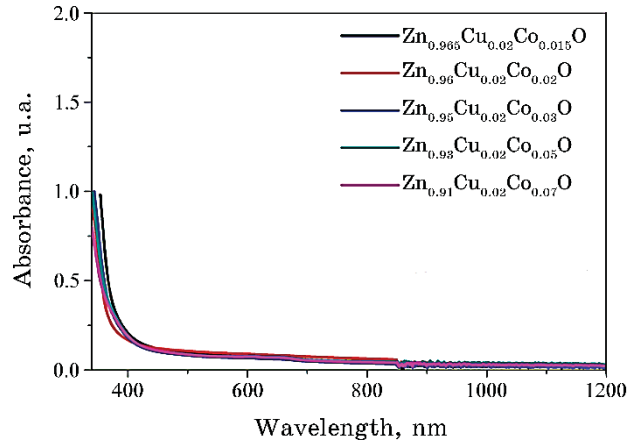


Fig. 4. Absorbance spectra of fabricated $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films.

It should be noted that the optical transmission spectra recorded in the visible region are related to electronic transitions and help to understand the electronic band structure of semiconducting films [15, 16].

The absorption edge corresponds to the electronic excitation of the valence band at the conduction band, which determines the direct optical band gap value. The well-known equation [17] connects incident photon energy $h\nu$ and absorption coefficient α . Thin films' direct optical band-gap values are calculated by extrapolating the straight-line portion of the $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (Fig. 5). By drawing $\ln\alpha$ *versus* $h\nu$, we can determine E_u value as the reciprocal of the linear part slope graph in Fig. 6. The direct optical band gap and the Urbach energy values of thin films are shown in Table 2.

The variation of optical band gap E_g and Urbach energy E_u of fabricated $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films *versus* Co (at.%) shown in Fig. 7.

The structural, optical and electrical properties of Co and Cu co-doped ZnO thin films were studied. Samples were deposited from Co and Cu co-doped ZnO thin films using the pneumatic spray technique, where, in the first samples $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_y\text{O}$, we fixed the percentage of Co at 2% and varied the percentage of Cu at 1.5, 2, 3.5 and 7%, and in the second samples $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$, we fixed the percentage of Cu at 2% and varied the percentage of Co at 1.5, 2, 3.5 and 7%. The crystal sizes of all samples were estimated using Scherer's equation and were in the nanometer range. The optical properties of the samples were determined by ultraviolet visible spectrophotometer. The average crystal size was between 14.668 and 31.820 nm for $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_y\text{O}$ and between 23.376 and 33.074 nm for $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$. The average crystal size for $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_y\text{O}$

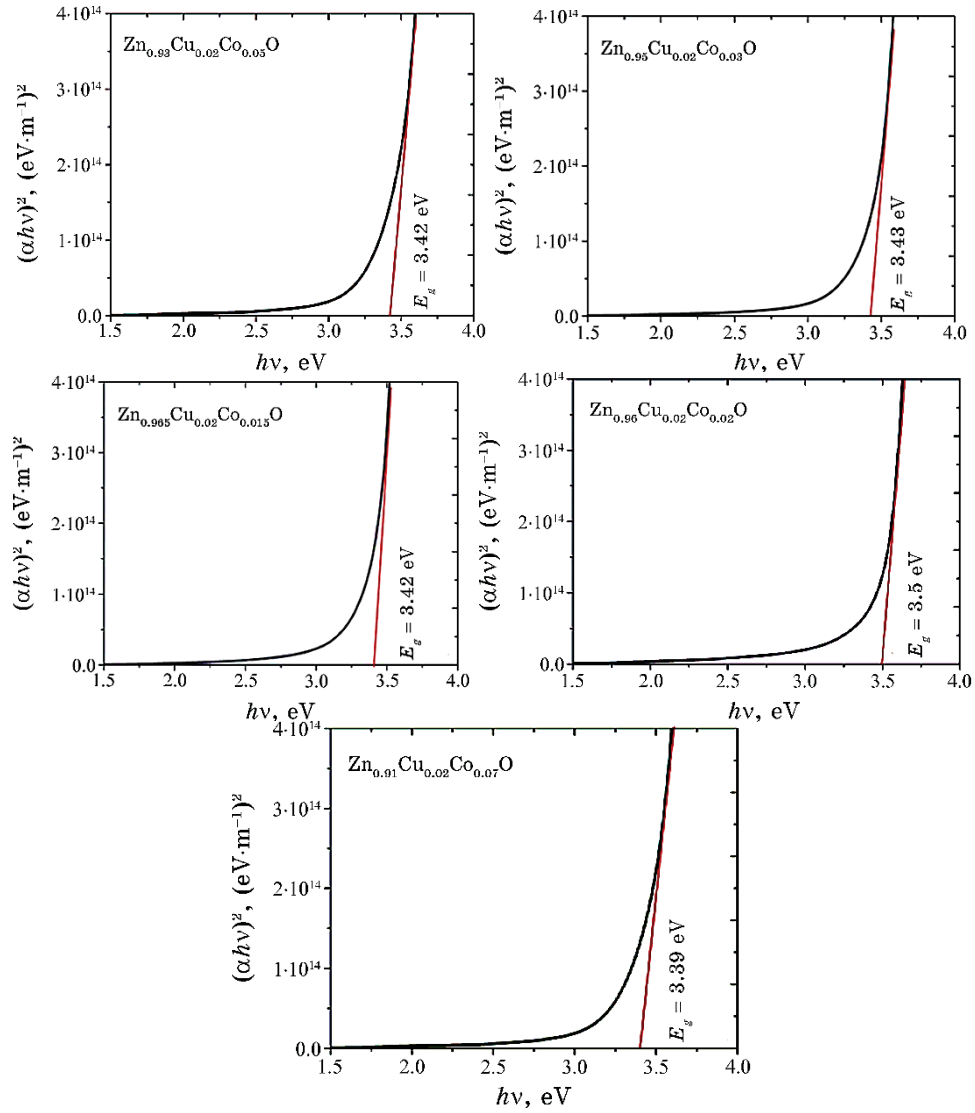


Fig. 5. $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for fabricated $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films.

samples was slightly smaller than the average crystal size for $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$. The band gap energy of $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_y\text{O}$ samples was between 3.31 and 3.50 eV. The band gap energy of the $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ samples is between 3.39 and 3.50 eV. The band gap energy of $\text{Zn}_{0.98-y}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_y\text{O}$ samples was slightly smaller than the band gap energy of $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ samples.

Comparisons of two $\text{Zn}_{0.965}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.015}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$

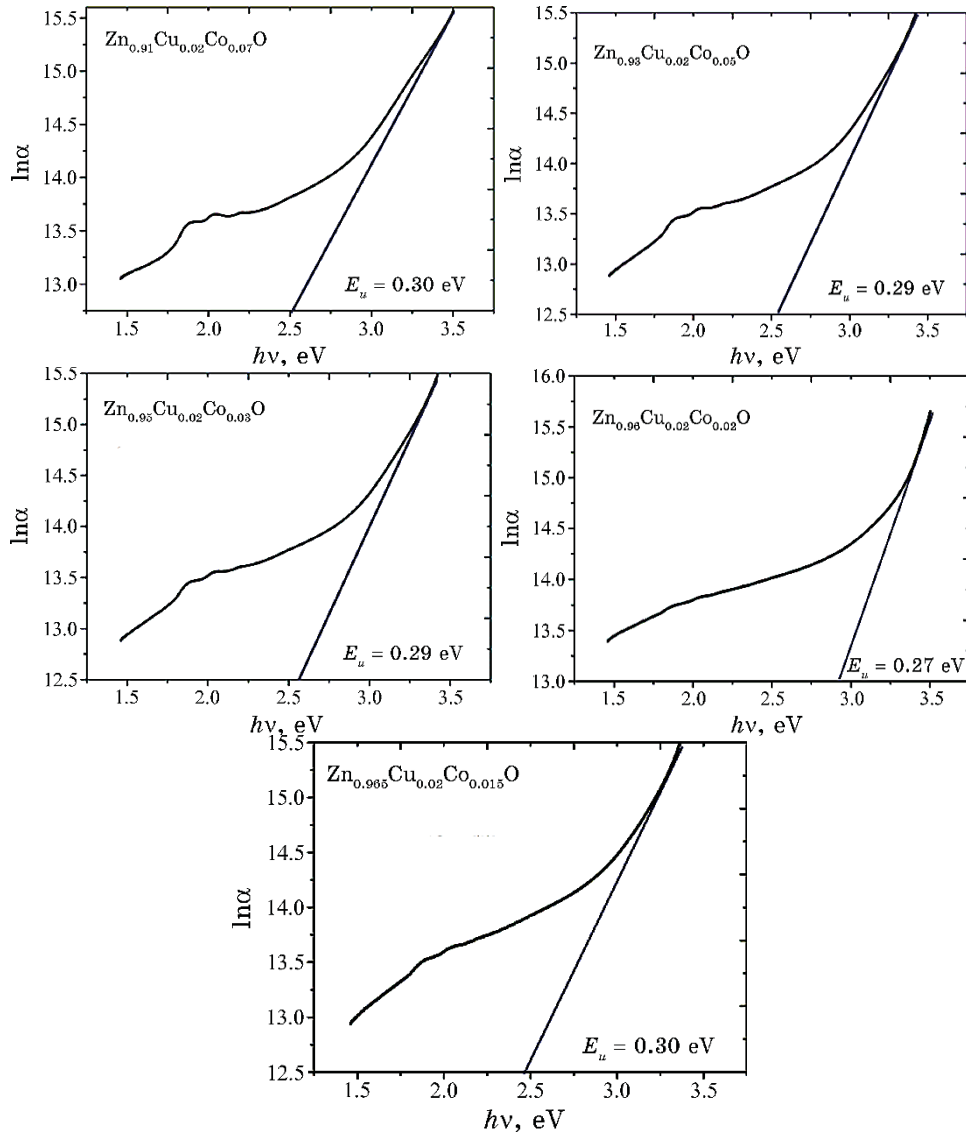


Fig. 6. $\ln\alpha$ versus $h\nu$ for fabricated $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films.

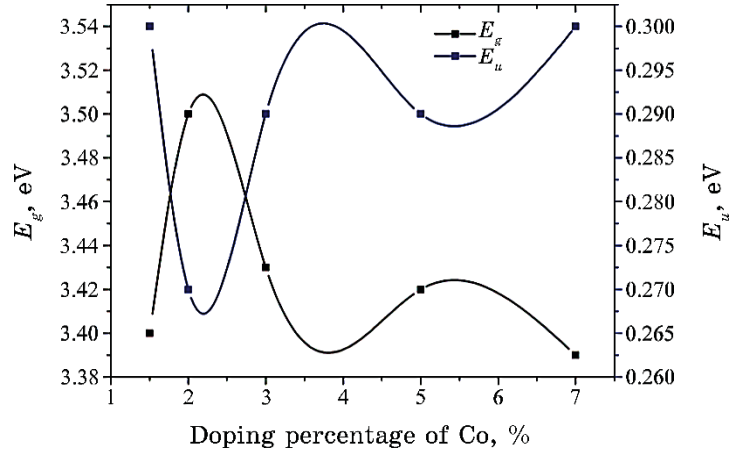
samples with two samples $\text{Zn}_{0.965}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.015}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.91}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.07}\text{O}$ that have less D_m and less E_g are shown in Table 3.

3. CONCLUSION

In this work, we investigated the effect of atomic doping ratio on

TABLE 2. Band gap energy E_g and Urbach energy E_u .

Sample name	E_g , eV	E_u , eV
$\text{Zn}_{0.965}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.015}\text{O}$	3.40	0.30
$\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}$	3.50	0.27
$\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.03}\text{O}$	3.43	0.29
$\text{Zn}_{0.93}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{O}$	3.42	0.29
$\text{Zn}_{0.91}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.07}\text{O}$	3.39	0.30

**Fig. 7.** The variation of optical band gap E_g and Urbach energy E_u of fabricated $\text{Zn}_{0.98-x}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_x\text{O}$ thin films *versus* Co (at. %).**TABLE 3.** Comparison of structural and optical properties.

Sample	Average crystallite size D_m , nm	ε , %	E_g , eV	E_u , eV	σ , s/m
$\text{Zn}_{0.965}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.015}\text{O}$	31.820	0.30	3.35	0.31	
$\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$	27.4222	0.21	3.31	0.33	
$\text{Zn}_{0.965}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.015}\text{O}$	27.701	0.85	3.40	0.30	
$\text{Zn}_{0.91}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.07}\text{O}$	33.074	0.52	3.39	0.30	

optical properties.

The structural and electrical properties of films deposited by spray pyrolysis technique were investigated. The XRD results showed that the precipitated films are single-phase and polycrystalline, and have a hexagonal structure with high-density peaks along the [002] direction, except for the film $\text{Zn}_{0.965}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.015}\text{O}$ has a high peak along the direction (100). The average crystal size D_m was

found to be increasing with Co (at.%) = 1.5% to 2% and decreasing with Co (at.%) = 3% to 5%, then, increasing with Co (at.%) = 7%. Optical properties analysis showed that the direct optical band gap values of the fabricated thin films are varied from 3.39 eV to 3.5 eV.

REFERENCES

1. E. Asikuzun, O. Ozturk, L. Arda, and C. Terzioglu, *J. Molec. Struct.*, **1165**: 1 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.053>
2. Y. Aoun, M. Marrakchi, S. Benramache, B. Benhaoua, S. Lakel, and A. Cheraf, *Mater. Res.*, **21**: e20170681 (2018); <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0681>
3. Y. Ammaih, A. Abderrazak, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, and M. Siadat, *Opt. Quant. Electro.*, **46**: 229 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11082-013-9757-2>
4. Z. K. Heiba and L. Arda, *J. Molec. Struct.*, **1022**: 167 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.091>
5. S. Benramache, *Annals of West University of Timisoara - Physics*, **61**: 64 (2019); <https://doi.org/10.2478/awutp-2019-0006>
6. S. Benramache, F. Chabane, and A. Arif, *Materials and Geoenvironment*, **67**: 35 (2020); <https://doi.org/10.2478/rmzmag-2020-0001>
7. E. Asikuzun, O. Ozturk, and L. Arda, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**: 14314 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7291-x>
8. A. Guler, L. Arda, N. Dogan, and C. E. Boyraz, *Ceram. Int.*, **45**: 1737 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.056>
9. C. Boyraz, N. Dogan, and L. Arda, *Ceram. Int.*, **43**: 15989 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.184>
10. A. Diha, S. Benramache, and L. Fellah, *J. Nano- Electron. Phys.*, **11**: 03002 (2019); [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(3\).03002](https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03002)
11. P. Cao and Y. Bai, *Adv. Mater. Res.*, **774–776**: 964 (2013); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.774-776.964>
12. C. Boyraz, N. Dogan, and L. Arda, *Ceram. Int.*, **43**: 15986 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.184>
13. A. Javadian and M. R. Fadavieslam, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **33**: 23362 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09098-5>
14. H. Hakkoum, A. Moumen, M. Ghougali, N. Sengouga, and E. Comini, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **33**: 26604 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09336-w>
15. S. Abed, H. Bougharraf, K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska-Zielinska, M. S. Aida, and B. Sahraoui, *Superlatt. Microstruct.*, **85**: 370 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.06.008>
16. D. Miao, H. Hu, and L. Gan, *J. Alloys Compounds*, **639**: 400 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.189>
17. S. Benramache, Y. Aoun, R. Gacema, and H. Mourghad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 147 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.147>

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.Mm, 68.37.Ps, 68.55.J-, 78.20.Ci, 78.66.Li, 81.15.Cd

Light Dispersion in Thin Films of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering

O. M. Bordun¹, I. I. Medvid¹, I. Yo. Kukharskyy¹, V. G. Bihday¹,
I. O. Bordun¹, I. M. Kofliuk¹, Zh. Ya. Tsapovska¹, and D. S. Leonov²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

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

Thin films of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ are obtained by high-frequency (RF) ion-plasma sputtering in an argon atmosphere. The surface morphology is studied by AFM, and the sizes of nanocrystallites forming the films are analysed. Based on the interference technique, the refractive index is determined. As found, in films of both types in the visible region, a normal dispersion of the refractive index is observed. The analysis of the single-oscillator three-parameter model used to describe the dispersion dependence is carried out, and the static refractive index n_0 , the characteristic energy E_0 , the approximation parameter A , and the plasma-oscillations' energy for valence electrons $h\nu_p$ are determined.

Методом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення в атмосфері аргону одержано тонкі плівки $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ і $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$. Методом АСМ проведено дослідження морфології поверхні та проаналізовано розміри нанокристалітів, які формують одержані плівки. На основі інтерференційної методики проведено визначення величини показника заломлення та встановлено, що в плівках обох типів у видимій області спостерігається нормальна дисперсія показника заломлення. Проведено аналізу одноосциляторного трипараметричного моделю, якого було використано для опису дисперсійної залежності, та визначено статичний показник заломлення n_0 , характеристичну енергію E_0 , параметер апроксимації A й енергію плазмових коливань для валентних електронів $h\nu_p$.

Key words: zinc gallate, thin films, RF sputtering, surface morphology, refractive index dispersion.

Ключові слова: галат Цинку, тонкі плівки, високочастотне напорошення, морфологія поверхні, дисперсія показника заломлення.

(Received 10 February, 2025)

1. INTRODUCTION

ZnGa₂O₄-based thin films are promising materials for practical applications in optoelectronics and instrumentation. Due to their optical, dielectric, and performance characteristics, both nominally pure and activated ZnGa₂O₄ thin films are used in electron-optical devices, vacuum fluorescent and field emission displays, and gas sensors [1–10].

In general, the optical and electrical properties of thin films are determined by the preparation methods, deposition modes, the presence of heat treatment in different environments, and the introduction of impurities that can change the properties of thin oxide films in the desired direction. In this work, we studied ZnGa₂O₄:Cr and ZnGa₂O₄:Mn thin films prepared by the RF ion-plasma sputtering method, which is considered optimal for the deposition of multi-component semiconductor and dielectric films [11].

The study of the optical properties of such films, including the dispersion properties and their relation to the energy structure and crystal-chemical properties, seems relevant. This is because they are used to illuminate optical parts, manufacture optical light filters, or create luminescent screens. The value of the refractive index determines the reflective properties of films, and, accordingly, the dispersion properties determine their spectral distribution.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of ZnGa₂O₄ activated with Cr³⁺ and Mn²⁺ ions with a thickness of 0.3–1 μm were obtained by RF ion-plasma sputtering in an argon atmosphere on amorphous substrates of fused quartz or SiO₂. The starting material for the target was a mixture of ZnO and Ga₂O₃ oxides of stoichiometric composition (purity 99.99%). The activator concentration of Cr³⁺ and Mn²⁺ was of 1 mol.%.

The phase composition and structure of the obtained thin 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 (002), (113), (004), and (333) planes. The diffractograms and their analysis are described in more detail in [12]. All diffraction maxima are identified according to the selection rules and belong to the *Fd3m* space

group. This indicates the cubic structure of the obtained films.

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

The optical transmittance spectra of the thin films were measured on a CM 2203 spectrofluorimeter with a Hamamatsu R928 measuring head. Spectrophotometric techniques are the most common for determining the refractive index n , absorption coefficient, and film thickness h in semiconductor and dielectric films. The technique of Ref. [13] is quite often used, and we used it to determine the optical parameters of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ thin films.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The surface morphologies of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ thin films were studied by AFM. Characteristic micrographs of the surface of freshly deposited thin films are shown in Fig. 1.

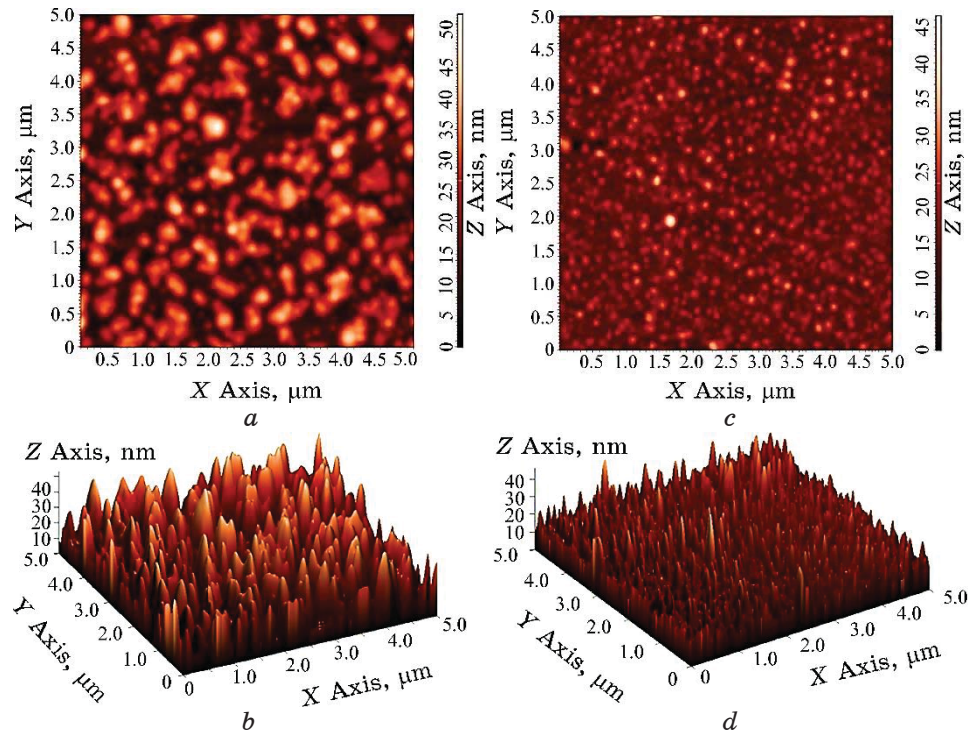


Fig. 1. Images of the surface morphology of freshly deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ (*a*, *b*) and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ (*c*, *d*) thin films. Images *a* and *c* are two-dimensional, *b* and *d* are three-dimensional.

The surface topography of the samples was analysed based on standard parameters listed in Table 1. These values were calculated based on AFM images for areas on the surface of the films of the same size 5000×5000 nm.

The obtained results show that the formation of the structure of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films occurs from significantly larger nanocrystallites, the average volume of which is almost 5 times higher than the average volume of nanocrystallites in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films. The volume growth is due to both the increase in the size of nanocrystallites perpendicular to the film surface and the growth of nanocrystallites in the film plane. In particular, the root mean square roughness of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films is almost 3 times higher than the root mean square roughness of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films, and the average grain diameter, respectively, is almost 2 times higher than the average grain diameter in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films.

The characteristic optical transmission spectra $T(\lambda)$ of freshly deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films are shown in Fig. 2.

According to the results obtained, films of both types have similar transmission spectra and the edge absorption region is observed

TABLE 1. Parameters of crystalline grains on the surface of ZnGa_2O_4 thin films activated with Cr^{3+} and Mn^{2+} ions.

Parameter	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ thin film	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ thin film
RMS roughness, nm	9.6	3.9
Average grain diameter, nm	211	113
Average grain volume, nm^3	67600	11400

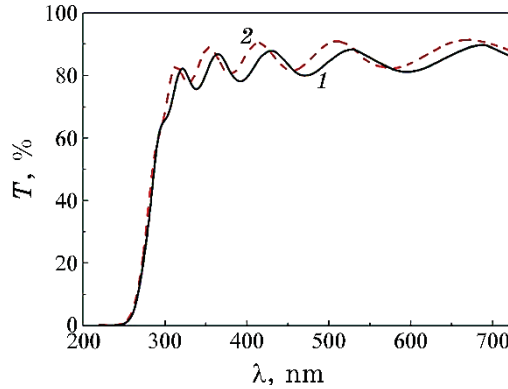


Fig. 2. Transmittance spectra of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ (1) and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ (2) thin films; $T = 295$ K.

at 260 nm. At the same time, a slight increase in light transmission is observed in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ films. Given that, the interference pattern is evident in the transmission spectra for both types of films, we calculated the optical constants of the films using the interference technique [13].

The obtained dispersion dependences of the refractive index $n(\lambda)$ for the studied films are shown in Fig. 3.

As can be seen in Fig. 3, both types of thin films obtained are characterized by a normal dispersion of the refractive index. To describe such dispersion dependence, we used a single oscillatory three-parameter model of the Zelmeyer type [14], which is used to describe normal dispersion:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n^2 - A} = 1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2. \quad (1)$$

In relation (1), the value λ_0 determines the characteristic wavelength of ultraviolet absorption or the average wavelength between the oscillator bands. This characteristic absorption is typical for most semiconductor and dielectric materials and thin films [14–17]. The value A is the approximation factor, and n_0 is the static refrac-

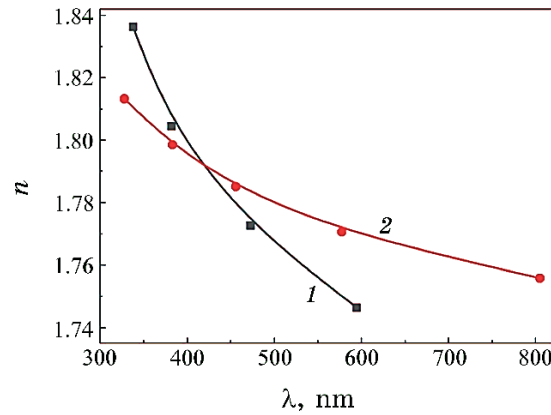


Fig. 3. Refractive index dispersion of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ (1) and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ (2) thin films.

TABLE 2. Energy parameters of the dispersion curve of freshly deposited thin films in relation (1) and (2).

Thin film	A	n_0	λ_0 , nm	E_0 , eV	$h\nu_p$, eV
$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	2.35	1.41	250	4.96	4.93
$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$	2.48	1.38	260	4.78	4.58

tive index, which gives some idea of the structure and density of the material. The values of n_0 and λ_0 are determined by the dependence $(n^2 - A)^{-1}$ on λ^{-2} . The obtained values of A , n_0 , λ_0 , and the oscillator energy E_0 , which was determined from λ_0 , are shown in Table 2.

The difference of the coefficient A from 1 in relation (1) indicates the presence of other absorption bands besides the band with a maximum of E_0 , which determines the course of the dispersion dependence. Such bands can be observed in both the UV and IR spectral ranges. At the same time, such additional absorption bands are more characteristic of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films.

Previous studies have shown that the band gap in ZnGa_2O_4 is about 4.4 eV [18, 19]. At the same time, according to the calculations of the electronic structure of ZnGa_2O_4 [20, 21], the bottom of the conduction band is formed by hybridized $4s4p$ states of Zn and $4s4p$ states of Ga. The top of the valence band is formed by $2p$ oxygen orbitals and $3d$ zinc orbitals.

Taking into account our E_0 values for the obtained thin films, it can be argued that the dispersion dependence in the visible region of the spectrum of ZnGa_2O_4 thin films activated by Cr and Mn impurities is mainly determined by electronic transitions from the zone of $2p$ -states of O and $3d$ -states of Zn, which form the upper filled level of the valence band, to the bottom of the conduction band formed by hybridized $4s4p$ -states of Zn and $4s4p$ -states of Ga with impurities of electronic levels Cr^{3+} and Mn^{2+} , respectively.

According to Ref. [22], the average value of the oscillator energy E_0 is related to the static refractive index n_0 by the relation

$$n_0^2 \approx 1 + \frac{(h\nu_p)^2}{E_0^2}, \quad (2)$$

where $h\nu_p$ is the energy of plasma oscillations for valence electrons. As can be seen from expression (2), there is an inversely proportional relationship between the static refractive index and the average oscillator energy and a directly proportional relationship between the static refractive index and the plasma oscillation energy.

The determined characteristic values of $h\nu_p$ for the obtained thin films are given in Table 2. Comparison of the E_0 and $h\nu_p$ values shows that in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films these values are quite close to each other. For $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films, a slightly larger discrepancy is observed, which may be due to a disorder or defect in the structure. In particular, given that thin $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films are formed from smaller nanocrystalline grains, it is clear that they are characterized by greater imperfection due to a larger number of grain boundaries.

4. CONCLUSIONS

The studies show that polycrystalline thin films of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ are obtained by RF ion-plasma sputtering in an argon atmosphere. At the same time, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films are formed from significantly larger crystallites than $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films. In particular, the average grain diameter on the surface of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ film is 211 nm, and the root mean square roughness of the films is 9.6 nm. For $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films, these values are 113 nm and 3.9 nm, respectively.

It was found that both types of films are characterized by a normal dispersion of the refractive index, which is determined mainly by transitions from the zone of $2p$ states of O and $3d$ states of Zn, which form the upper filled level of the valence band, to the bottom of the conduction band formed by hybridized $4s4p$ states of Zn and $4s4p$ states of Ga with impurities of electronic levels of Cr^{3+} or Mn^{2+} ions, respectively. The energy parameters of the approximation single-oscillator three-parameter model of normal dispersion dependence, which is typical for these films, are analysed.

REFERENCES

1. Mu-I Chen, Anoop Kumar Singh, Jung-Lung Chiang, Ray-Hua Horng, and Dong-Sing Wu, *Nanomaterials*, **10**, Iss. 11: 2208 (2020); <https://doi.org/10.3390/nano10112208>
2. G. Anoop, K. Mini Krishna, and M. K. Jayaraj, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, No. 8: J269 (2011); <https://doi.org/10.1149/1.3604755>
3. Chengling Lu, Qingyi Zhang, Shan Li, Zuyong Yan, Zeng Liu, Peigang Li, and Weihua Tang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**, No. 40: 405107 (2021); <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac1465>
4. Chia-Hsun Chen, Shu-Bai Liu, and Sheng-Po Changu, *ACS Omega*, **9**, Iss. 13: 15304 (2024); <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09965>
5. Yong Eui Lee, David P. Norton, John D. Budai, Philip D. Rack, Jeff Peterson, and Michael D. Potter, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 5: 2974 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1448863>
6. O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **80**, No. 5: 721 (2013); <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9832-2>
7. Ray-Hua Horng, Shu-Hsien Lin, Yi-Che Chen, Dun-Ru Hung, Po-Hsiang Chao, Pin-Kuei Fu, Cheng-Hsu Chen, Yi-Che Chen, Jhih-Hong Shao, Chiung-Yi Huang, Fu-Gow Tarntair, Po-Liang Liu, and Ching-Lien Hsiao, *Nanomaterials*, **12**, Iss 21: 3759 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12213759>
8. O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, No. 1: 43 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9884-y>
9. V. Castaing, M. Romero, D. Rytz, G. Lozano, and H. Míguez, *Adv. Optical Mater.*, **12**, No. 36: 2401638 (2024); <https://doi.org/10.1002/adom.202401638>
10. W.-L. Huang, C.-H. Li, S.-P. Chang, and S.-J. Chang, *ECS J. Solid State*

- Sci. Technol.*, **8**, No. 7: Q3213 (2019); <https://doi.org/10.1149/2.0371907jss>
11. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, and Hideaki Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (New York: Springer–William Andrew Inc. Publishing: 2004).
 12. O. M. Bordun, I. O. Bordun and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **78**, No. 6: 922 (2012); <https://doi.org/10.1007/s10812-012-9555-9>
 13. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, No. 12: 1214 (1983); <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>
 14. M. Abdel-Baki, F. A. Abdel Wahab, and F. El-Diasty, *Mater. Chem. Phys.*, **96**, Nos. 2–3: 201 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.022>
 15. S. H. Wemple and M. Di Domenico, *Phys. Rev. B*, **3**: 1338 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1338>
 16. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, B. O. Bordun, and V. B. Lushchanets, *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, No. 5: 771 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10812-014-0004-9>
 17. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **83**, No. 1: 141 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10812-016-0257-6>
 18. M. Nonaka, T. Tanizaki, S. Matsushima, M. Mizuno, and C.-N. Xu, *Chem. Lett.*, **30**, No. 6: 664 (2001); <https://doi.org/10.1246/cl.2001.664>
 19. S. K. Sampath and J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, No. 3: 649 (1998); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x>
 20. K. Ikarashi, J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, *J. Phys. Chem. B*, **106**, No. 35: 9048 (2002); <https://doi.org/10.1021/jp020539e>
 21. Suresh K. Sampath, D. G. Kanhere, and Ravindra Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**: 3635 (1999); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/18/301>
 22. David R. Penn, *Phys. Rev.*, **128**: 2093 (1962); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093>

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Ps, 78.20.Ci, 78.66.Li, 81.15.Fg, 81.16.Mk, 81.40.Tv

Effect of Manganese Alloying on the Structural and Optical Properties of Titanium Oxide (TiO₂) Films Prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD) Method

Mohammed Ghazi Karim¹ and Reham Zaid Hadi²

¹*Tuz, Salah al-Din, Iraq*

²*Faculty of Education,
Department of Physics,
University of Tikrit,
Tuz Khurmatu, Iraq*

The pure membranes of TiO₂ and manganese Mn are prepared in proportions of 5, 3, 1 using the method of pulsed laser deposition (PLD), as the sedimentation process is carried out on glass bases at room temperature, and a thickness of 200 nm; here, the effect of manganese distortion on the structural and optical properties is studied, as the results of x-ray diffraction show that all the membranes are prepared as having a quaternary based structure (tetragonal) as well as within the structural characteristics. The surface topography is studied with an atomic force microscope, and the results show a decrease in the values of surface roughness and mean square root of it with increasing the percentage of distortion; the values of the roughness rate are of 3.935–2.983 nm, but, through visual examinations, it is noted that the values of absorption and absorption coefficient increase with increasing the percentage of distortion, while the optical energy gap decreases with increasing distortion with manganese as 3–2.25 eV.

Чисті мембрани TiO₂ і Мангану Mn були виготовлені в пропорціях 5, 3, 1 за допомогою методу імпульсного лазерного осадження, оскільки процес седиментації проводився на скляних основах за кімнатної температури, та товщиною у 200 нм; тут вивчався вплив спотворення Манганом на структурні й оптичні властивості, оскільки результати рентгенівської дифракції показують, що всі мембрани, яких було одержано як такі, що мають четвертинну структуру (тетрагональну), а також у межах структурних характеристик. Топографію поверхні досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа, і результати показали зменшення значень шерсткості поверхні та середньоквадратичного значення її зі збільшенням відсотка спотворення; значення рівня шерстко-

сти становили 3,935–2,983 нм, але під час візуальних досліджень було зазначено, що значення поглинання та коефіцієнта поглинання збільшуються зі збільшенням відсотка спотворення, тоді як оптична енергетична щільність зменшується зі збільшенням спотворення з Манганом як 3–2,25 eV.

Key words: titanium oxide, jamming, deposition, pulsed laser, optical properties, compositional properties.

Ключові слова: оксид титану, глушіння, осадження, імпульсний лазер, оптичні властивості, композиційні властивості.

(Received 25 October, 2023; in revised form, 13 March, 2024)

1. INTRODUCTION

Thin films are one of the most important newly innovative technologies in materials science and technology [1]. Thin films have a small thickness ranging from several nanometers (nm) to several micrometers (μm) [1, 2].

Thin films are used in a variety of applications, such as medical devices, thin electronics, renewable energy, precision manufacturing and many other fields [3, 4].

Titanium dioxide (TiO_2) membranes have played a large and widespread role in scientific applications due to their great potential in various functional applications such as solar photovoltaics [5], environmental purification [7] and hydrogen production through water splitting [5, 7]. The energy gap of pure TiO_2 oxide provides effective absorption of ultraviolet radiation with a wavelength of less than 400 nm [8], preventing it from obtaining visible light-induced functions [9]. To expand the functions of the visible light region of TiO_2 , significant attempts have been made to reduce the bandgap in TiO_2 , using non-metallic elements and transition metals as grafting and chopping elements [10].

Titanium oxide (TiO_2) or Titania is one of the most widely used metal oxide semiconductors because it possesses interesting physical and chemical properties. From a technological point of view, this material has the following unique properties: corrosion resistance, non-toxicity, high dielectric constant, high refractive index, high permeability, wide blocked gap, high sensing capabilities, inert surface characteristics, long-term stability and biocompatibility [11, 12].

TiO_2 has found extensive applications in the field of photocatalysis [13], solar cells [14], gas sensors [15], corrosion protective coatings [61], anti-reflective coatings [71], memory devices [81], self-cleaning [91], water treatment [20], antibacterial application [12].

2. WORKING METHOD AND MATERIALS

The used materials are presented in Table 1, which shows the characteristics of these materials.

3. PREPARATION OF MODELS

A sensitive balance of 0.001 of German origin was used to weigh the samples, as a total weight of 2 gm of titanium oxide and manganese was taken, where the percentages of manganese were 1, 3, 5 of the total weight and the rest of the percentage is due to the base material titanium oxide.

After preparing the samples and taking the proportions, the hydraulic press device manufactured by Sky Spring was used; the samples are placed in a mold with a diameter of 12 mm and exposed to high pressure by 5 Tons.

The pressure and time are carefully adjusted to ensure that coherent and homogeneous samples are obtained, and Fig. 1 shows the hydraulic piston device.

TABLE 1. Specifications of the materials used.

Material	Purity	Density, g/cm ³	Company
TiO ₂	99.9%	4.5	Titanium industries
Mn	99.7%	7.2	BHP Billiton



Fig. 1. Hydraulic press.

4. SEDIMENTATION PROCESS

After the pressing process, the samples are processed to prepare them for membrane formation, a pulsed laser device of the type of laser Nidemum–Yak shown in Fig. 2 was used, pulsed laser deposition technology was used with a capacity of 500 mJ to heat the surface of the sample tightly and form a thin layer of material on the surface of the glass base with dimensions $50 \times 20 \times 1.2$ of Chinese origin. In the laser deposition process, laser parameters such as power, frequency and time are precisely controlled to ensure accurate membrane formation and high quality. Table 2 explain the specifications of the laser device used in the sedimentation process. Using the sampling and laser sampling process, Mn-impregnated titanium oxide samples are prepared to form the membrane and achieve excellent results in manufacturing applications and technical research that require precise, high-quality installations, such as electronic devices, solar panels and optical technologies.

5. THICKNESS MEASUREMENT

Thin film thickness measurement helps to understand the physical properties of membranes and their behaviour. This information can be used to improve membrane design and improve the performance



Fig. 2. UV spectrophotometer.

TABLE 2. Specifications of pulsed laser device used in sedimentation.

Properties	Value
Energy	100–1000 mJ
Wave length	532–1064 nm
Frequency	1–6 Hz

of associated applications. The diffraction method of the laser beam was used to measure the thickness of the prepared membranes using a helium-ion laser source He-Ne, lens and sample, after the laser light passes from the lens to the eye, there will be optical input (which is dark and luminous lines), and the thickness is calculated as follows:

$$d = \frac{\Delta y}{y} \frac{\lambda}{2}, \quad (1)$$

where D means membrane thickness, Δy is the path of laser light deviation y interference hem width, λ —wavelength of helium–neon laser of 632.8 nm.

6. OPTICAL MEASUREMENTS

Optical examinations of titanium oxide membranes with percentages of 1, 3, 5% of manganese were measured using ultraviolet rays using the SP-8001 spectrometer and its wavelength is between 200–1100 nm, and Fig. 2 shows an image of the device used in measuring visual examinations, the sample is highlighted and the amount of light absorbed at a specified wavelength is measured. This measurement can give information about the level of light absorption and changes in the electronic structure of the material, and then through these measurements, we can calculate the rest of the visual examinations such as transmittance, energy gap and reflectivity.

7. STRUCTURAL MEASUREMENTS WITH X-RAYS

X-ray diffraction test was measured for membranes prepared from manganese-tinged titanium oxide, the device was used type 6100Lab X, to perform the x-ray diffraction examination process, the following steps can be carried out:

- 1) sample preparation of pure manganese-tinged titanium oxide membranes by pulsed laser deposition (PLD) method;
- 2) the XRD device prepared is properly equipped and set the necessary parameters such as the deviation angle, the deviation range and the appropriate x-ray source;
- 3) in the x-ray reflexology, x-rays are directed towards the sample and reflected rays are measured; x-rays are guided by control of the angle of deviation and proper recording of reflected rays;
- 4) the data obtained from the XRD device (Table 3) are analysed using special analysis programs to analyse the results, including comparing the resulting patterns with the approved international databases of known crystal patterns, determining the crystal struc-

ture, and information related to atomic arrangement and distances between crystal layers.

8. ATOMIC FORCE MICROSCOPY

AFM examination is a technique used to analyse and examine surfaces at the atom and particle level. AFM relies on the use of a sensitive needle to interact with the sample surface and measure the forces between them. A small compressive force is applied to the surface using a needle, and by measuring the change in height and interacting forces, a detailed map of the surface is created and various properties are analysed. The atomic force microscopy examination of the prepared membranes was performed using the Bruker dimension icon atomic device force microscope.

9. RESULTS AND DISCUSSION

9.1. Structural Properties

The structural properties of pure manganese-tinged titanium oxide (TiO_2) films were studied by x-ray diffraction technique to know the crystal structural changes of the materials, the crystal size, the homogenization process of the constituent elements of the prepared membranes, the topography of the membranes with the technique of atomic force microscopy, the knowledge of particle roughness and grain size.

9.1. X-Ray Diffraction

The results of an examination using x-ray diffraction technology for pure titanium oxide membranes TiO_2 , as titanium oxide appears in the case of pure sample, show through Fig. 3 that the x-ray spectrum of Ti membranes as having a quaternary structure (tetragonal), by observing the diffraction pattern and knowing the locations of peaks of the membranes prepared by pulsed laser deposition method, the appearance of levels (101), (111), (211), (002), (301) and (202). As shown in Table 3, this corresponds to the international card (ASTM) (ICDD) numbered (00-001-1197). After the distortion with manganese, manganese appeared at two levels, namely (210) at the angle 29.547° and (221) at the angle 43.395° , when adding larger percentages of manganese, the intensity of manganese peaks increases and the intensity of titanium oxide peaks decreases, and according to the international card numbered (00-154-1139), the crystal structure of manganese is a cubic structure, but after

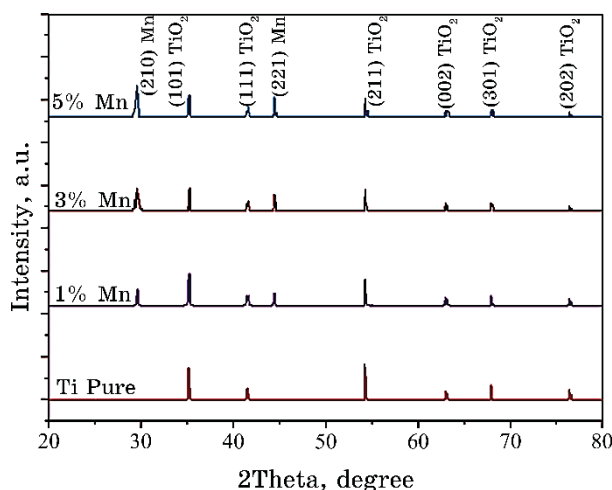


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of prepared membranes.

adding it to titanium oxide, it has the same crystal structure as titanium oxide. Consistent with the results of the crystal size, as the crystal size decreases with increasing the percentage of manganese grabbing, and Table 3 shows the results of diffraction of x-rays of membranes prepared from titanium oxide tinged with manganese and for all ratios of distortion, and this is consistent with the findings of the researcher Kharoubi and his group, but they were the crystal size in their study is larger and a slight difference in some peaks and their intensity [22]. Through the results of the x-ray diffraction examination, it was observed that there is crystal growth due to the tendency of titanium oxide peaks to decrease their intensity by adding manganese, which is explained by the crystal growth that occurs during the sedimentation process, and this is consistent with the researcher Bhandarkar and his group [23]. However, in their study, the addition hinders the crystal growth of some peaks as a result of the change in surface energy [24].

9.1.2. Results of Atomic Force Microscopy (AFM)

The study of membranes prepared from manganese-tinged titanium oxide was carried out using atomic force microscopy analysis.

Figure 4 shows pictures of the membranes prepared for pure titanium oxide and tinged with manganese for all proportions, as it can be seen that the nests have a closely homogeneous granular surface and that the surface is very uniform without any cracks.

The AFM image of the sample shows that the addition of manga-

TABLE 3. Test results for x-ray diffraction of the prepared membranes.

Sample	2Theta, deg.	FWHM, deg.	C.S., nm	hkl	a, b, c; Phase	No. Card
TiO ₂ pure	36.102	0.110	90.591	101	$a = b = 4.58 \text{ \AA}$ $c = 2.95 \text{ \AA}$ Tetragonal	No. Card TiO ₂ (00-001-1292)
	41.228	0.109	97.947	111		
	54.070	0.204	67.076	211		
	62.160	0.200	86.071	002		
	68.727	0.308	71.947	301		
	76.235	0.413	81.711	202		
1% Mn	29.547	0.142	65.223	210	$a = b = 47.67 \text{ \AA}$ $c = 5.77 \text{ \AA}$ Tetragonal	Crystal system Tetragonal No. Card Mn (00-154-1139)
	36.134	0.192	51.896	101		
	41.175	0.170	62.713	111		
	43.395	0.150	73.614	221		
	54.094	0.261	52.392	211		
	62.950	0.285	61.950	002		
	68.375	0.328	66.517	301		
3% Mn	76.276	0.495	68.425	202		
	29.631	0.178	52.012	210	$a = b = 5.88 \text{ \AA}$ $c = 5.099 \text{ \AA}$ Cubic	Crystal system Cubic
	36.699	0.290	34.512	101		
	41.280	0.211	50.730	111		
	43.466	0.212	52.256	221		
	54.187	5.901	2.325	211		
	62.791	11.115	1.580	002		
	68.650	6.561	3.362	301		
	76.252	7.680	4.399	202		
5% Mn	29.446	0.178	51.917	210	$a = b = 8.85 \text{ \AA}$ $c = 9.35 \text{ \AA}$ Tetragonal	
	36.397	0.390	25.567	101		
	41.210	0.411	25.993	111		
	43.651	0.312	35.601	221		
	54.372	6.998	1.970	211		
	62.140	11.115	1.546	002		
	68.834	6.981	3.186	301		
	76.124	7.865	4.257	202		

nese on the titanium oxide membranes leads to improved roughness and this is consistent with what the researcher came and this is consistent with the results of the researcher Yang *et al.* [52], as the crystal size began to increase and roughness began to decrease.

These results indicate the process of improvement in the membranes because the increase in roughness reduces the number of self on the surface and collects them to be in the form of larger assem-

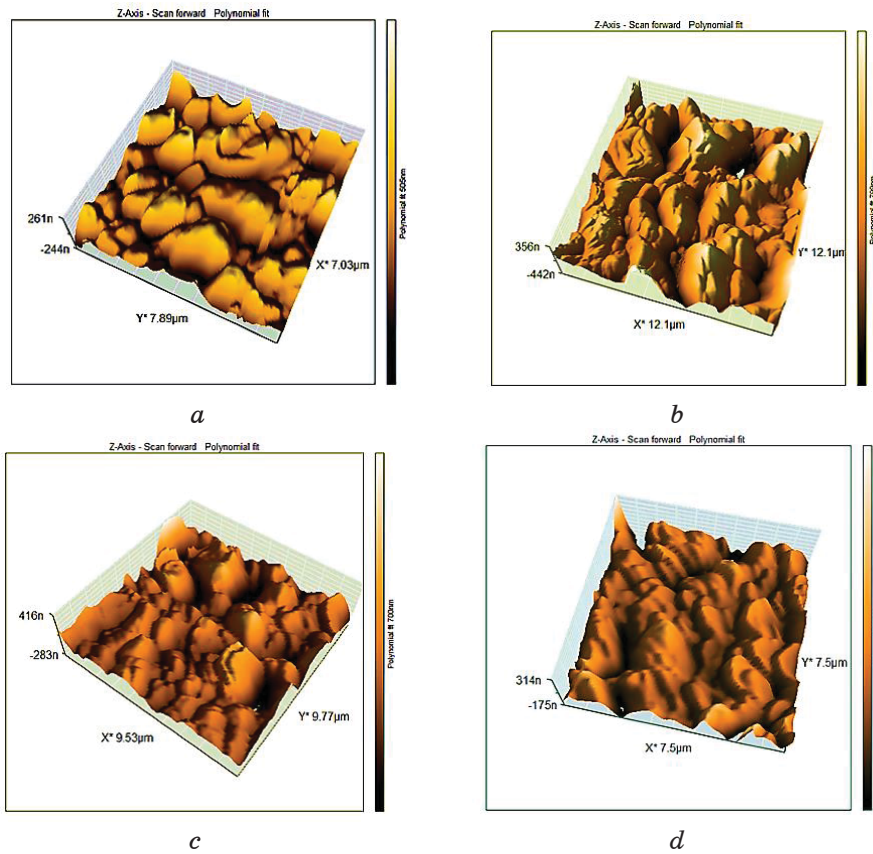


Fig. 4. Atomic force microscopy images of membranes prepared for all alloy ratios: *a*—TiO₂ pure; *b*—1% Mn; *c*—2% Mn; *d*—3% Mn.

TABLE 4. Results of the examination of atomic force microscopy.

Content, %	Average roughness, nm	r.m.s, nm	Average diameter, nm
TiO ₂ pure	3.935	6.981	18.451
1% Mn	3.794	6.036	18.987
3% Mn	3.201	5.249	19.768
3% Mn	2.983	4.780	20.341

blies.

This improvement is due to the effect of manganese on the crystal growth process of titanium oxide membranes and the change in the crystal structure of manganese too because it has a cubic structure as shown in Table 4.

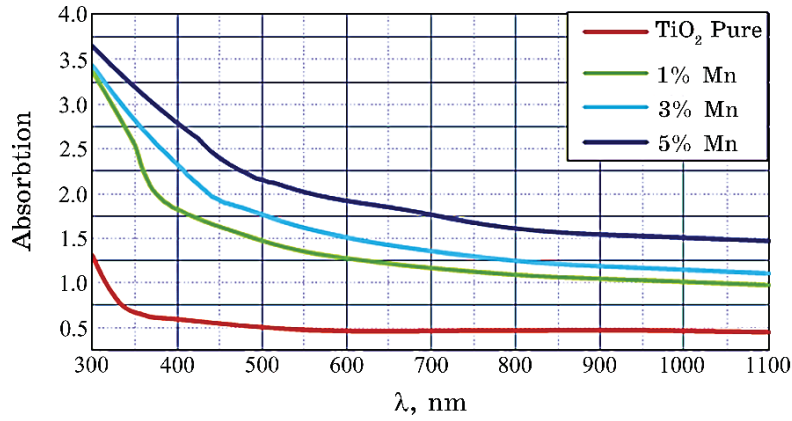


Fig. 5. Absorbency spectrum of titanium oxide membranes.

9.2. Optical Measurements

9.2.1. Absorption

The results of the absorbance values of pure titanium oxide TiO_2 membranes tinged with manganese Mn prepared by pulsed laser deposition decrease with increasing wavelength and the process of distortion with manganese, as Fig. 5 shows that the value of absorbance is the greatest possible at short wavelengths 300 nm and then the absorbance values gradually decrease with increasing wavelength until the absorbance reaches its lowest value at the wavelength 1100 nm, indicating that the membranes The preparation of manganese-tinged titanium oxide has a large absorbency at the visible light area, which makes it suitable in some electronic applications such as solar cells, and decreases with increasing wavelength, and the reason is that the energy of the incident photon is less than the value of the energy gap of the semiconductor and this prevents the electron from moving from the valence beam to the conduction beam [26]. The reason for the increase in absorption values with increased manganese distortion ratios is due to the generation of defect sites and thus the creation of additional energy states within the energy band gap. The high concentration of the defect site with the concentration of Mn thus contributes to increased absorption [27].

9.2.2. Absorption Coefficient (A)

Figure 6 shows the relationship between the absorption coefficient and photon energy of membranes prepared by pure pulsed laser

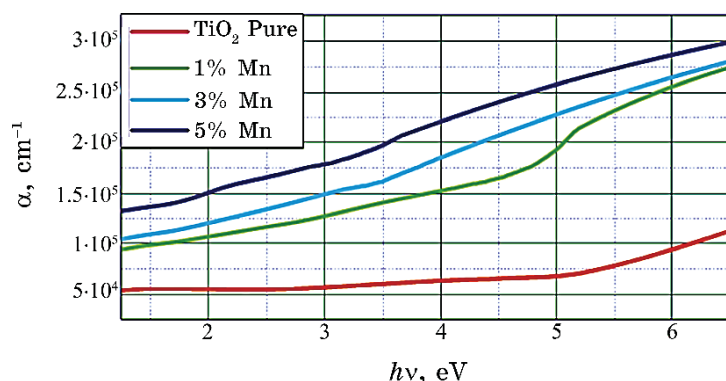


Fig. 6. Relationship between absorption coefficient and photon energy of titanium oxide films.

deposition method with distortion percentages 5, 3, 1. It was found that the values of the absorption coefficient of the membranes are equal to ($\alpha < 10.000$) and this indicates the electronic transfers that occurred are of the type of direct transitions [28]. Through this figure, we notice that the process of morphism with manganese leads to an increase in the values of the absorption coefficient, and this means that the membrane material began to crystallize and homogeneity when it was saturated with manganese and that the process of distortion led to a reduction in crystal defects and a reduction in the levels of localized crystal that exist within the prohibited energy gap that was generated due to defects or defects within the crystal structure, and this is consistent with the researcher [29].

9.2.3. Transmittance

Figure 7 shows the relationship between permeability and wavelength, if the results show there is a decrease in permeability values whenever the percentage of manganese distortion increases as in Fig. 7, titanium oxide membranes have the highest permeability of about 80–90 at room temperature within the visible spectrum region, and Fig. 7 shows the transmittance spectrum with the wavelength of pure titanium oxide membranes tinged with manganese with smearing percentages of 1, 3, 5%. It is noted from the figure that the transmittance decreases with increasing distortion rates, but it begins to increase gradually and for all the prepared membranes when the wavelength increases, and this is consistent with Ref. [30], as the transmittance spectrum of these prepared membranes can be used in the manufacture of the photodetector because

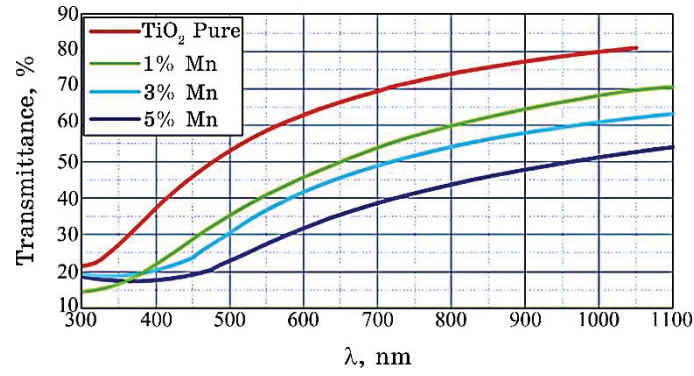


Fig. 7. Permeability spectrometry of prepared titanium oxide membranes.

it is a window to the visible and infrared regions.

9.2.4. Energy Gap

The optical energy gap of the membranes prepared from TiO_2 and pure and tinged with manganese was calculated and a graphical relationship was drawn between $2\alpha h\nu$ with the energy of the incident photon ($h\nu$) as shown in Fig. 8, as this figure shows that the change is linear in a certain range of photon energies (the range of the vis-

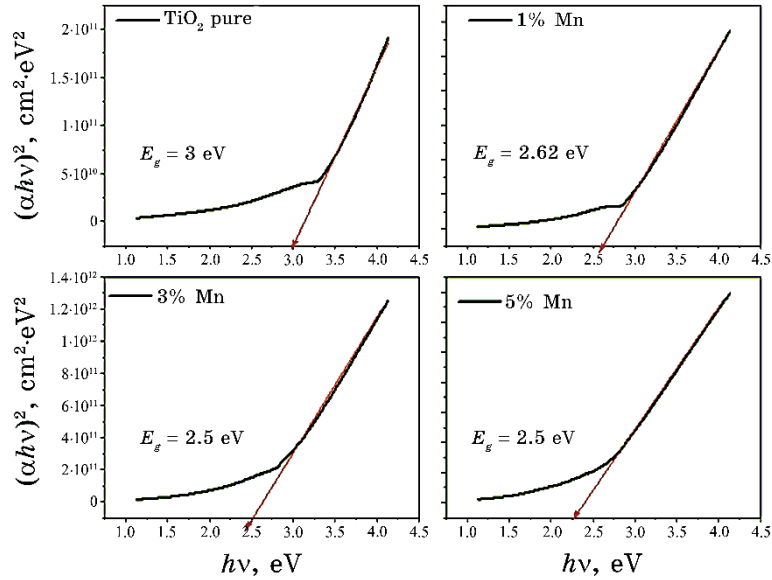


Fig. 8. Energy gap values of prepared titanium oxide membranes.

ible region). The energy gap value of the pure TiO_2 membrane was equal to 3 eV, but when titanium oxide was imbued with manganese, the energy gap began to decrease, and this is consistent with what the researchers came up with Ref. [31], the increase in distortion led to a decrease in the energy gap value from 3 eV for pure membranes to 2.25 eV for the retained membrane showing that the energy gap ratios for all distortion ratios and the reason is due to the presence of surface defects to the tail of the absorption curve [32].

REFERENCES

1. Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films. Ch 12. Mechanical Properties of Thin Films* (Academic Press–Elsevier Inc.: 2002), p. 711–781; <https://doi.org/10.1016/B978-012524975-1/50015-X>
2. Simon M. Sze, Yiming Li, and Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons: 2021).
3. Adamo R. Petosa, Deb P. Jaisi, Ivan R. Quevedo, Menachem Elimelech, and Nathalie Tufenkji, *Environmental Science & Technology*, **44**, No. 17: 6532 (2010); [doi:10.1021/es100598h](https://doi.org/10.1021/es100598h)
4. Meriem Boudiar, Faouzi Hanini, Abderrahmane Bouabellou, and Yassine Bouachiba, *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, **107**: No. 2: 1 (2023).
5. M. N. Leung, D. Y. Leung, and K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, Iss. 3: 401 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>
6. R. D. Tentu and S. Basu, *Curr. Opin. Electrochem.*, **5**: 56 (2017).
7. A. Soussi, A. Ait hssi, L. Boulkaddat, M. Boujnah, K. Abouabassi, R. Haounati, A. Asbayou, A. Elfanaoui, R. Markazi, A. Ihlal, K. Bouabid, N. El Biaze, *Computational Condensed Matter*, **29**: e00606 (2021); [doi:10.1016/j.cocom.2021.e00606](https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00606)
8. Swagata Banerjee, Dionysios Dionysiou, and Suresh Pillai, *Applied Catalysis B: Environmental*, **176–177**: 396 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>
9. I. D. Devadoss and S. M. Muthukumaran, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct.*, **72**: 111 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.04.022>
10. Ming Yin, Chun-Kwei Wu, Yongbing Lou, Clemens Burda, Jeffrey T. Koberstein, Yimei Zhu, and Stephen O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, Iss. 26: 9506 (2005); <https://doi.org/10.1021/ja050006u>
11. Houda Ennaceri, Mourad Boujnah, Abdelhafed Taleb, Asmae Khaldoun, Rodrigo Sáez-Araoz, Ahmed Ennaoui, Abdallah El Kenz, and Abdelilah Benyoussef, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, Iss. 30: 19467 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.015>
12. A. Arunachalam, S. Dhanapandian, and C. Manoharan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27**: 659 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3802-9>
13. Shuo Wang, Liming Bai, and Xinling Ao, *RSC Adv.*, **8**: 36745 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8RA06778C>
14. A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, and R. Sridhar, *Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **149**: 904 (2015);

15. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.014>
Subodh Srivastava, Sumit Kumar, V. N. Singh, M. Singh, and Y. K. Vijay, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 6343 (2011);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.141>
16. A. Elfanaoui, E. Elhamri, L. Boulkaddat, A. Ihlal, K. Bouabid, L. Laanab, A. Taleb, and X. Portier, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 4130 (2011);
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.057>
17. Prabitha B. Nair, V. B. Justinictor, Georgi P. Daniel, K. Joy, K. C. James Raju, David Devraj Kumar, and P. V. Thomas, *Prog. Nat. Sci.: Materials International*, **24**, Iss. 3: 218 (2014);
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.05.010>
18. Alexandre Bayart, Zhen Mian Shao, Anthony Ferri, Pascal Roussel, Rachel Desfeux, and Sébastien Saitzek, *RSC Adv.*, **6**: 32994 (2016);
<https://doi.org/10.1039/C6RA01225F>
19. Nandang Mufti, Ifa K. R. Laila, Hartatiek, and Abdulloh Fuad, *J. Phys. Conf.*, **853**: 012035 (2017); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/853/1/012035>
20. Jianying Shi, Jun Chen, Zhaochi Feng, Tao Chen, Yuxiang Lian, Xiuli Wang, and Can Li, *J. Phys. Chem.*, **111**, Iss. 2: 693 (2017);
<https://doi.org/10.1021/jp065744z>
21. A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, and G. Sivakumar, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **138**: 105 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.016>
22. Abdelmalek Kharoubi, Amar Bouaza, Bedhiaf Benrabah, Abdelkader Amari, Hadj Benhebal, Belkacem Khiali, and Cherifa Dalache, *Journal of Molecular and Engineering Materials*, **06**, No. 01n02: 1850001 (2018);
<https://doi.org/10.1142/S2251237318500016>
23. S. Asha Bhandarkar, Prathvi, Akshayakumar Kompa, M. S. Murari, Dhananjaya Kekuda, and Rao K. Mohan, *Optical Materials*, **118**: 111254 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111254>
24. Ahmed Mahmood and Mandar Chitre, *OCEANS 2015–Genova (Genova, Italy, 2015)*, p. 1; doi:10.1109/OCEANS-Genova.2015.7271550
25. Xiaoyang Yang, Yuxin Min, Sibai Li, Dawei Wang, Zongwei Mei, Jun Liang, and Feng Pan, *Catalysis Science and Technology*, **8**: 1357 (2018);
<https://doi.org/10.1039/C7CY02614E>
26. B. L. Theraja, *Modern Physics* (S. Chand and Company: 1987), p. 170.
27. Mohammad Reza Golobostanfard and Hossein Abdizadeh, *Ceram. Int.*, **38**: 5843 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.034>
28. A. M. Nawar, N. A. Aal. N. Said, F. El-Tantawy, and F. Yakuphanoglu, *IOSR-Jap*, **6**, No. 4: 17 (2014); <https://doi.org/10.9790/4861-06421722>
29. N. Najlaa and T. Latif Jamal M. Rzaiz, *Journal of University of Anbar for Pure Science (JUAPS)*, **4**, No. 1: 43 (2020); doi:10.37652/juaps.2022.172320
30. D. Komaraiah, E. Radha, J. Sivakumar, M. V. Ramana Reddy, and R. Sayanna, *Opt. Mater.*, **108**: 110401 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110401>
31. P. Dulian, W. Nachit, J. Jaglarz, P. Zięba, J. Kanak, and W. Żukowski, *Opt. Mater.*, **90**: 264 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.041>
32. V. R. Akshay, B. Arun, Guruprasad Mandal, and M. Vasundhara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**: 12991 (2019); <https://doi.org/10.1039/C9CP01351B>

PACS numbers: 51.50.+v, 52.80.Mg, 52.80.Tn, 52.90.+z, 79.60.Jv, 81.16.-c, 82.33.Xj

Умови синтезу ультрадисперсного вольфраму у високовольтному наносекундному розряді між електродами з вольфраму в інертних газах

О. К. Шуаїбов, Р. В. Грицак, О. Й. Миня, З. Т. Гомокі, М. І. Ватрала

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

Наведено електричні й оптичні характеристики високовольтного наносекундного розряду (ВНР) між електродами з вольфраму за атмосферних тисків інертних газів (He, Ar, Kr). Утворення ультрадисперсних частинок вольфраму відбувалося в процесі внесення парів вольфраму в розрядний проміжок внаслідок мікрровибухів неоднорідностей поверхонь електрод у сильному електричному полі й утворення ектонів. Це створювало передумови для синтезу ультрадисперсних частинок вольфраму в розрядній камері. Досліджено осцилограми напруги, струму, імпульсну потужність розряду й енергію, яка вносилася у плазму за один розрядний імпульс. Оптичні характеристики розряду досліджувалися з центральної частини розрядного проміжку величиною у 2 мм. Встановлено основні збуджені складові плазми парогазових сумішей He (Ar, Kr)–W за високих значень параметра E/N (E — напруженість електричного поля, N — сумарна концентрація частинок у плазмі).

The electrical and optical characteristics of a high-voltage nanosecond discharge (HVND) between tungsten electrodes at atmospheric pressures of inert gases (Ne, Ar, Kr) are presented. The formation of ultrafine tungsten particles occurred during the introduction of tungsten vapour into the discharge gap as a result of the microexplosions of electrode-surface inhomogeneities in a strong electric field and the formation of ectons. This creates prerequisites for the synthesis of ultrafine tungsten particles in the discharge chamber. The voltage and current oscillograms, the pulse discharge power, and the energy introduced into the plasma during one discharge pulse are studied. The optical characteristics of the discharge are studied from the central part of the discharge gap of 2 mm. The main excited components of the plasma of vapour–gas mixtures He (Ar, Kr)–W at high values of the parameter E/N (where E is the electric-field strength, N is the total concentration of particles in the plasma) are de-

terminated.

Ключові слова: високовольтний наносекундний розряд, вольфрам, інертні гази, ектони, плазма.

Key words: high-voltage nanosecond discharge, tungsten, noble gases, ectons, plasma.

(Отримано 28 березня 2024 р.)

1. ВСТУП

Незважаючи на велику кількість різних металевих наночастинок (НЧ), які були успішно одержані різними методами, знання про механізми зародження та росту їх у даному розряді все ще обмежені головним чином через відсутність експериментальних даних *in situ*.

У статті [1] повідомлялося про безрідинну синтезу НЧ міді із застосуванням магнетронного розряду у холодному буферному газі. Тут представлено результати мірянь рентгенівського розсіювання під малим кутом *in situ*, виконаних поблизу магнетронної мішені з міді в буферному газі аргоні. Показано, що формування НЧ міді відбувалося переважно в області, обмеженій магнетронним плазмовим кільцем. У цій зоні діаметер НЧ міді зростав від 10 до 90 нм.

Результати синтези НЧ вольфраму з використанням газового агрегаційного кластерного джерела на основі магнетронного розряду наведено в статті [2]. Наночастинок мали розміри у 70–100 нм, а їхню форму було зумовлено дендритною морфологією з розгалуженнями, які виходили із центру та розвивались у вигляді квітки. Структурні дослідження виявили наявність α -W-фази та залишкової β -W-фази.

У статті [3] повідомлялося про одержання однофазних нанопорошків α -W з використанням паравольфрамату амонію як вихідного матеріалу й оптимальних умов синтезу. Процес включав два етапи: радіочастотне індукційне термічне плазмове оброблення та термохімічне відновлення за 600–900°C. Оцінювався вплив температури відпалу на фазу та на розмір частинок вольфраму. Коли високочастотне індукційне термічне плазмове оброблення проводилося з Гідроґеном і без нього, то спостерігалось утворення змішаної фази α -W та β -W-нанопорошку і WO_3 -нанопорошку відповідно. Однофазний нанопорошок α -W був одержаний шляхом відпалу WO_3 -нанопорошку у водні (за температури у 700°C упродовж 10 хв.), в результаті чого утворилися гомогенні НЧ вольфраму малих розмірів ($\cong 21$ нм) без газової агрегації.

В статті [4] наведено огляд останніх досягнень у формуванні й осадженні НЧ методом газової агрегації. Приклади варіюються від шляхетних металів (Ag, Au) до реактивних металів (Al, Ti та Si) і відповідних оксидів. Акцент зроблено на механізмі росту наночастинок і їхніх властивостях. Повідомлялося також про розробку моделювання методом Монте-Карло пояснення механізму росту та динаміки утворення НЧ залежно від умов експерименту. Розглядалася роль слідових кількостей реактивних газів та імпульсної роботи плазми на процес зародження НЧ та обговорювалось оброблення НЧ у плазмовому середовищі, яке приводило до заряджання НЧ.

Про два способи одержання нановольфраму хемічними методами повідомлялося в статті [5]. НЧ вольфраму одержувалися шляхом водневого термічного відновлення оксиду Вольфраму за температур у 500–600°C або шляхом проведення піролізу. За допомогою рентгеноструктурної аналізи та сканувальної електронної мікроскопії було досліджено структуру та морфологію зразків нановольфраму. Одержані нанопорошки вольфраму мали розміри в діапазоні 7–30 нм (залежно від температури синтезу).

В статті [6] повідомлялися результати прямого одержання НЧ вольфраму з вольфрамового зливка методом електронно-променевого випаровування. Синтезу наночастинок було здійснено у високовакуумній установці з фізичним осадженням пари вольфраму й електронно-променевим випаровуванням. Розміри синтезованого нановольфраму були в діапазоні від 50 до 120 нм.

Результати дослідження УФ-випромінення високовольтного багатоелектродного розряду наносекундної тривалості по поверхні діелектрика у повітрі, який є перспективним для утворення мікро- та наночастинок оксидів перехідних металів, наведено в статті [7]. Розряд запалювався в формі набору послідовних мікроплазмових утворень з питомим енергетичним внеском на рівні 1 кДж/см³ і концентрацією електронів $y \cong 10^{17}$ см⁻³. У випромінненні плазми домінувало випроміннення атомів і йонів матеріалу електрод (мідь або неіржавійна криця). Результати мірювання інтенсивності УФ-випроміннення плазми показали, що ККД УФ-випромінювання відносно енергії, яку було внесено в розряд, сягав $\approx 1\%$.

Як впливає з вищенаведених матеріалів з синтезу нанопорошків вольфраму, для синтезу їх використовують магнетронні розряди низького тиску, хемічні методи, іскрові розряди наносекундної тривалості й електронний жмут. Ці методи, крім імпульсного розряду, потребують використання високовакуумної техніки, електронних жмутів або складних хеміко-технологічних реакторів.

Для спрощення техніки та технології синтезу нановольфраму

можливо використати реактор на основі перенапруженого наносекундного розряду з ектонним внесенням парів матеріялу електрод у плазму [8, 9], за допомогою якого були синтезовані мікрота наноструктури оксидів перехідних металів.

В даній статті наведено результати дослідження умов синтези нановольфраму в перенапруженому наносекундному розряді атмосферного тиску з ектонним механізмом внесення парів між електродами з вольфраму в інертних газах.

2. ТЕХНІКА Й УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження характеристик високовольтного наносекундного розряду (ВНР) між електродами з вольфраму в інертних газах проводилося з використанням експериментального стенда, схему й основні характеристики якого та систему вимірювання характеристик розряду наведено в статті [7]. Віддаль між електродами складала $d = 2$ мм. Електроди були встановлені в розрядну камеру, яку виготовлено з оргскла.

Для запалювання ВНР на електроди розрядної камери подавалися біполярні імпульси високої напруги тривалістю у 100–150 нс, амплітудою у ± 20 –40 кВ. Частота слідування імпульсів напруги знаходилася в діапазоні 80–1000 Гц. Тиск інертних газів складав 101,2 і 13,3 кПа.

Розрядний проміжок було перенапружено, що створило сприятливі умови для формування жмута «електронів-втікачів» високої енергії та супутнього рентгенівського випромінення [10].

Розрядну камеру відкачували форвакуумною помпою до залишкового тиску у 5–10 Па, а після в камеру напускали інертні гази. Діаметер циліндричних електрод з вольфраму складав 5 мм. Радіус заокруглення їхньої робочої торцевої поверхні був однаковим і дорівнював 3 мм.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ

За атмосферного тиску інертних газів і віддалі між електродами $d = 2$ мм ВНР мав вигляд яскравої центральної частини діаметром близько 2–3 мм і низки більш слабких струменів плазми, що відходили від її центральної частини. В інертних газах атмосферного тиску вигляд ВНР був подібним до ВНР між електродами з сульфіду Аргентуму в цих газах [11].

Осцилограми напруги, струму, імпульсна потужність для ВНР між електродами з вольфраму за різних тисків криптону наведено на рис. 1 за величини напруги на аноді тиратрона високовольтного модулятора імпульсів у 13 кВ.

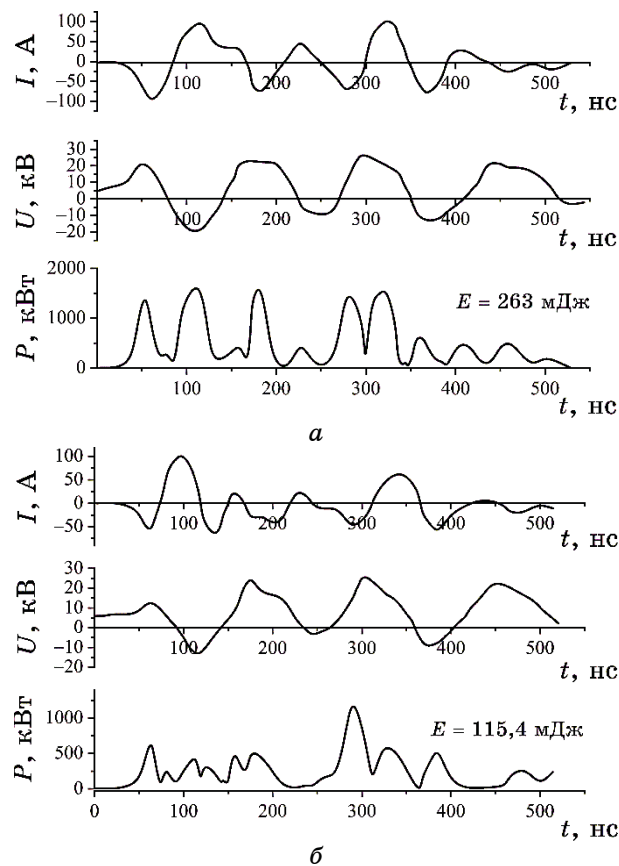


Рис. 1. Осцилограми струму, напруги й імпульсної потужності ВНР між електродами з вольфраму за міжелектродної віддалі у 2 мм і тисків криптон у 101,3 (а) і 13,3 кПа (б) ($U_{\text{зад}} = 13$ кВ).¹

Осцилограми напруги та струму були в формі згасних у часі осциляцій тривалістю близько 80–100 нс, що зумовлено неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора з опором навантаження. Повна тривалість осциляцій напруги на проміжку та розрядного струму досягала 500 нс.

За атмосферного тиску криптон максимальна імпульсна потужність складала 1,6 МВт (за $t_2 = 115$ нс), а енергетичний внесок у плазму складав 263 мДж (рис. 1, а). Зі зменшенням тиску криптон до 13,3 кПа ці характеристики зменшувалися до 1 МВт (за $t_4 = 280$ нс) і $E = 115,4$ мДж (рис. 1, б) відповідно.

На рисунку 2 наведено електричні характеристики ВНР в аргоні. Для ВНР в аргоні атмосферного тиску амплітуди першої, другої та третьої півхвиль напруги знаходилися в межах 20–22

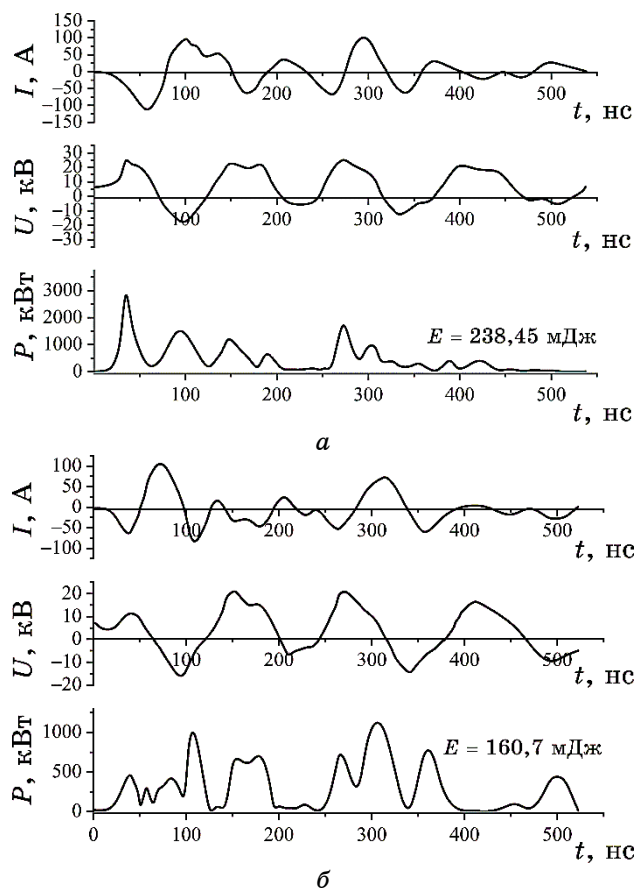


Рис. 2. Осцилограми струму, напруги й імпульсна потужність ВНР між електродами з вольфраму за тисків аргону у 101 (а) і 13,3 (б) кПа.²

кВ за часів $t_1 = 50$, $t_2 = 175$ і $t_3 = 300$ нс відповідно, а максимум струму складав близько 110 А ($t_1 = 60$ нс). Максимум імпульсної потужності ВНР сягав 2,7 МВт за $t_1 = 35$ нс, а енергетичний внесок у плазму за один розрядний імпульс складав ≈ 239 мДж.

Зі зменшенням тиску аргону до 13,3 кПа амплітуда першого негативного імпульсу напруги зменшувалася до 15 кВ, і він спостерігався за $t_1 = 100$ нс. Максимальна величина півхвилі струму досягала 100 А за час, близький до $t = 90$ –100 нс. Максимальна величина імпульсної потужності досягалася за час у 110 нс — 1 МВт (рис. 2, б), а внесок енергії у ВНР за один розрядний імпульс дорівнював 160,7 мДж.

Електричні характеристики ВНР у гелії за тих же умов збу-

дження розряду, що і в криптоні й аргоні, за формою були подібними до відповідних характеристик ВНР в криптоні й аргоні, але величини струмів і напруг були меншими, що привело до зменшення енергії розрядного імпульсу в 2–3 рази. Такий розподіл електричних характеристик ВНР в різних інертних газах ймовірно зумовлений різним опором плазми та різними умовами його узгодження з вихідним опором високовольтного модулятора.

Результати контрольних експериментів з ВНР атмосферного тиску в повітрі та кисні показали, що їхні енергетичні характеристики сумірні з відповідними даними для ВНР у криптоні й аргоні: енергія, що вносилася за один розрядний імпульс у ВНР в повітрі складала 312,6 мДж, в кисні — 245,4 мДж.

Спектри випромінювання ВНР в різних газопарових сумішах на основі парів вольфраму наведено на рис. 3. Результати розшифрування спектрів випромінювання плазми газопарових сумішей Kr–W, He–W наведено в таблицях 1 і 2. Для ідентифікації спектральних ліній у спектрах використовувалися довідники [12, 13].

Спектральні лінії атомів і йонів у ВНР у всіх газопарових сумішах на основі вольфраму спостерігалися на фоні неперервного випромінювання плазми. Найбільш яскраво цей континуум був виражений у випромінненні ВНР на основі криптому атмосферного тиску. Він спостерігався в спектральному інтервалі 400–500 нм. Широкий континуум у спектральній області 200–1100 нм пов'язаний з тепловим і рекомбінаційним випромінненням йонів важких інертних газів [14]. Він також проявлявся в плазмі на основі повітря та кисню (рис. 3). Континуум був практично відсутній у спектрі випромінювання ВНР на основі гелію за тих же самих умов експерименту (рис. 3).

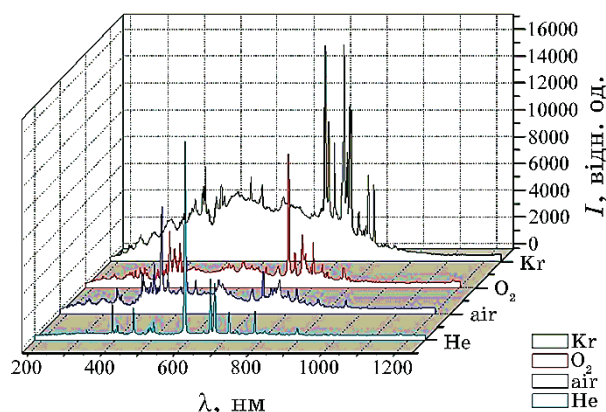


Рис. 3. Спектри випромінювання плазми ВНР в газопарових сумішах атмосферного тиску.³

ТАБЛИЦЯ 1. Результати ідентифікації спектрів випромінювання плазми ВНР між електродами з вольфраму за тиску криптону у 101,3 кПа ($d = 2$ мм, $f = 1000$ Гц).⁴

№	$\lambda_{\text{табл.}}$, нм	$I_{\text{експ.}}$, відн. од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$, еВ	$E_{\text{верх.}}$, еВ	Терм _{нижн.}	Терм _{верх.}
1	395,53	3822	WI	2,43	5,57	$5d^5 4s^4(G)6s^5 5S_6$	$5d^4 6s^4(^6D)7s^5 D_6$
2	400,87	4317	WI	0,365	3,45	$5d^5(^6S)6s^5 7S_3$	$5d^5(^6S)6p^7 P_4$
3	407,43	4614	WI	0,365	3,40	$5d^5(^6S)6s^5 7S_3$	$5d^5(^6S)6p^7 P_3$
4	437,61	7977	KrI	13,98	16,83	$4s^2 4p^4(^3P)5s^4 P_{5/2}$	$4s^2 4p^4(^3P)5p^4 D_{7/2}$
5	476,57	7133	KrII	14,26	16,87	$4s^2 4p^4(^3P)5s^4 P_{3/2}$	$4s^2 4p^4(^3P)5p^4 D_{5/2}$
6	557,02	7564	KrI	9,91	12,14	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_2$	$4s^2 4p^5(^2P_{1/2})5p^2 [3/2]_1$
7	587,09	6319	KrI	10,03	12,14	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_1$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [3/2]_2$
8	645,63	4999	KrI	11,44	13,36	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [5/2]_3$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [7/2]_4$
9	760,15	15804	KrI	9,91	11,54	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_2$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [3/2]_2$
10	769,45	12285	KrI	9,91	11,52	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_2$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [3/2]_1$
11	785,48	10471	KrI	10,56	12,14	$4s^2 4p^5(^2P_{1/2})5s^2 [1/2]_6$	$4s^2 4p^5(^2P_{1/2})5p^2 [1/2]_1$
12	792,85	4001	KrI	11,44	13,00	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [5/2]_2$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5d^2 [7/2]_3$
13	810,43	15856	KrI	9,91	11,44	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_2$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [5/2]_2$
14	819,00	9431	KrI	10,03	11,54	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_1$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [3/2]_2$
15	826,32	13535	KrI	10,64	12,14	$4s^2 4p^5(^2P_{1/2})5s^2 [1/2]_1$	$4s^2 4p^5(^2P_{1/2})5p^2 [3/2]_2$
16	829,81	13294	KrI	10,03	11,52	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_1$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [3/2]_1$
17	850,88	4039	KrI	10,64	12,10	$4s^2 4p^5(^2P_{1/2})5s^2 [1/2]_1$	$4s^2 4p^5(^2P_{1/2})5p^2 [3/2]_1$
18	877,67	7380	KrI	10,03	11,44	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_1$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [5/2]_2$
19	892,86	6489	KrI	9,91	11,30	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_2$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [1/2]_1$
20	975,17	849	KrI	10,03	11,30	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5s^2 [3/2]_1$	$4s^2 4p^5(^2P_{3/2})5p^2 [1/2]_1$

ТАБЛИЦЯ 2. Результати ідентифікації спектру випромінення плазми ВНР між електродами з вольфраму за тиску гелію у 101 кПа ($d = 2$ мм, $f = 1000$ Гц).⁵

№	$\lambda_{\text{табл.}}, \text{нм}$	$I_{\text{експ.}}, \text{відн. од.}$	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}, \text{еВ}$	$E_{\text{верх.}}, \text{еВ}$	Терм _{нижн.}	Терм _{верх.}
1	388,86	326	HeI	7,42	23,00	$1s2s\ ^3S_1$	$1s3p\ ^3P_1$
2	395,53	51	WI	2,43	5,57	$5d^5(^6G)6s\ ^5S_6$	$5d^46s(^6D)7s\ ^5D_6$
3	400,87	55	WI	0,365	3,45	$5d^5(^6S)6s\ ^7S_3$	$5d^5(^6S)6p\ ^7P_4$
4	407,43	63	WI	0,365	3,40	$5d^5(^6S)6s\ ^7S_3$	$5d^5(^6S)6p\ ^7P_3$
5	447,14	176	HeI	20,96	23,73	$1s2p\ ^3P_1$	$1s4d\ ^3D_2$
6	471,31	33	HeI	20,96	23,59	$1s2p\ ^3P_2$	$1s4s\ ^3S_1$
7	492,19	69	HeI	21,21	23,73	$1s2p\ ^1P_1$	$1s4d\ ^1D_2$
8	501,56	152	HeI	20,61	23,08	$1s2s\ ^1S_0$	$1s3p\ ^1P_1$
9	587,59	2136	HeI	20,96	23,07	$1s2p\ ^3P_2$	$1s3d\ ^3D_2$
10	656,28	449	H $_{\alpha}$	10,20	12,09	$2p\ ^2P$	$3d\ ^2D$
11	667,81	525	HeI	21,21	23,07	$1s2p\ ^1P_1$	$1s3d\ ^1D_2$
12	706,51	228	HeI	20,96	22,71	$1s2p\ ^3P_2$	$1s3s\ ^3S_1$
13	728,13	64	HeI	21,21	22,92	$1s2p\ ^1P_1$	$1s3s\ ^1S_0$
14	777,19	231	OI	9,14	10,74	$2s^2p^3(^4S)3s\ ^5S_2$	$2s^2p^3(^4S)3p\ ^5P_3$

У статті [15], де вивчалися характеристики іскрового розряду в аргоні атмосферного тиску між металевими електродами, в спектрі випромінення плазми також було зареєстровано інтенсивний континуум у діпазоні довжин хвиль 350–460 нм з максимумом для $\lambda = 420$ нм.

Спектральні лінії атома Вольфраму 395,53, 400,87, 407,43 WI нм (виділені в таблицях курсивом) спостерігались у ВНР у всіх робочих середовищах. Невелика кількість спектральних ліній атома Вольфраму у ВНР може бути зумовлена тим, що збуджені атоми та йони Вольфраму вступають у швидкі реакції утворення малих кластерів і наночастинок вольфраму. Інтенсивність випромінення спектральних ліній атома Вольфраму послідовно зменшувалась із заміною криптону на аргон і аргону на гелій, що узгоджується з величиною енергії, яка вносилась у розряд у цих плазмових середовищах.

В спектрах випромінення ВНР у газопарових сумішах у видимій і близькій інфрачервоній ділянках довжин хвиль спостерігались характеристичні спектральні лінії атомів He, Ar і Kr.

Механізм утворення збуджених атомів інертних газів у цих експериментах з великою ймовірністю визначається процесами збудження та йонізації електронами атомів інертних газів у ме-

тастабільних станах і йонів інертних газів в основному енергетичному стані, а також процесами їхньої рекомбінації з електронами.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що за атмосферного тиску гелію, аргону та крипто-ну між електродами з вольфраму за міжелектродної віддалі у 2 мм запалювався однорідний ВНР з максимальною амплітудою напруги одної полярности до 30 кВ і струму до 100 А у повітрі за $p = 101$ кПа. ВНР запалювався й існував у формі цугу окремих півхвиль тривалістю по $\cong 100$ нс з майже сталою амплітудою за тривалости цугу в межах 500 нс, що оптимально для руйнування поверхні електрод і синтези тонких плівок з такої плазми. Максимальна імпульсна потужність ВНР досягалася в криптоні — 2,6 МВт за найбільшої енергії в одному електричному імпульсі у 263 мДж. Зменшення тиску буферних газів з 101 до 13,3 кПа приводило до значного зменшення енергетичних характеристик розрядів.

Дослідження спектральних характеристик ВНР у газопарових сумішах Kr (Ar, He)–W показало, що в газопарових сумішах на основі крипто-ну й аргону спостерігався континуум, на фоні якого реєструвались обмежена кількість ліній атома Вольфраму та характеристичні лінії інертних газів. Інтенсивність випромінювання ліній атома Вольфраму зменшувалася послідовно з переходом від буферного газу крипто-ну до гелію. Зменшення тиску інертних газів і частоти слідування імпульсів струму з 1000 до 80 Гц приводило до значного зменшення інтенсивности всіх спектральних ліній і континууму. Найбільш ймовірними процесами утворення збуджених атомів і йонів буферного газу можуть бути процеси ступеневого збудження та йонізації, дисоціативного збудження та йонізації, збудження атомарних йонів електронами та процеси рекомбінації електронів з йонами.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Kousal, A. Shelemin, M. Schwartzkopf, O. Polonskyi, J. Hanuš, P. Solař, M. Vaidulych, Daniil Nikitin, P. Pleskunov, Z. Krtouš, T. Strunskus, F. Faupel, S. V. Roth, H. Biederman, and A. Choukourov, *Nanoscale*, **38**, No. 10: 18275 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8NR06155F>
2. T. Acsente, R. F. Negrea, L. C. Nistor, C. Logofatu, E. Matei, R. Birjega, C. Grisolia, and G. Dinescula, *Eur. Phys. J. D*, **69**: 161 (2015); <https://doi.org/10.1140/epjd/e2015-60097-4>
3. D. Shin, H.-W. Shim, B. Swain, K.-S. Park, and C.-G. Lee, *Korean J. Met. Mater*, **58**, No. 11: 798 (2020);

- <https://doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.11.798>
4. Oleksandr Polonskyi, Amir Mohammad Ahadi, Tilo Peter, Kenji Fujioka, Jan Willem Abraham, Egle Vasiliauskaite, Alexander Hinz, Thomas Strunskus, Sebastian Wolf, Michael Bonitz, Holger Kersten, and Franz Faupel, *Eur. Phys. J. D*, **72**, No. 93: 1 (2018); <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80419-8>
 5. Kh. A. Abdullin, A. A. Azatkaliev, M. T. Gabdullin, Zh. K. Kalkozova, B. N. Mukashev, and A. S. Serikkanov, *Phys. Solid State*, **60**: 2634 (2018); <https://doi.org/10.1134/S1063783419010025>
 6. R. Kh. Ashurov, Kh. B. Ashurov, V. N. Arustamov, I. Kh. Khudaykulov, and D. T. Usmanov, *Uzbek Journal of Physics*, **24**, No. 4: 268 (2022); <https://doi.org/10.52304/.v24i4.380>
 7. A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, Yu. N. Kozlov, I. A. Kossyi, M. A. Misakyan, I. V. Moryakov, M. I. Taktakishvili, N. M. Tarasova, and S. M. Temchin, *Plasma Phys. Rep.*, **45**: 246 (2019); <https://doi.org/10.1134/S1063780X19020016>
 8. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **56**, No. 4: 510 (2020); <https://doi.org/10.3103/S106837552004016X>
 9. O. K. Shuaibov, O. Y. Mynia, O. M. Malinin, R. V. Hrytsak, A. O. Malinina, A. I. Pogodin, and Z. T. Homoki, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **15**, No. 1: 01010 (2023); [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(1\).01010](https://doi.org/10.21272/jnep.15(1).01010)
 10. G. A. Mesyats, *Usp. Fizich. Nauk*, **165**, No. 6: 601 (1995); <https://doi.org/10.1070/%20PU1995v038n06ABEH000089>
 11. O. K. Shuaibov, R. V. Hrytsak, and R. P. Romanets, *The III International Scientific and Practical Conference 'Modern Challenges to Science and Practice' (January 24–26, 2022, Varna)*, p. 483.
 12. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*; https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
 13. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer: 1968).
 14. R. V. Hrytsak, O. K. Shuaibov, O. I. Mynia, and Z. T. Homoki, *Proceedings of the International Conference 'Uzhhorod School of Atomic Physics and Quantum Electronics' Dedicated to the 100th Anniversary of Professor I. P. Zapisochnyi (May 26–27, 2022, Uzhhorod): Book of Abstracts*, p. 199.
 15. V. S. Kurbanismailov, O. A. Omarov, and G. B. Ragimkhanov, *Prikladnaya Fizika*, **2**: 35 (2014) (in Russian).

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

¹ Fig. 1. Oscillograms of current, voltage, and pulse power of the HVND between tungsten electrodes at an interelectrode distance of 2 mm and krypton pressures of 101.3 (a) and 13.3 kPa (б) ($U_{ch} = 13$ kV).

² Fig. 2. Oscillograms of current, voltage and pulse power of the HVND between tungsten electrodes at argon pressures of 101 (a) and 13.3 (б) kPa.

³ Fig. 3. Radiation spectra of the HVND plasma in atmospheric pressure gas–vapor mixtures.

⁴ TABLE 1. Results of identification of the emission spectra of the HVND plasma between tungsten electrodes at a krypton pressure of 101.3 kPa ($d = 2$ mm, $f = 1000$ Hz).

⁵ TABLE 2. Results of identification of the emission spectrum of the HVND plasma between tungsten electrodes at a helium pressure of 101 kPa ($d = 2$ mm, $f = 1000$ Hz).

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Og, 72.80.Tm, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.40.Ri, 81.05.U-

Synthesis, Structure and Electromagnetic Properties of Composite Materials Based on Carbon Nanospheres

O. D. Rud¹, L. Yu. Matsui², L. L. Vovchenko², I. M. Kirian¹,
M. O. Rud¹, A. M. Lakhnyk¹, Yu. V. Lepeeva¹, A. P. Naumenko²,
O. S. Yakovenko², Ya. Ye. Pazdriy³, and D. V. Vinnychenko⁴

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

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

³*Quantum Satis Engineering,
1201, N. Orange Str.,
19801 Wilmington, U.S.A.*

⁴*Institute of Electrodynamics, N.A.S. of Ukraine.,
56, Beresteyskyi Ave.,
UA-03057 Kyiv, Ukraine*

The influence of carbon nanospheres (CNS) on the electromagnetic properties of composite materials is investigated. CNS are fabricated by high-frequency electrical-discharge treatment of propane-butane mixture in the ratio of 0.5:0.5. The structural characteristics of the synthesized materials are investigated through high-resolution electron microscopy and x-ray diffraction analysis. As revealed, the individual particles measured as of 20–40 nm in size assemble into agglomerates exhibiting a predominantly spherical morphology. Each particle is composed of multilayered, partially closed graphene shells with structural defects. As found, the synthesized material has graphite-like type of short-range atomic order. As shown, the addition of 10–20 wt.% of CNS into epoxy matrix results in increase of dielectric permittivity and shielding properties of composites in frequency range 26–40 GHz.

Досліджено вплив вуглецевих наносфер (ВНС) на електромагнетні властивості композитних матеріалів. ВНС одержували шляхом високочастотного електророзрядного оброблення пропан-бутанової суміші у співвідношенні 0,5:0,5. Структурні характеристики синтезованих матеріалів досліджено методами електронної мікроскопії високої роздільної здат-

ности та рентгеноструктурної аналізи. Виявлено, що окремі частинки розмірами у 20–40 нм збираються в агломерати, що мають переважно сферичну морфологію. Кожна частинка складається з багаточарових, частково замкнених графенових оболонок зі структурними дефектами. Встановлено, що синтезовані матеріали характеризуються графітоподібним типом близького атомового порядку. Показано, що додавання 10–20 мас.% ВНС до епоксидної матриці приводить до підвищення діелектричної проникності й екранувальних властивостей композитів у діапазоні частот 26–40 ГГц.

Key words: carbon nanospheres, permittivity, dielectric loss, electrical conductivity, electromagnetic shielding.

Ключові слова: вуглецеві наносфери, діелектрична проникність, електропровідність, діелектричні втрати, електромагнетне екранування.

(Received 29 November, 2024)

1. INTRODUCTION

The tremendous development of mobile communications, high-speed electronic switching components and circuits, radars, and systems of navigation operating in microwave range requires the effective protection of various electronic devices against the destructive impact of electromagnetic interference and ensuring electromagnetic compatibility. To solve this problem, the development of polymer composites filled with various nanoparticles is a perspective alternative way for efficient electromagnetic shielding [1, 2] compared with traditional metallic materials.

Among all the conductive nanofillers in polymer matrix, the nanocarbon is the most used as a component of polymer composites with carbon nanotubes, graphene, carbon black, carbon nanofibers and porous carbon due to the combined lightweight and remarkable mechanical, electrical and thermal properties as well as high corrosion resistance [3–5]. Nanocarbon fillers introduced in polymer matrix promote a significant increase in permittivity, and low dielectric loss at a low filler volume fraction, that is prospective for the development of high energy-density capacitors and electric field grading materials, owing to the unique property of dramatic increase in their dielectric constants near the percolation threshold [6, 7].

The observed enhancement in the permittivity can be attributed to the formation of a large network, which is composed of local microcapacitors with carbon particles as electrodes. Due to the high aspect ratio of nanocarbon fillers, carbon-based composites also exhibit enhanced microwave shielding properties and have demonstrated enhanced attenuation of electromagnetic radiation (EMR) due to the two

most important loss mechanisms, dielectric (dipolar) and conduction losses [8]. On the other hand, the good conductivity of carbon nanoparticles used as a microwave absorbing material has the shortcoming of poor impedance matching that results in high reflection of EMR on the first boundary ‘air–composite’. To change the balance between the electromagnetic reflection and absorption into high microwave absorption capability of polymer-filled composite, some alternative ways are used, such as combining dielectric and magnetic fillers [9], the special microstructure design of composite [10], the development of uniform core–shell microstructures [11], carbon micro- and nanospheres [12, 13, 14], or carbon nanonions (CNOs) particles [15, 16] that open up new perspectives for the creation the lightweight and highly efficient carbon-based microwave absorbing materials.

The special structure and high chemical activity of surface of the mentioned globular carbon particles, which are embedded in a polymer matrix results in the formation of a large number of active interfaces as centres for the multiple reflection and scattering of electromagnetic waves enhancing the microwave shielding–absorption capability of the composite. The electrical and electromagnetic properties of polymer composites filled with globular carbon particles significantly depend on the type, structure and morphology of carbon filler. For example, in Ref. [17], it was found that composites with content of mesoporous carbon hollow nanospheres (MCHS) lower than the percolation threshold possess excellent EMR absorbing behaviour, while composites with a MCHS content close to or higher than the percolation threshold reveal outstanding EM interference (EMI) shielding. Therefore, the EMR shielding effectiveness (SE) achieved an average value of 84.50 dB at MCHS content of 12 wt.%. On the other hand, for onion-like carbon (OLC)/polydimethylsiloxane composites with an average aggregate size of 250 nm, the percolation threshold was 10 vol.% and consequently, the electromagnetic shielding efficiency value is low [18].

This paper is focused on the synthesis of carbon nanomaterial by high-frequency electrical discharge treatment of hydrocarbon gases and study of their structural and morphology properties. In addition, we have prepared the epoxy composite materials (CMs) filled with synthesized nanocarbon materials—carbon nanospheres (CNS) to establish the influence of this type of nanocarbon filler on dielectric and shielding properties of two-phase CNS/epoxy CMs in a wide frequency ranges: 1–500 MHz and 26–40 GHz.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Synthesis of Carbon Nanospheres

The studied carbon nanospheres were synthesized by high-frequency

electrical discharge treatment of propane–butane mixture ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) in the ratio of 0.5:0.5. This technique was developed at the Institute for Pulse Research and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine. The main idea is to create non-equilibrium electric discharge plasma due to the high frequency of passing short high-voltage pulses in the medium of gaseous hydrocarbons [19]. Providing high temperature and pressure gradients as necessary conditions for the synthesis of carbon nanomaterials is achieved through the high rate of energy input into the plasma channels. Non-equilibrium plasma, generated by discharges with a frequency of kilohertz, makes it possible to involve rather large volumes of gas in the synthesis process. In a reactor with special electrode systems, at atmospheric or slightly elevated pressure, the reaction products condense in the gas environment near the plasma channels. Visual observation showed that the reaction products condense in a gaseous medium at one or more centimetres from the plasma channel. Synthesis products were collected sometime after the equipment was turned off, allowing enough time for synthesis products to settle.

2.2. Composite Fabrication

The preparation of epoxy-filled composites was performed *via* ultrasonic dispersing of carbon nanospheres and epoxy resin (L285) mixture with subsequent curing in Teflon forms for complete polymerization. The preparation procedure was described in detail in Ref. [20]. The composite mixture is placed in an ultrasonic bath BAKU for dispersion during 2 hrs at power of 50 W. Ultrasound allows increase the homogeneity of filler particles distribution and to reduce the agglomeration of nanocarbon filler. After ultrasonic dispersing the curing agent H285 was added in the amount of 40% by the weight of the epoxy resin L285 and then the composite mixture was subjected to mechanical mixing. After that, the mixture was poured into suitable Teflon moulds. The polymerization took place at least 24 hrs at room temperature. After that, for the complete polymerization, the samples were treated at a temperature that gradually increased from 40 to 80°C for 5 hrs. After cooling the samples, they are ready for the measurements. The content of nanocarbon filler (CNS) was fixed at 10 and 20 wt.%. The samples are accordingly marked as x CNS/epoxy, where x is the weight content of CNS in the composite.

2.3. Methods

The structure of the synthesized carbon materials has been analysed

using high-resolution electron microscopy, XRD analysis, and the radial distribution function method. X-ray analysis was performed on a standard DRON-4 diffractometer with MoK_α monochromatic radiation in the Debye–Scherrer geometry. Electron microscopy was carried out on a JEOL JEM-2100F high-resolution electron microscope.

The study of the complex permittivity (ϵ'_r , ϵ''_r) in the frequency range of 1–500 MHz was performed using Keysight Impedance Analyzer E4991B. The samples for the measurements were in the form of tablets with a diameter of 15 mm and a thickness of 1 mm. The shielding properties and complex permittivity spectra in the frequency range of 26.5–40 GHz were measured by Keysight PNA N5227A vector network analyser using the transmission–reflection method. The specimens were in the form of a plates with size $7.1 \times 3.5 \times 1.3 \text{ mm}^3$. The complex relative permittivity was derived from measured S -parameters (S_{ij}) of material using 85071 Agilent technology software [20].

Using S -parameters, the overall EMR shielding SE_T , shielding due to EMR reflection SE_R and absorption SE_A were determined [21]:

$$SE_R = 10 \lg(1 - |S_{11}|^2), \quad SE_T = 10 \lg(|S_{21}|^2), \quad SE_A = SE_T - SE_R. \quad (1)$$

And the EMR reflection R , transmission T and absorption A indices are related to scattering parameters, respectively, as follow:

$$R = |S_{11}|^2, \quad T = |S_{21}|^2, \quad A = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2. \quad (2)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structure and Morphology of Synthesized Carbon Nanomaterials

High-resolution electron microscopy was used to determine the structure of individual particles. Figure 1 shows the typical micrographs of carbon nanospheres obtained by electric discharge treatment of propane–butane. It can be seen, that particles are collected into agglomerates (Fig. 1, *a*) and exhibit a globular shape with a size of $\cong 20\text{--}40 \text{ nm}$. It was also found that CNS have a complex hierarchical structure. The internal structure of a single particle consists of non-closed defective graphene layers (Fig. 1, *b*). This is typical of amorphous carbon.

Figure 2 represents typical XRD diffraction spectra from the crystalline graphite and obtained carbon nanospheres. The XRD spectrum for the sample synthesized by electric discharge treatment of gaseous hydrocarbon shows an intense broad peak at $\cong 11.1^\circ$ coming from the (001) graphite crystal lattice plane (Fig. 2, *b*). This indicates that the material is characterized by an amorphous state and has a graphite-like

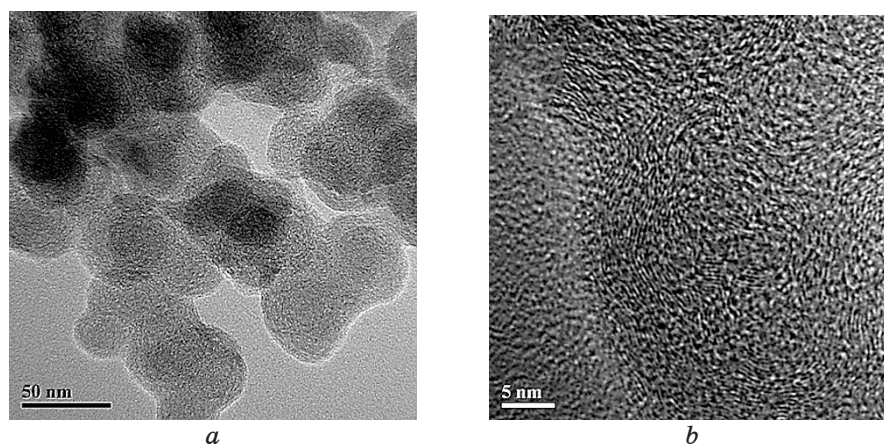


Fig. 1. High-resolution micrographs of carbon nanospheres obtained by electric discharge processing of propane–butane mixture.

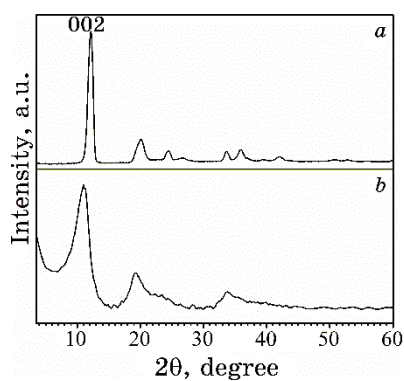


Fig. 2. Typical XRD patterns of graphite (*a*) and carbon nanospheres synthesized by electric discharge treatment of propane–butane mixture (*b*).

type of short-range atomic order. However, it should be noted that the maximum shifts to a smaller value 2θ relative to the position of the (002) peak of crystalline graphite (Fig. 2, *a*).

For a more detailed analysis of the material structure synthesized by electric discharge treatment of propane–butane mixture from XRD scattering intensities were calculated experimental structure factors (SF) and radial distribution functions (RDF) using the procedure described in Ref. [22]. The results of the calculated SF for the study samples are shown in Fig. 3, *a*.

On the SF of CNS, there is an intense peak with a maximum of $\sigma_1 = 1.74 \text{ \AA}^{-1}$, which corresponds to the graphite-like component. It confirms the conclusion that the obtained material possesses a

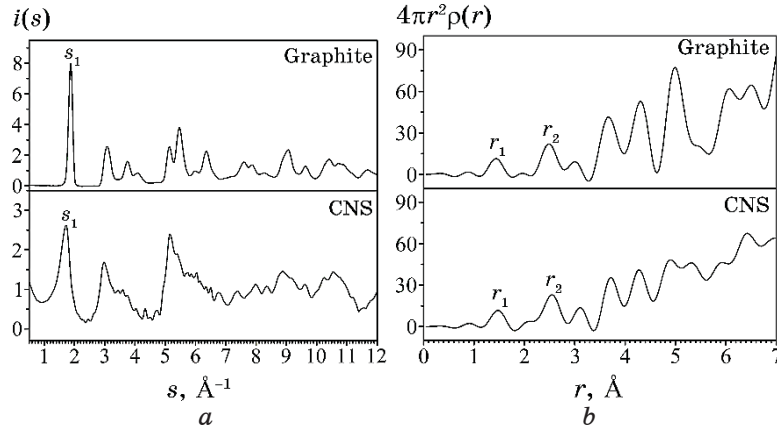


Fig. 3. Structure factors (a) and radial distribution function (b) of graphite and CNS.

graphite-like type of short-range atomic order. For crystalline graphite, the first peak has a position of $s_1 = 1.87 \text{ \AA}^{-1}$. By the width of the first maximum on the structure factor, using the formula given in Ref. [23], the size of ordering regions R_0 was determined. The calculation results obtained for all samples are presented in Table 1. It can be seen that the R_0 value for the CNS is of $\approx 38 \text{ \AA}$.

The first and second peaks in the radial distribution function of crystalline graphite are located at position of 1.43 and 2.48 $\text{\AA}$, respectively. The positions of these peaks on the RDF for the synthesized CNS shift to higher values of 1.46 and 2.54 $\text{\AA}$, respectively. A slight increase in the positions of the first and second co-ordination spheres indicates a partial disordering of the structure in comparison with that of crystalline graphite. The co-ordination number N_1 and bond angle Θ [22] are determined for samples from experimental RDF. The obtained data are represented in Table 1. The bond-angle Θ value for CNS is close to graphite (120°). However, the coordination number for them is much larger compared to graphite. Such an increase in the value of the coordination number may indicate that the CNS have a randomly close-packed structure.

3.2. Dielectric Properties of Epoxy Composites with Carbon Nanofiller

The complex permittivity ($\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$) spectra of CNS–epoxy composites in the frequency range 1–500 MHz were determined using Impedance analyser E4991B. In the frequency range 26–40 GHz, permittivity spectra were derived from the measured s -parameters spectra using PNA N5227A vector network analyser. The results

are presented in Fig. 4.

As seen in Fig. 4, the adding CNS particle into epoxy matrix results in an increase in permittivity ε' up to the values of 8 and 17 (at 1 MHz) for 10 wt.% and 20 wt.% of CNS in composite, respectively. Such increase of permittivity is related to the electric nature of nanocarbon particles, acting as dipoles and enhanced interfacial polarization due to large difference between the electrical conductivity of filler and matrix phase and accumulation of charge carriers on 'nanocarbon-epoxy' interfaces. The observed gradual decrease of permittivity is explained by the relaxation of dipole polarization and stimulation of hopping (tunnel) conductivity with increasing EMR frequency. The imaginary part of permittivity ε'' is also increased with CNS content, especially for the microwave range 26–40 GHz that testifies the increase of A.C. conductivity of the composite. It should be noted that the permittivity values for the studied epoxy composites with 3D CNS nanoparticles (content 10 and 20 wt.%) are significantly lower compared with epoxy composites filled with 2D graphite nanoplatelets and 1D carbon nanotubes (content up to 5 wt.%). Such a difference in permittivity value may be explained by the high aspect ratio of GNP and CNT particles and agrees with Maxwell Garnett model predictions for the composites with carbon fibres [24, 25].

Since the ratio between the real and imaginary parts of permittivity is often more convenient for determining the nature of composite interaction with the electric field than the value of the imaginary part of the dielectric permittivity ε'' , the dielectric-loss tangent $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ is used for the analysis of dielectric loss. Figure 4, *b* displays the dielectric-loss tangent $\tan\delta$ values for studied epoxy composites and as seen dielectric loss significantly increases with

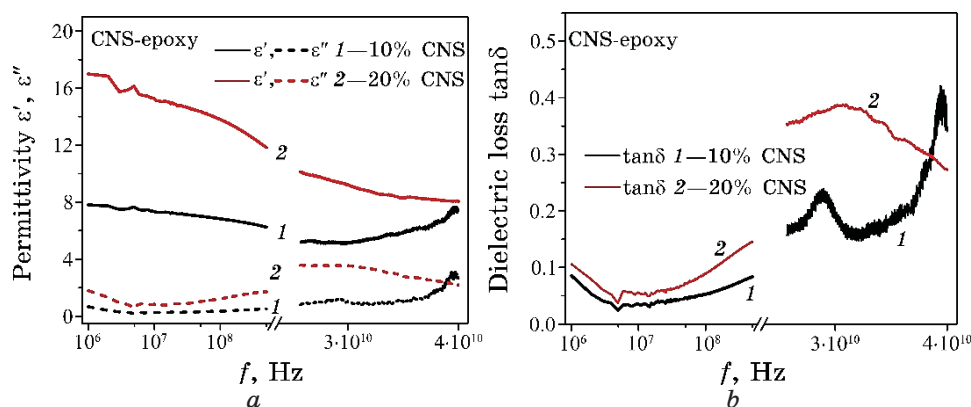


Fig. 4. Complex permittivity (*a*) and dielectric loss tangent (*b*) for CNS-epoxy CMs.

frequency, which is related to the increased conduction loss due to enhanced A.C. conductivity.

The conduction losses in composites occur from the electric leakage between electroconductive fillers and are described by the following equation [26]:

$$\varepsilon''_{rc} = \sigma_{D.C.} / (2\pi f \varepsilon_0). \quad (3)$$

Using the relation (3) the values of A.C. conductivity was calculated, and $\sigma_{A.C.}(f)$ dependences for the samples with 10 and 20 wt.% CNS are presented in Fig. 5.

As seen in this figure, the electrical conductivity increases with increasing frequency for all investigated frequency ranges. Such behaviour of A.C. conductivity $\sigma(f)$ can be described by an empirical Jonscher's power law, where the free term $\sigma_{D.C.}$ is the electrical conductivity at direct current [27]:

$$\sigma(f) = \sigma_{D.C.} + A f^u. \quad (4)$$

The parameter A represents the strength of polarizability in the sample, whereas the parameter u represents the reactivity between the sample constituent (such as the interaction between the fillers or the fillers with the polymeric chains).

In the case of studied CMs with 10 and 20 wt.% of CNS, the value of $\sigma_{D.C.}$ is low that results in a gradual increase of conductivity σ with f . The change in the A.C. electrical conductivity results from restructuring and reordering of charges at the sample's interface under an external electric field and interface polarization. As the frequency increases

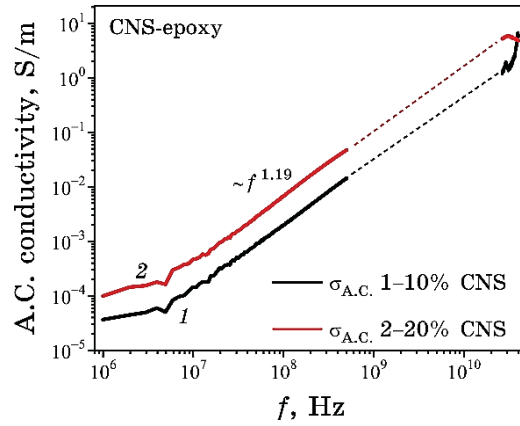


Fig. 5. A.C. conductivity of epoxy composites CNS/epoxy *versus* frequency with filler content 10 and 20 wt.%.

es, the capacitive resistance will decrease sharply, and some microcapacitors (formed by electrically conductive particles or clusters) become electrically conductive (activation of current carrier hopping (or tunnelling) increases), which leads to a decrease in permittivity and an increase in electrical conductivity. It was found that $\sigma(f) \propto f^{1.19}$, i.e., exponent $u > 1$. Usually, exponent u lies in the range, and change $\sigma_{A.C.}$ with frequency is described within the correlated barrier hopping (CBH) model [28]. Such an increase of u exponent was also observed for PVA-treated MWCNT electrolyte composites [29] and testifies to a more complicated conduction mechanism in percolative nanocarbon-filled polymer composites.

3.3. Shielding Properties of Nanocarbon–Epoxy Composites

The development of polymer composite materials filled with electrically conductive carbon nanoparticles is the perspective way to achieve the excellent microwave shielding and absorption properties. The greater the number of charges (especially free current carriers) in the material, the higher is the level of EMR interaction with this material, and accordingly, the greater the EMR attenuation inside the sample.

The efficiency of the shield is determined by two main mechanisms: the reflection of part of the EMR from the front surface of the shield and the absorption of part of the EMR inside the shield material. Therefore, the total shielding efficiency of the material $SE_T = 10 \log T$ is the sum of the term due to absorption SE_A and term due to reflection SE_R [30]:

$$SE_T = SE_R + SE_A. \quad (5)$$

The value SE_A characterizes the ability of the shield material to absorb the EMR that has transmitted inside the shield and the closer the ratio SE_A/SE_T to 1, the higher the absorption capability of the shield material. There is the following relation for the absorption term SE_A depending on the shield thickness l and the skin-depth δ_s ($\delta_s = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma}$) [31]:

$$SE_A = -8.7 l / \delta_s = -8.7 l \alpha, \quad (6)$$

where α is the EMR attenuation index. The index α and the skin-depth are determined by the electrodynamic parameters of the material—permittivity ε and permeability μ . Thus, the larger the shield thickness and the smaller the skin-depth the higher EMR shielding due to absorption. In addition, the presence of a large number of ‘filler–polymer’ interfaces in the composite promotes the high attenuation of

EMR due to effective processes of multiple reflection and electromagnetic wave scattering on these interfaces [32].

The shielding term due to reflection SE_R is determined by the impedance mismatch at the first boundary ‘air–shield’: the high impedance mismatch (as for metallic shields with high electrical conductivity) results in high EMR reflection index $|S_{11}|^2$ and enhanced SE_R shielding term.

The experimental results on the CNS/epoxy composites EMR shielding characteristics are presented in Fig. 6.

Figure 7 also presents the spectra of EMR reflection R , transmission T and absorption A indices for studied CNS/epoxy composites, which shows what part of incident electromagnetic radiation is reflected, absorbed inside the sample and transmitted through the shield.

As one can see in Fig. 6, the EMR shielding SE_T achieves the values 4–6 dB for 10 CNS/epoxy composite and increases with CNS content (20 wt.% CNS) up to the values 6–9 dB in the studied frequency range. Such an increase of SE_T values correlates with enhanced electrical conductivity due to a large number of added charge carriers. However, in epoxy CMs filled with 10–20 wt.% of CNS, the percolation threshold is not achieved, so D.C. electrical conductivity is low and shielding due to absorption (SE_A) is lower compared to the shielding due to reflection (SE_R), especially, for 10CNS/epoxy CNS (see Fig. 6, *b*). The decrease of EMR shielding $|SE_T|$ with frequency is explained by the dominating contribution of EMR reflection into total EMR shielding due to impedance mismatch at the first boundary ‘air–composite sample’. As seen from Fig. 7, for studied composites at $f = 26.5$ GHz, EMR reflection index R is much higher (0.6–0.7) compared to EMR absorption index

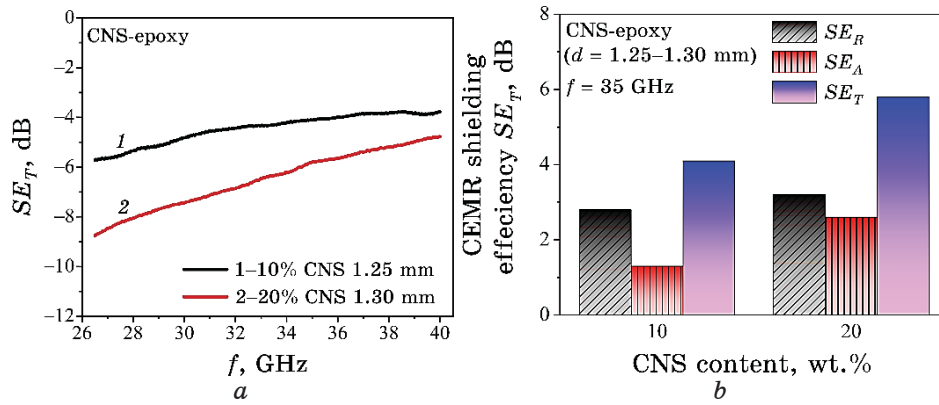


Fig. 6. Dependences of SE_T (*a*) on frequency and SE_T constituents on carbon nanospheres content in CNS/epoxy composites at 35 GHz (*b*). The thickness of the samples is of ≈ 1.3 mm.

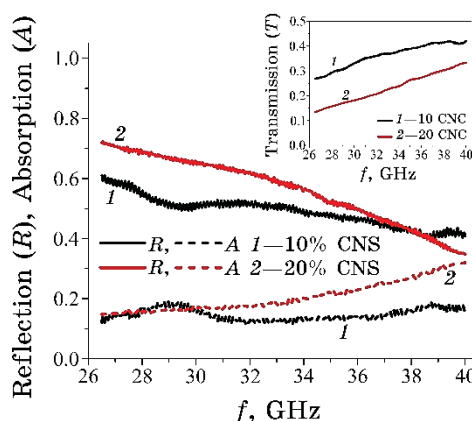


Fig. 7. EMR reflection, R transmission T and absorption A indices *versus* frequency for CNS/epoxy composites filled with 10 and 20 wt.% of CNS: solid line—reflection index, dashed line—absorption index and the inset displays EMR transmission index.

A (0.12) and decreases with frequency that results in a decrease in total shielding efficiency SE_T (increase of EMR transmission index T with f). The improvement of shielding and absorption capabilities of CNS-filled epoxy composites may be achieved via the increase of CNS content or combination of CNS filler with other conductive particles, such as 1D carbon nanotubes, 2D graphite nanoplatelets, or magnetic nanoparticles.

3. CONCLUSION

The effect of carbon nanomaterials, produced by high-frequency electrical discharge treatment of propane–butane mixture, on the electromagnetic properties of composite materials is established. It is revealed that individual particles represent carbon nanospheres (CNS) measuring 20–40 nm in size and assemble into agglomerates. Each particle is composed of multilayered, partially closed graphene shells with structural defects. The synthesized material has graphite-like type of short-range atomic order.

As shown, the addition of 10–20 wt.% of CNS into epoxy matrix results in an increase of complex dielectric permittivity $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$ that is related to the electric nature of nanocarbon particles, acting as dipoles and enhanced interfacial polarization due to the large difference between the electrical conductivity of filler and matrix phase. The observed increase of the imaginary part of permittivity ε_r'' with CNS content, especially, for the microwave range 26–40 GHz, testifies the increase of A.C. conductivity, which obeys the

empirical Jonscher's power law and increases due to the activation of current carrier hopping (or tunnelling) with frequency.

The electromagnetic shielding efficiency of CNS-filled epoxy composites SE_T increases compared to neat epoxy resin in the frequency range 26–40 GHz that correlates with enhanced electrical conductivity due to a large number of added charge carriers. The increase of CNS content up to 20 wt.% promotes the enhancement of EMR shielding due to absorption SE_A ; however, the contribution to shielding due to reflection SE_R is still dominant in total EMR shielding efficiency.

This work was partially supported by project #8F-2024, which involved joint teams of scientists from Taras Shevchenko National University of Kyiv and the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

REFERENCES

1. J. Guo, X. Li, Z. Chen, J. Zhu, X. Mai, R. Wei, K. Sun, H. Liu, Y. Chen, N. Naik, and Z. Guo, *J. Mater. Sci. Technol.*, **108**: 64 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.049>
2. Ján Kruželák, Andrea Kvasničáková, Klaudia Hložeková, and Ivan Hudec, *Nanoscale Advances.*, **3**, No. 1: 123 (2021); <https://doi.org/10.1039/D0NA00760A>
3. A. Kaushal and V. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**: e51444 (2022); <https://doi.org/10.1002/app.51444>
4. E. Mikinka and M. Siwak, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **32**: 24585 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06900-8>
5. M. Zhang, H. Ling, T. Wang, Y. Jiang, G. Song, W. Zhao, L. Zhao, T. Cheng, Y. Xie, Y. Guo, W. Zhao, L. Yuan, A. Meng, and Z. Li, *Nano-Micro Lett.*, **14**: 157 (2022); <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00900-x>
6. R. Hashemi and G. J. Weng, *Carbon*, **96**: 474 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.103>
7. X. Xiong, H. Zhang, H. Lv, L. Yang, G. Liang, J. Zhang, Y. Lai, H.-W. Cheng, and R. Che, *Carbon*, **219**: 118834 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.118834>
8. R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R. K. Singh, W. K. Tan, K. K. Kar, and A. Matsuda, *Carbon*, **177**: 304 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.091>
9. B. Zhao, Y. Li, H. Ji, P. Bai, S. Wang, B. Fan, X. Guo, and R. Zhang, *Carbon*, **176**: 411 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.136>
10. G. Yang, M. Wang, J. Dong, F. Su, Y. Ji, C. Liu, and C. Shen, *Compos. B Eng.*, **246**: 110253 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110253>
11. Y. Zhao, H. Zhang, X. Yang, H. Huang, G. Zhao, T. Cong, X. Zuo, Z. Fan, S. Yang, and L. Pan, *Carbon*, **171**: 395 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.036>
12. Y. Song, F. Yin, C. Zhang, W. Guo, L. Han, and Y. Yuan, *Nano-Micro Lett.*,

13. Zhiqiang Lei, Yankang Wu, Liping Tang, and Jian Chen, *Polymer. Composite*, **43**, Iss. 11: 8181 (2022); <https://doi.org/10.1002/pc.26986>
14. M. Ghnimi, M. Mbarek, M. M. Almonneef, H. Ghalla, and K. Alimi, *Theor. Chem. Acc.*, **139**: 04 (2020); <https://doi.org/10.1007/s00214-020-02619-7>
15. F.-D. Han, B. Yao, and Yu-jun Bai, *J. Phys. Chem. C*, **115**: 8923 (2011); <https://doi.org/10.1021/jp2007599>
16. G. Siemiaszko, J. Breczko, A. Hryniewicka, A. Ilnicka, K. H. Markiewicz, A. P. Terzyk, and M. E. Plonska-Brzezinska, *Sci. Rep.*, **13**: 6606 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33874-w>
17. C. Wu, Y. Liu, and G. Zhao, *ACS Appl. Nano Mater.*, **7**, No. 8: 8926 (2024); <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00438>
18. J. Macutkevicius, I. Kranauskaite, J. Banys, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, and O. Shenderova, *J. Appl. Phys.*, **115**: 213702 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4880995>
19. L. Z. Boguslavskii, A. D. Rud', I. M. Kir'yan, N. S. Nazarova, and D. V. Vinnichenko, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **2**: 105 (2015); <https://doi.org/10.3103/s1068375515020027>
11. L. Vovchenko, O. Lozitsky, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Zagorodnii, and M. Skoryk, *Mater. Chem. Phys.*, **240**: 122234 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122234>
12. N. Abbas and H. T. Kim, *Macromol. Res.*, **24**: 1084 (2016); <https://doi.org/10.1007/s13233-016-4152-z>
13. J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, **37**: 129 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
14. A. D. Alekseev, G. M. Zelinskaya, A. G. Ilinskii, I. G. Kaban, Yu. V. Lepeyeva, G. S. Mogilny, E. V. Ul'yanova, and A. P. Shpak, *Fiz. Tekh. Vys. Davl.*, **3**: 35 (2008).
15. L. Vovchenko et al., *Dielectric and Microwave Absorbing Properties of Epoxy Composites with Combined Fillers Nanocarbon/Inorganic Particles* (Eds. Z. Bartul and J. Trenor) (New York: Advances in Nanotechnology–Nova Science Publishers: 2023).
16. M. Y. Koledintseva, R. E. DuBroff, and R. Schwartz, *Progress in Electromagnetics Research*, **99**: 131 (2009); <https://doi.org/10.2528/PIER09091605>
17. W. Chao, H. Xingyi, W. Xinfeng, X. Liyuan, Y. Ke, and J. Pingkai, *Nanoscale*, **5**, No. 9: 3847 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3NR00625E>
18. J. C. Dyre and T. B. Schroder, *Rev. Mod. Phys.*, **72**: 873 (2000); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.873>
19. S. R. Elliott, *Adv. Phys.*, **36**, No. 2: 135 (1987); [doi:10.1080/00018738700101971](https://doi.org/10.1080/00018738700101971)
20. H. AlFannakh and S. S. Ibrahim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **33**: 24137 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09092-x>
21. R. Schulz, V. Plantz, and D. Brush, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, **30**, Iss. 3: 187 (1988); [doi:10.1109/15.3297](https://doi.org/10.1109/15.3297)
22. Singh Kuldeep, Ohlan Anil, and S. K. Dhawan, *Nanocomposites—New Trends and Developments* (Ed. Farzad Ebrahimi) (InTechOpen: 2012), p. 15–33.
23. T. Shang, Q. Lu, J. Zhao, L. Chao, Y. Qin, N. Ren, Y. Yun, and G. Yun, *Nanomaterials*, **11**: 1444 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11061444>

PACS numbers: 07.57.-с, 78.20.Ci, 78.67.-n, 78.70.Gq, 81.16.-с, 82.35.Nр, 89.20.Bb

Захист від надвисокочастотного електромагнетного випромінення багат шаровими полімеркомпозитними покриттями

В. М. Коржик¹, П. Д. Стухляк², О. М. Берднікова^{1,3}, О. В. Тотосько²,
Д. П. Стухляк², О. І. Дем'янов¹, К. М. Лепіліна³

¹Інститут електрозварювання ім. Е. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна

²Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя,
вул. Руська, 56,
46001 Тернопіль, Україна

³Науково-дослідний інститут зварювальних технологій імені Є. О. Патона
в провінції Чжецзян,
вул. Фенар, 233,
311225, район Сяошань, Ханчжоу, Китайська Народна Республіка

Конструювання захисних екранів здійснюють шляхом створення покриттів з різних за складом шарів і за фізичними характеристиками наповнювачів у полімерній матриці. Виготовлення багат шарового покриття здійснювали шляхом поетапного формування різних за складом шарів з епоксидних композитів, виходячи з наступного. Під час створення композитів використано принцип зростання провідності шарів у міру наближення до тильної сторони захисного покриття. Задавали різні магнетні та діелектричні властивості матеріалів шарів для забезпечення фазово-структурних відмінностей на межі поділу фаз як в самому матеріалі, так і на межі поділу фаз шарів. Використано також тришарове покриття, виконане ультразвуковою металізацією полімеру зі збереженням принципу зміни токопровідності шарів. В дослідженнях використано вуглетканину, що покрита міддю та ніклем. Шари ніклю на поверхні міді виконують дві функції: збільшують внутрішнє відбивання у матеріалі шару та захищають мідь від окиснення. В дослідженнях використано епоксидну діанову смолу марки ЕД-20 і наповнювачі. Матеріали різних шарів містять компоненти та наповнювачі нанорозмірів і близьких до нанорозмірів частинок високої очистки для дослідження взаємодії з електромагнетним випроміненням (ЕМВ). Чергуванням шарів, що вбирають, розсіюють або відбивають ЕМВ, досягали розширення діапазону частот. Використано багат шарові покриття. Виконання першого шару з діелектричного матеріалу близьким за хвильовим опором до значення хвильового опору зовнішнього середо-

вища істотно зменшить відбивання ЕМВ покриттям в цілому. Вбирання та розсіювання електромагнетної енергії реалізується на межі поділу шарів з різними коефіцієнтами відбивання. Слід зауважити, що спостерігається взаємодія електромагнетної енергії з дисперсними частинками наповнювачів, які мають високу електропровідність, що додатково розширює діапазон частот під час екранування ЕМВ.

The development of modern industry raises the problem of creating new materials for various functional purposes. One of the most important tasks is to develop protective shields against electromagnetic radiation (EMR), including at high frequencies. The primary task in this area of research is to expand the frequency range of protective shielding for the equipment and biological objects. The design of protective shields is carried out by creating multilayer coatings with different properties of the layers. Achievement of the specified characteristics is carried out by adjusting the composition of the material of the layers. The use of polymeric materials is promising in solving this problem. The modification and filling of layers based on epoxy composites is carried out with nanoparticles with different physical characteristics. The multilayer coating is made by phased formation of layers of different composition from epoxy composites based on the following. The principle of changing the electrophysical characteristics of the layers is used to create the composites. It is important to increase the conductivity of the layers as they approach the back of the protective shielding coating. Different magnetic and dielectric properties of the layer materials are set to ensure phase-structural differences at the interface both inside the material itself and at the interface of the layers. Many industries use large-size polymer products with long-dimensional surfaces of complex profiles. These include, in most cases, computer equipment housing parts. The use of such products made of thermoplastic polymeric material requires their protection against external influences, including external intrusion, electromagnetic radiation of various frequencies. In this regard, for comparison, a three-layer metal coating is studied. Formation of it is performed by the method of arc metallization from wire under ultrasonic spraying and from metal powder on the polymeric surface of a 3-mm thick polycarbonate plate. The principle of changing the interaction of EMR with the materials of the layers, which is set by their characteristics, is preserved. Continuity of the applied layers is ensured. Studies on EMR shielding are carried out in the frequency range of 30–3000 MHz. Epoxy-diane resin of ED-20 grade and fillers are used in the experiments. In the formation of a multilayer epoxy coating, a carbon fibre coated with copper and nickel is used as a base. The nickel layer on the copper surface performs two functions: it increases the internal reflection in the layer material and protects copper against oxidation. This ensures the stability of electrophysical characteristics. The back layer of the protective coating is the specified conductive carbon fibre + ED-20, the backside of which is additionally coated with a composite containing dispersed copper. On the opposite side, the next layer is applied to the composite fabric: Co + ED-20. Next, a layer is formed from the material—powder (Co + Ni + Fe + Si + C) + ED-20. The closest layers to the EMR source are made on the base of ED-20 with nanocarbon multi-

layer tubes. In this case, we should expect an improvement in the absorbing properties of EMR. By alternating layers, which absorb, scatter, or reflect electromagnetic waves, the frequency range is expanded. Multilayer coatings are used. Making the outer layer of dielectric material close in wave impedance to the value of the wave impedance of the external environment will reduce significantly the reflection of EMR by the coating as a whole. The absorption and scattering of electromagnetic energy is realized at the interface of layers with different reflection coefficients. The interaction of electromagnetic energy with dispersed particles of fillers having high electrical conductivity is observed that additionally provides an expansion of the frequency range of protection against EMR. It has been established experimentally that the use of epoxy multilayer and three-layer metal coatings on a polycarbonate plate provides a different shielding mechanism.

Ключові слова: екранування, електромагнетне випромінення надвисокої частоти, епоксидні композити, багатошарові покриття, вуглетканина, поглинання, відбивання.

Key words: shielding, high-frequency electromagnetic radiation, epoxy composites, multilayer coatings, carbon fabric, absorption, reflection.

(Отримано 3 березня 2024 р.; остаточний варіант — 17 квітня 2024 р.)

1. ВСТУП

Конструювання та виготовлення захисних екранувальних покриттів для різних частотних діапазонів електромагнетного випромінення (ЕМВ) становлять важливу, але складну проблему для її реалізації. Даний напрям досліджень у теперішній час розвивається за рахунок створення матеріалів для багатошарових покриттів, що здатні значно поліпшити екранувальні функції в широкому діапазоні частот, в тому числі й у надвисокочастотному (НВЧ). Складний механізм поширення, відбивання, вбирання та розсіювання ЕМВ в екранувальних матеріалах, а також технологічні складності суміщення їхніх компонентів і формування у виробі з науково-прогнозованими електромагнетними характеристиками в широкому діапазоні частот зумовлюють використання різноманітних вже наявних екранувальних матеріалів і покриттів на їхній основі. Класифікацію таких матеріалів можна провести за елементним складом, мікроструктурою, фазовою організацією тощо. За фазовим складом матеріали можна розділити на гомогенні та гетерогенні, тобто ті, що складаються з однієї, двох і більше фаз [1, 2]. Гомогенні матеріали вирізняються ізотропними властивостями та характеризуються однорідною структурою. В залежності від електромагнетних властивостей їх поділяють на провідні, магнетні та діелектричні. Слід наголосити, що

теорію екранування засновано на двох фундаментальних принципах — на відбиванні та вбиранні електромагнетних хвиль під час переходу через межу поділу фаз з одного матеріального середовища до іншого. Обидва вказані ефекти понижують енергію електромагнетного поля, що пройшла за екран. Можна й дещо по іншому сформулювати фізичний сенс екранування від електромагнетних перешкод. В основі екранування ЕМВ лежать два фізичних принципи — поляризація та магнетування матеріалу в шарах екрану. Поширюючись у цих матеріалах, електромагнетне випромінення (ЕМВ) створює змінне електричне поле, енергія якого перетворюється у теплову енергію практично повністю в радіовбиральних і мінімально в радіопрозорих матеріалах. У таких матеріалах і конструкціях поряд з діелектричними та магнетними втратами мають місце дисперсія, дифракція, інтерференція та внутрішнє відбивання електромагнетних хвиль, що викликають додаткове пониження енергії ЕМВ. Вироби з зазначених матеріалів вбирають електромагнетну енергію. Основу радіовбиральних матеріалів складають органічні чи то неорганічні матеріали. Як активний вбиральний компонент, вводять порошки графіту, металів та їхніх карбідів.

Градiєнтні радіовбиральні матеріали конструктивно виконано багатошаровими; їхні структурні характеристики забезпечують задану зміну діелектричної проникності пошарово по товщині екрану. У даному випадку зовнішній шар виготовляють з твердого діелектрика з діелектричною проникністю, близькою до 1 (наприклад, з полімерного матеріалу, зміцненого кварцовим скловолокном). Наступні шари виготовляють з діелектриків із більш високою проникністю (проникність епоксидної смоли з наповнювачем становить 25). Для збільшення вказаного показника використовують графітовий пил як вбирач ЕМВ. Описана структура багатошарового покриття сприяє мінімальному відбиванню радіохвиль від поверхні покриття та збільшенню поглинання їх з проникненням у глибину покриття екрану.

З розвитком технології виготовлення композиційних матеріалів, властивості яких можуть змінюватися в широких межах шляхом підбору матеріалу зв'язувача та наповнювача, особливу увагу приділяють гетерогенним радіовбиральним середовищам. Матеріали як вбирачі ЕМВ одержують методами порошкової металургії та з використанням технології виготовлення композиційних матеріалів у випадку використання полімерних зв'язувачів. В якості вихідної сировини застосовують неорганічні порошки та волокна. Їх формують закріпленими у зв'язувальному матеріалі на основі сполук — неорганічних (оксидів Алюмінію, Титану та ін.) або органічних (термореактивних смол, полімерних матеріалів, виробів з пластмас, парафінів то-

що) [3–5]. Такі матеріали мають як високу ефективність екранування, так і значний коефіцієнт вбирання ЕМВ; однак часто застосування їх обмежено вузьким частотним діапазоном. Останні дослідження в області розробки композиційних матеріалів, спрямовані на розширення частотного діапазону електромагнетних екранів і одержання багатофункціональних конструкцій виробів у вигляді покриттів, добре представлено в роботах [2, 5–13]. Збільшення ефективності вказаних градієнтних матеріалів досягали підбором шарів і розміщенням їх у порядку збільшення електричних і магнетних втрат у міру віддалення від джерела ЕМВ у системі «вільний простір–шари екрану–об’єкт захисту». Градієнтні матеріали можуть бути виконані у вигляді багатошарових структур або з неперервною зміною параметрів матеріалу по глибині. Причому необхідно підбирати шарі, що розміщені ближче до джерела ЕМВ, таким чином, щоб забезпечити зростання [7–18] характеристик по внутрішньому відбиванню електромагнетних хвиль. Загальна ефективність у даному випадку визначається в основному властивостями матеріалу шарів всередині екрану [19–23].

В зв’язку з викладеним вище розробка захисних покриттів та екранів з них, у тому числі й ширококосмугових, є актуальною задачею сучасного матеріалознавства. В таких покриттях розширення діапазону захисту від електромагнетних хвиль реалізують за рахунок внутрішнього розсіювання та вбирання їхніх магнетної й електричної складових за мінімального відбивання від поверхні покриття.

Метою даної роботи є створення багатошарових покриттів для розширення частотного діапазону захисту від електромагнетних хвиль шляхом формування багатошарових покриттів з різними за складом і призначенням шарами з використанням термореактопластів (епоксидних композитів) і термопластів (полікарбонату).

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Методика створення матеріалів для екранування ЕМВ

Випробування матеріалів для екранування ЕМВ здійснювали згідно зі стандартом ASMT D4935-18 (GB/T 30142-2013, КНР). Рекомендовані значення для вимірювання екранування за частоти ЕМВ і віддалі між антеною й екранувальним матеріалом такі: 0,3 м (10–30 кГц), 0,6 м (1–18 ГГц), 1 м (30–1000 МГц), 0,3 м (18–40 ГГц). Слід наголосити, що частотний діапазон випробувань охоплює всі типи антен — кільцеву (рамкову), вертикально поляризовану монопольну, біконічну, дипольну, логаритмічну періодичну, рупорну. Принципову схему, зразки для випробувань

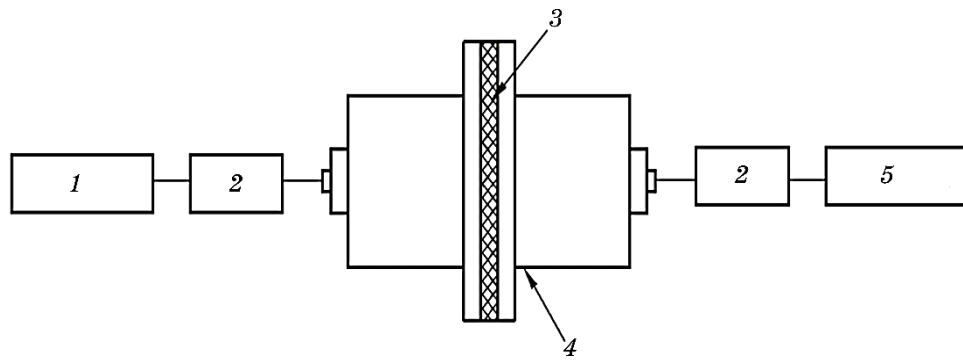


Рис. 1. Принципова схема тестової системи генератора сигналів-аналізатора спектру: 1 — генератор сигналів; 2 — атенюатор; 3 — зразок; 4 — фланцевий коаксіальний пристрій; 5 — електромагнетний аналізатор.¹

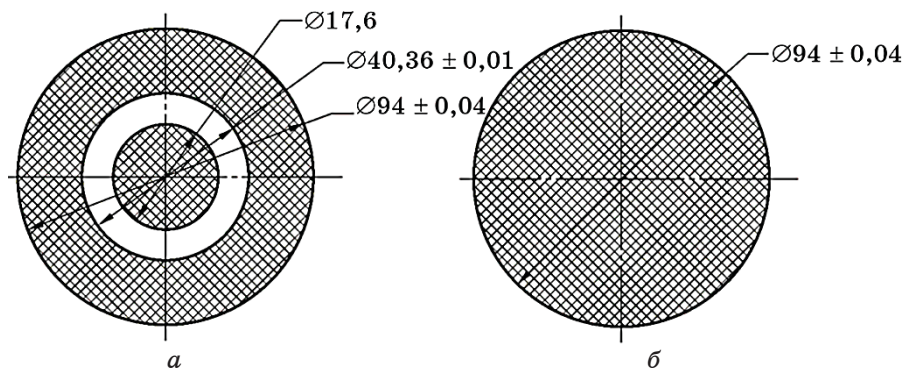


Рис. 2. Зразки для випробувань екранувальної здатності покриття: а — еталонний зразок; б — зразок для випробувань.²

та конфігураційну схему тестувань показано на рис. 1–3. Під час випробувань охоплювали діапазон частот, що використовують у роботі різних антен (табл. 1), та рекомендовані віддалі від джерела ЕМВ до зразка для випробувань (табл. 2).

2.2. Зразки для випробувань

Зразки для випробувань виготовляли у вигляді пластин з розмірами, що відповідають рис. 2, б. Зразок (екран 1) виготовлено у вигляді пластини з полікарбонату товщиною у 3,0 мм сформованим зі сторони дії ЕМВ трьома шарами: з цинку (Zn) товщиною у 50–120 мкм, міді (Cu) товщиною у 120–150 мкм і зі стопу на ос-

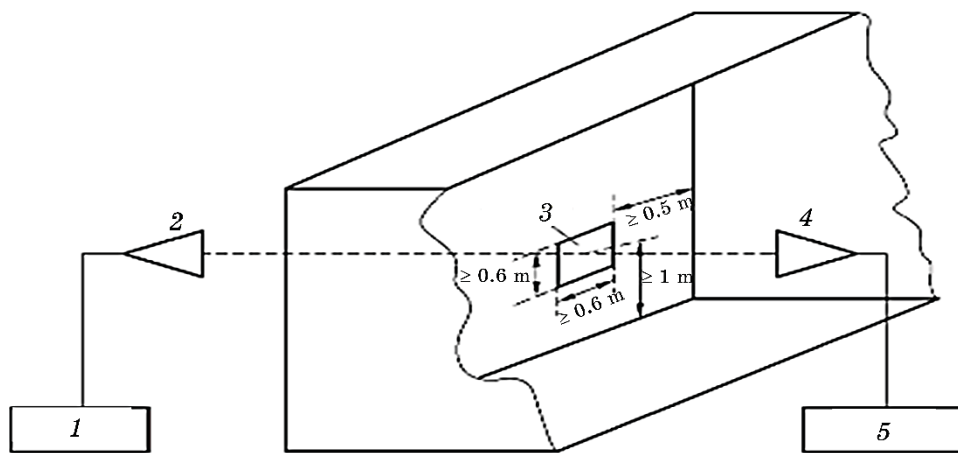


Рис. 3. Конфігураційна схема тестування методом екранованого приміщення (вікно 0,6 м): 1 — обладнання для запуску; 2 — запускова антена; 3 — випробувальний зразок; 4 — приймальна антена; 5 — пристрій для одержання сигналу.³

ТАБЛИЦЯ 1. Антени, що використовують у кожному діапазоні частот.⁴

Діапазон частот	Тип антени
10 кГц–30 МГц	Кільцева (рамкова)
10 кГц–30 МГц	Вертикально поляризована монопольна
20 МГц–200 МГц	Біконічна
100 МГц–1000 МГц	Дипольна
200 МГц–1000 МГц	Логаритмічна періодична
1 ГГц–40 ГГц	Рупорна

нові кобальту (Co(71.2) + Ni + Fe + Si + C) товщиною у 150 мкм.

Також виготовлено пластину для випробувань (екран 2) у вигляді багат шарового покриття наступним чином (рис. 4): як зв'язувач використано епоксидну діанову смолу (марки ЕД-20) та затверджувач — поліетиленполіамін (ПЕПА).

Використання вказаних інгредієнтів уможлиблює формувати виріб за кімнатних температур. Тильний шар захисного покриття виконано з ЕД-20, що містить 50% дисперсної міді високої очистки. Наступний шар виконано на основі токопровідної вуглетканини товщиною у 0,3–0,35 мм, що має мідне покриття. Для захисту від окиснення на шар міді нанесено шар ніклю. Фактично така вуглетканина з металевими шарами на поверхні складається з трьох матеріалів, що сприяє зміні механізму взаємодії їх з ЕМВ. Далі таку тканину просочують епоксидним композитом

ТАБЛИЦЯ 2. Рекомендована віддаль між антеною та матеріалом екрану.⁵

Діапазон частот	Віддаль
10 кГц–30 МГц	0,3 м
10 кГц–30 МГц	0,3 м
30 МГц–1000 МГц	1,0 м
1 ГГц–18 ГГц	0,6 м
18 ГГц–40 ГГц	0,3 м
10 кГц–30 МГц	0,3 м

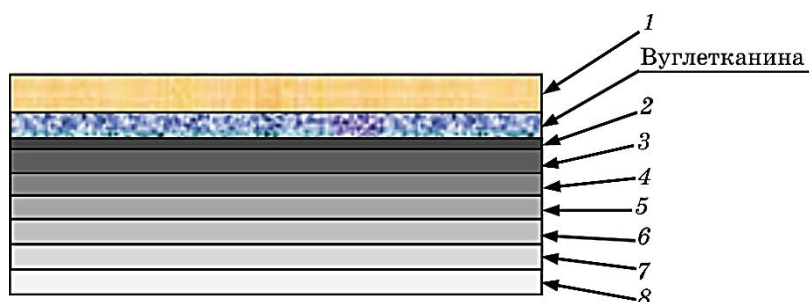


Рис. 4. Схематичне зображення епоксикомпозитного багатошарового покриття (екран 2). 1 — шар епоксикомпозиту (ЕК), що містить 50% дисперсної міді; вуглетканина, просочена ЕК, що містить 50% порошку кобальту; 2 — ЕК, що містить 50% порошку кобальту; 3 — ЕК, що містить 50% порошку кобальту наступного складу $\text{Co}(71,2) + \text{Ni}(12,2) + \text{Fe}(6,2) + \text{Si}(7,3) + \text{C}(3,2)$; 4 — ЕК, що містить 30% порошку кобальту наступного складу $\text{Co}(71,2) + \text{Ni}(12,2) + \text{Fe}(6,2) + \text{Si}(7,3) + \text{C}(3,2)$; 5 — ЕК, що містить нанорозмірні вуглецеві багатошарові трубки (НВБТ) (співвідношення компонентів, мас.ч.: ЕД-20:ПЕПА:НВБТ = 100:11:10); 6 — ЕК, що містить НВБТ, поєднаний зі спиртом ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (співвідношення компонентів, мас.ч.: ЕД-20:ПЕПА:НВБТ: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 100:11:12:12); 7 — ЕК, що містить нанорозмірні вуглецеві багатошарові трубки (НВБТ) (співвідношення компонентів, мас.ч.: ЕД-20:ПЕПА:НВБТ = 100:11:3); 8 — ЕК, що містить нанорозмірні вуглецеві багатошарові трубки (НВБТ) (співвідношення компонентів, мас.ч.: ЕД-20:ПЕПА:НВБТ = 100:11:1.3). Товщина шару складає 0,15–0,2 мм.⁶

(ЕД-20 + Со у співвідношенні 1:1). Дисперсність порошку Со — 1–2 мкм (з чистотою 99,99%). Далі формують два шари, на основі ЕД-20 та з суміші порошків $\text{Co}(71,2) + \text{Ni}$, Fe, Si, С (решта). Далі формують чотири шари на основі ЕД-20, що містить нановуглецеві багатошарові (НВБШ) трубки різної концентрації, та технологічних добавок.

2.3. Металографічні дослідження

Металографічні дослідження одержаних зразків виконували за допомогою світлової мікроскопії. Зразки для досліджень готували на високошвидкісних полірувальних кругах з використанням алмазних паст різної дисперсності. Дослідження мікроструктури виконували на металографічному мікроскопі Zeiss AXIO Imager M2. Зображення мікроструктур одержано за допомогою цифрової фотокамери OLYMPUS-BX3.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Запропоновано багат шарові покриття для захисту від електромагнетного випромінення (ЕМВ) на основі епоксидних композитів, що містять різні функціональні шари. Як правило, використання матеріалів для вузького діапазону частот не ефективне навіть за незначної зміни частоти. Товщина таких покриттів вимірюється половиною довжини хвилі, що обмежує його широке використання в діапазоні промислових частот.

Формування покриттів на пластині з полікарбонату товщиною у 3,0 мм здійснювали послідовно: з цинку, міді та на основі стопу Со з використанням методу плазмового надзвукового напорошення. Виявлено істотне збільшення екранувальних властивостей. Вказане композиційне покриття сформовано з суцільних шарів, а ефективність захисту об'єкта реалізовано, ймовірно, за рахунок відбивання падної хвилі ЕМВ. Результати випробувань представлено в табл. 3.

Далі здійснювали конструювання захисних покриттів шляхом створення багат шарового епоксидного покриття (екран 2). В різних шарах використовували наповнювачі, різні за складом і фізичними характеристиками, для матеріалу шарів. Схему такого

ТАБЛИЦЯ 3. Результати випробувань покриття на полікарбонаті (екран 1).⁷

Частота, МГц	SE, дБ	SE, %
30	-74,571	99,99999650
50	-63,586	99,99995720
100	-66,263	99,99997636
250	-76,019	99,9999750
500	-81,208	99,99999924
1000	-96,734	99,99999998
2000	-68,214	99,99998991
3000	-59,027	99,99987489

покриття представлено на рис. 4. Використано розмір дисперсних частинок у нанодіапазоні та близькому до нього. Як основу, використано вуглетканину, що покрита міддю та ніклем. Формування багатошарового покриття здійснювали шляхом поетапного формування різних за складом шарів з епоксидних композитів, виходячи з наступного. Забезпечували зміну магнетних і діелектричних властивостей матеріалів шарів у міру наближення до тильної сторони захисного покриття. Шари, що були сформовані у тильній частині покриття, виконано токопровідними. Під час виготовлення багатошарового покриття гарантували фазово-структурні відмінності на межі поділу фаз як між шарами, так і між поверхнею наповнювачів і зв'язувачем у композитному матеріалі шару покриття.

Експериментально встановлено зміну екранувальних характеристик пластини з нанесенням багатошарового матеріалу в залежності від частоти ЕМВ (табл. 4).

Таке виконання багатошарового екрану враховує узгодження хвильового опору поверхні екрану з хвильовим супротивом середовища, де поширюється ЕМВ. Узгодженням вбиральних характеристик матеріалів шарів у покритті, в тому числі й шару, що контактує з оточувальним простором, істотно зменшили інтегральний ефект відбивання електромагнетних хвиль. Вказаний принцип конструювання забезпечить екранування за рахунок вбирання енергії ЕМВ. У запропонованих багатошарових екранах вбирання хвилі відбувається за рахунок багаторазового перевідбивання електромагнетної хвилі всередині екрану між шарами (рис. 5). На нашу думку, вбирання електромагнетної енергії від-

ТАБЛИЦЯ 4. Результати випробувань покриття на полікарбонаті (екран 1).⁸

Результати випробувань		SE, %
Частота, МГц	SE, дБ	
30	53,3114	GB/T 30142-2013
80	35,495	GB/T 30142-2013
150	35,9944	GB/T 30142-2013
300	38,9050	GB/T 30142-2013
450	44,6881	GB/T 30142-2013
915	39,0895	GB/T 30142-2013
1000	36,0041	GB/T 30142-2013
1500	43,1591	GB/T 30142-2013
1800	39,7509	GB/T 30142-2013
2450	44,1561	GB/T 30142-2013
3000	38,1705	GB/T 30142-2013

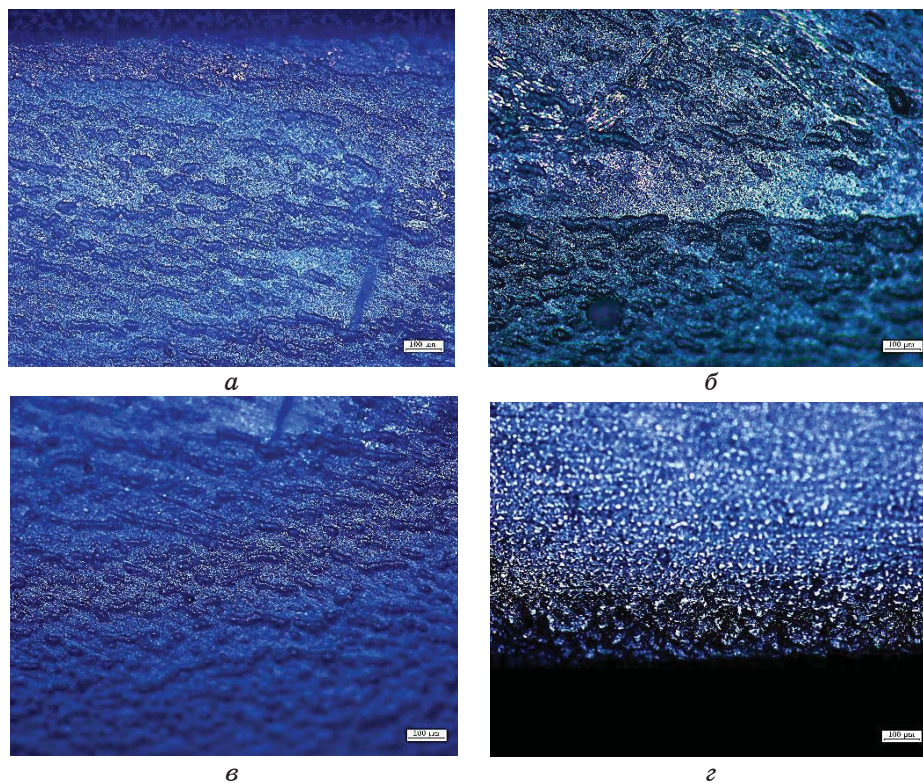


Рис. 5. Мікроструктура покриття на основі епоксидних багатошарових композитів: тильний шар (*а*) захисного покриття; токопровідна (*б*) вуглетканина + ЕД-20 + Со; ЕД-20 + порошок (Со + Ні + Fe + Si + С), шари на основі ЕД-20 + НВБТ (*в*, *г*).⁹

бувається за рахунок діелектричних, магнетних втрат і втрат на провідність, що максимально збільшило ефективність екранування. Результати досліджень добре узгоджуються з даними робіт ряду авторів [6–10].

У даному матеріалі використано принцип поступової зміни опору та провідності вільного простору на поверхні падіння електромагнетної хвилі до більш низького опору та більш високої провідності шарів покриття з наближенням до його задньої (тильної) поверхні. Цю поступову зміну може бути досягнуто зміною властивостей матеріалу, що реалізують з використанням різних вуглецевих наповнювачів. Такі композитні матеріали, крім вбирання ЕМВ, можуть значно розширити частотний діапазон за невеликої товщини покриття [15].

Доведено, що з використанням феромагнетних плівок ефективність екранування можна збільшити шляхом розбиття товстого

шару металу на більш тонкі, ізолювані один від одного шари [16]. Слід зауважити, що технологічні можливості одержання епоксидних багатошарових композитних вбиральних матеріалів дають змогу реалізувати їх у широкому діапазоні концентрацій наповнювачів. Слід очікувати ефективність використання в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні ЕМВ. Для порошкових матеріалів, призначених для об'ємного вбирання енергії ЕМВ, одним із головних є забезпечення заданої мікроструктурної організації в шарах матеріалу [17–19]. Оцінку ролі розміру ізолюваних металевих частинок і мікрооб'єктів для екранів електромагнетного захисту наведено в роботі [20]. Максимальне ущільнення в матеріалі типу метал–оксид Алюмінію спостерігали за масового вмісту в стопах металевих компонентів у 40–50%. Збільшення відсоткового вмісту металевого компонента призводить до пониження ефекту об'ємного вбирання. Падна хвиля практично повністю відбивається. Матеріал такого шару працює як суцільний металевий екран, що і спостерігали за використанням полікарбонату з тришаровим металевим покриттям (екран 1). Такі закономірності справедливі для широкого діапазону частот і кутів падіння електромагнетних хвиль [15]. Електродинамічний розрахунок таких сумішей може бути проведений як для звичайних магнетодіелектриків з використанням ефективних показників магнетної та діелектричної проникностей. У нашому випадку важливим є конструювання як самого шару, так і багатошарового покриття з різними функціональними властивостями шарів. Слід науково направлено використовувати вихідні компоненти або їхню суміш для одержання матеріалів для різних шарів із наперед заданими властивостями. Радіовбиральні матеріали (РВМ) на основі епоксидних композитів з вуглецевим наповненням мають порівняно невелику щільність, однак товщину покриття можна регулювати в широкому діапазоні шляхом послідовного формування шарів [20].

Доведено, що найліпші електродинамічні, механічні та захисні характеристики мають багатошарові матеріали і сформовані покриття на їхній основі, що реалізовані з використанням всіх вище перерахованих механізмів взаємодії ЕМВ з екранами. Запропоновано багатошарові ферит-діелектричні матеріали з токопровідним, у тому числі й металевим, наповнювачем. Доведено ефективність використання епоксидних композитних багатошарових матеріалів, що мають плавний (поступовий) перехід від властивостей вільного простору до властивостей матеріалу шарів покриття з високими значеннями електропровідності та магнетних втрат. Водночас, для збільшення вбирання ЕМВ може бути використане резонансне вбирання енергії електромагнетного поля в окремих шарах. Епоксидні композитні матеріали можуть бути

використані, і в більшості випадків їх використовують, у вигляді покриттів.

У розробленому покритті для вбирання використовують металеві дисперсні наповнювачі, що забезпечують додаткове розсіювання ЕМВ, підвищують механічну міцність і поліпшують тепловідводні характеристики. Виходячи з результатів досліджень з'явилася можливість створення ширококутових вбирачів ЕМВ. У даному випадку слід враховувати властивості дисперсних наповнювачів у різних шарах. Запропоновані епоксидні композити можуть також бути використані як конструкційний матеріал для оболонкових виробів. Останні можуть бути виготовлені для формування полімерних композитів відомими високопродуктивними методами, у тому числі багатошаровим пресуванням під час вакуумування (епоксидні композити, реактопласти) і литвом під тиском (термопластичні матеріали) з наступним нанесенням металевих шарів (метод металізації за газотермічного напорощення).

Розробку та проєктування РВМ засновано на аналітичних методах розрахунку й експериментальних дослідженнях. Задача формування захисних покриттів полягає в тому, щоб за заданими параметрами вихідних електромагнетних полів і конструкцій вбиральних і відбивальних екранів визначити ступінь захисту. Водночас, визначають розподіл електромагнетних параметрів по товщині у багатошаровому покритті, обґрунтовують електродинамічний модель для розрахунку. На основі експериментальних досліджень проводяться розрахунки коефіцієнта відбиття або коефіцієнта проходження ЕМВ в заданому діапазоні частот. Слід зауважити, що товщина шарів легко задається конструктивно під час виготовлення РВМ. Найбільш важливим питанням під час розробки РВМ є завдання прогнозування для одержання заданого коефіцієнта відбиття (проходження) в необхідних діапазонах частот ЕМВ за заданих параметрів матеріялу екрана [22, 23].

Визначення електромагнетних параметрів компонентів композиційних матеріялів шарів, розподіл їх по його товщині, забезпечення радіотехнічних характеристик і можливості фізичної реалізації композитів з РВМ і вбирачів електромагнетного випромінювання входять в задачу синтезу за заданого частотного діапазону і їх детально проаналізовано в роботі [20]. У процесі розробки РВМ підбором спеціальних засобів і розподілом їхніх електродинамічних і електрофізичних характеристик по фазовому простору матеріялу можна одержати дуже невелике відбивання ЕМВ, практично до долей відсотків. В роботі [21] на основі Френелевої формули запропоновано методику проєктування багатошарових вбиральних екранів. Вказана методика дає змогу виконати розрахунок оптимальних ширококутових вбирачів з урахуванням

частотної дисперсії діелектричної та магнетної проникностей матеріалів шарів. Вбирання електромагнетної хвилі супроводжується омичними або гістерезисними втратами [23]. Омичні властивості матеріялу спостерігали, наприклад, у пластику з порошковим наповнювачем.

Таким чином, використання багатошарового покриття на основі епоксидних композитів поліпшує екранувальні характеристики у діпазоні частот 30–3000 МГц на 35–53 дБ, а за плазмового формування покриття за цих же частот спостерігали зменшення згасання електромагнетного випромінення на 59–96 дБ. Зі збільшенням частоти ЕМВ слід очікувати підвищення екранувальної здатності розроблених матеріалів.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, запропоноване багатошарове покриття на основі епоксидних композитів може бути використане як екран від електромагнетного випромінення у діпазоні частот 30–3000 МГц.

Встановлено, що рівень випромінення після екрану знижується на 35–53 дБ за вказаного епоксидного матеріялу. Із покриттями на полікарбонаті за плазмового формування трьох металевих суцільних шарів на вказаних частотах після екрану спостерігали зменшення електромагнетного випромінення на 59–96 дБ.

В розроблених матеріялах реалізовано принцип зміни електромагнетних характеристик (провідності, магнетних і діелектричних характеристик) у міру наближення до об'єкту захисту. Розроблені матеріяли та покриття на їхній основі уможливають значно розширити частотний діпазон для захисту об'єктів від електромагнетного випромінення. Зі збільшенням частоти ЕМВ слід очікувати підвищення екранувальної здатності розроблених матеріалів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Л. М. Лыньков, С. Л. Прищепа, В. А. Богуш, В. В. Соловьев, *Охрана труда и промышленная экология. Методы и средства экранирования электромагнитного излучения* (Минск: 2000).
2. Л. М. Лыньков, В. А. Богуш, В. П. Глыбин и др., *Гибкие конструкции экранов электромагнитного излучения* (Минск: 2000).
3. P. D. Stukhlyak, M. M. Mytnyk, V. O. Orlov, and S. O. Orlov, *Materials Science*, **37**, No. 1: 80 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1012338422984>
4. I. H. Dobrotvor, P. D. Stukhlyak, and A. V. Buketov, *Materials Science*, **45**, No. 4: 582 (2009); <https://doi.org/10.1007/s11003-010-9217-0>
5. Roman Dinzhos, Natalia Fialko, Viktor Prokopov, Yuliy Sherenkovskiy, Na-

- talia Meranova, Neli Koseva, Vladimir Korzhik, Alexander Parkhomenko, and Natalia Zhuravskaya, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5–6, No. 107: 49 (2020); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.214810>
6. В. А. Богущ, *Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты* (Ред. Л. М. Лынькова) (Минск: Бестпринт: 2003).
7. P. D. Stukhlyak and M. M. Bliznets, *Trenie i Iznos*, 8, No. 3: 122 (1987).
8. О. Ф. Оніпко, *Маскувальне радіопоглинаюче покриття* (Патент 59168. МПК H01Q1 7/00, F41H 3/00, No. а 2003 054050; заявл. 05.05.2003; опубл. 15.08.2003, Бюл. No. 8: 3 (Україна)).
9. О. Р. Бедюх, *Полімерний композиційний матеріал для захисту від м'якого рентгенівського випромінювання* (Патент 56201. МПК G21F1/00, C08K3/2. No.а 99063594; заявл. 25.06.1999; опубл. 15.05.2003, Бюл. No.5: 3 (Україна)).
10. K. W. Whites, *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, 43, No. 4: 376 (1995); [doi:10.1109/8.376035](https://doi.org/10.1109/8.376035)
11. C. H. Chung and K. W. Whites, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 10, No. 10: 1363 (2012); <https://doi.org/10.1163/156939396X00135>
12. Y. Borisov, V. Korzhyk, and S. Revo, *Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century: Proceedings of the 15-th International Thermal Spray Conference (May 25, 1998, France)*, vol. 1, p. 687.
13. В. О. Віленський, *Радіопоглинаюче покриття* (Патент 93293. МПК H05K9/00, H01Q17/00. No.а 200906307; заявл. 17.06.2009; опубл. 25.01.2011, Бюл. No.2: 5 (Україна)).
14. A. J. Bahr and K. R. Clausing, *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, 42, No. 12: 1592 (1994); <https://doi.org/10.1109/8.362815>
15. A. H. Sihvola and I. V. Lindell, *Electron. Letters*, 26, No. 2: 118 (1990); [doi:10.1049/el:19900081](https://doi.org/10.1049/el:19900081)
16. S. Y. Liao, *IEEE Trans. EMC*, 17, No. 4: 211 (1975).
17. A. H. Sihvola and I. V. Lindell, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 6, No. 5/6: 553 (1992); <https://doi.org/10.1163/156939392X01318>
18. F. Mariotte, S. A. Tretyakov, and B. Saviac, *IEEE Antennas Propagation Mag.*, 38: 22 (1996); <https://doi.org/10.1109/74.500229>
19. К. М. Білозерцев, *Матеріал для екранування* (Патент 106047. МПК F41H3/02, H01Q17/00. No. u201510879; заявл. 09.11.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. No. 7: 6 (Україна)).
20. В. З. Барсуков, І. В. Сенік, *Композиційний матеріал для захисту від електромагнітного випромінювання* (Патент 114444. МПК C09D5/30, C09D131/00. No. u201609196; заявл. 02.09.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. No. 5: 8 (Україна)).
21. F. Mariotte, S. A. Tretyakov and B. Saviac, *Microwave Opt. Technol. Letters*, 7, No. 18: 861 (1994); <https://doi.org/10.1002/mop.4650071814>
22. R. Tretyakov, B. Sauviac, and D. Ya. Khaliullin, *Petroleum and Coal*, 65, No. 3: 718 (2023) (in Slovakian).
23. D. Miroshnichenko, V. Lebedev, M. Riabchenko, P. Stukhlyak, and A. Myktyshyn, *Petroleum and Coal*, 65, No. 3: 718 (2023) (in Slovakian); <https://doi.org/10.33042/bhch2023.023>

REFERENCES

1. L. M. Lyn'kov, S. L. Prishchepa, V. A. Bogush, and V. V. Solov'ev, *Okhrana Truda i Promyshlennaya Ehkologiya. Metody i Sredstva Ehkranirovaniya Ehlektromagnitnogo Izlucheniya* (Minsk: 2000) (in Russian).
2. L. M. Lyn'kov, V. A. Bogush, V. P. Glybin et al., *Gibkie Konstruktsii Ehkranov Ehlektromagnitnogo Izlucheniya* (Minsk: 2000) (in Russian).
3. P. D. Stukhlyak, M. M. Mytnyk, V. O. Orlov, and S. O. Orlov, *Materials Science*, **37**, No. 1: 80 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1012338422984>
4. I. H. Dobrotvor, P. D. Stukhlyak, and A. V. Buketov, *Materials Science*, **45**, No. 4: 582 (2009); <https://doi.org/10.1007/s11003-010-9217-0>
5. Roman Dinzhos, Natalia Fialko, Viktor Prokopov, Yuliy Sherenkovskiy, Natalia Meranova, Neli Koseva, Vladimir Korzhik, Alexander Parkhomenko, and Natalia Zhuravskaya, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **5–6**, No. 107: 49 (2020); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.214810>
6. V. A. Bogush, *Ehlektromagnitnyye Izlucheniya. Metody i Sredstva Zashchity* (Red. L. M. Lyn'kova) (Minsk: Bestprint: 2003) (in Russian).
7. P. D. Stukhlyak and M. M. Bliznets, *Trenie i Iznos*, **8**, No. 3: 122 (1987).
8. O. F. Onipko, *Maskuvalne Radiopohlynayuche Pokryttya* (Patent 59168. MPK H01Q1 7/00, F41H 3/00, No. a 2003 054050; zaiavl. 05.05.2003; opubl. 15.08.2003, Bul. No. 8: 3 (Ukraine)).
9. O. R. Bedyukh, *Polimernyy Kompozytsiynny Material dlya Zakhystu Vid Myakoho Rentgenivskoho Vyprominyuvannya* (Patent 56201. MPK G21F1/00, C08K3/2. No.a 99063594; zaiavl. 25.06.1999; opubl. 15.05.2003, Bul. No. 5: 3 (Ukraine)).
10. K. W. Whites, *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, **43**, No. 4: 376 (1995); [doi:10.1109/8.376035](https://doi.org/10.1109/8.376035)
11. C. H. Chung and K. W. Whites, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, **10**, No. 10: 1363 (2012); <https://doi.org/10.1163/156939396X00135>
12. Y. Borisov, V. Korzhyk, and S. Revo, *Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century: Proceedings of the 15-th International Thermal Spray Conference (May 25, 1998, France)*, vol. 1, p. 687.
13. V. O. Vilensky, *Radiopohlynayuche Pokryttya* (Patent 93293. MPK H05K9/00, H01Q17/00. No.a 200906307; zaiavl. 17.06.2009; opubl. 25.01.2011, Bul. No. 2: 5 (Ukraine)).
14. A. J. Bahr and K. R. Clausen, *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, **42**, No. 12: 1592 (1994); <https://doi.org/10.1109/8.362815>
15. A. H. Sihvola and I. V. Lindell, *Electron. Letters*, **26**, No. 2: 118 (1990); [doi:10.1049/el:19900081](https://doi.org/10.1049/el:19900081)
16. S. Y. Liao, *IEEE Trans. EMC*, **17**, No. 4: 211 (1975).
17. A. H. Sihvola and I. V. Lindell, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, **6**, No. 5/6: 553 (1992); <https://doi.org/10.1163/156939392X01318>
18. F. Mariotte, S. A. Tretyakov, and B. Saviac, *IEEE Antennas Propagation Mag.*, **38**: 22 (1996); <https://doi.org/10.1109/74.500229>
19. K. M. Bilozertsev, *Material dlya Ehkranuvannya* (Patent 106047. MPK F41H3/02, H01Q17/00. No. u201510879; zaiavl. 09.11.2015; opubl.

- 11.04.2016, Biul. No. 7: 6 (Ukraine)).
20. V. Z. Barsukov and I. V. Senyk, *Kompozytsiyni material dlia zakhystu vid elektromahnitnoho vyprominiuvannia* (Patent 114444. MPK C09D5/30, C09D131/00. No. u201609196; zaiavl. 02.09.2016; opubl. 10.03.2017, Bul. No. 5: 8 (Ukraine)).
 21. F. Mariotte, S. A. Tretyakov and B. Saviac, *Microwave Opt. Technol. Letters*, **7**, No. 18: 861 (1994); <https://doi.org/10.1002/mop.4650071814>
 22. R. Tretyakov, B. Sauviac, and D. Ya. Khaliullin, *Petroleum and Coal*, **65**, No. 3: 718 (2023) (in Slovakian).
 23. D. Miroshnichenko, V. Lebedev, M. Riabchenko, P. Stukhlyak, and A. Mykytyshyn, *Petroleum and Coal*, **65**, No. 3: 718 (2023) (in Slovakian); <https://doi.org/10.33042/bhch2023.023>

¹E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11, Kazymyr Malevich Str.,
UA-03150 Kyiv, Ukraine

²Ternopil Ivan Puluj National Technical University,
56, Ruska Str.,
UA-46001 Ternopil, Ukraine

³E. O. Paton Scientific Research Institute of Welding Technologies named in Zhejiang Province,
233, Fenar Street, Xiaoshan District, Hangzhou,
311225 Hangzhou, People's Republic of China

¹ Fig. 1. Schematic diagram of testing the material of shields against electromagnetic radiation: 1—signal generator; 2—attenuator; 3—sample; 4—flange coaxial device; 5—electromagnetic analyser.

² Fig. 2. Samples for testing the shielding ability of a material against electromagnetic radiation, made in the form of plates: a—reference sample; b—test sample.

³ Fig. 3. Configuration diagram for testing materials using the shielded room method (0.6-m window): 1—launching equipment; 2—launching antenna; 3—test specimen; 4—receiving antenna; 5—signal receiving device.

⁴ TABLE 1. Types of antennas used in the specified frequency range.

⁵ TABLE 2. Recommended distance between the antenna and the screen material.

⁶ Fig. 4. Schematic representation of an epoxy composite multilayer coating (screen 2). 1—epoxy composite (EC) layer containing 50% dispersed copper; carbon fibre impregnated with EC containing 50% cobalt powder; 2—EC containing 50% cobalt powder; 3—EC containing 50% of cobalt powder of the following composition Co(71.2) + Ni(12.2) + Fe(6.2) + Si(7.3) + C(3.2); 4—EC containing 30% of cobalt powder of the following composition Co(71.2) + Ni(12.2) + Fe(6.2) + Si(7.3) + C(3.2); 5—EC containing nanoscale carbon multilayer tubes (NCMT) (the ratio of components, mass parts: ED-20:PEPA:NCMT = 100:11:10); 6—EC containing NCMT combined with alcohol (C₂H₅OH) (the ratio of components, mass parts: ED-20:PEPA:NCMT:C₂H₅OH = 100:11:12:12); 7—EC containing NCMT (the ratio of components, mass parts: ED-20:PEPA:NCMT = 100:11:3); 8—EC containing NCMT (the ratio of components, mass parts: ED-20:PEPA:NCMT = 100:11:1.3). The layer thickness is of 0.15–0.2 mm.

⁷ TABLE 3. Test results of the coating on polycarbonate (screen 1).

⁸ TABLE 4. Test results of the coating on polycarbonate (screen 2).

⁹ Fig. 5. Microstructure of the coating based on epoxy multilayer composites: back layer (a) of the protective coating; conductive (b) carbon fibre + ED-20 + Co; ED-20 + powder (Co + Ni + Fe + Si + C), layers based on ED-20 + NCMT (c, d).

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.84.Lf, 81.07.Pr, 82.35.Np

Synthesis and Evaluation of Dielectric Characteristics of PVA–CuO–Fe₂O₃ Nanocomposites for Nanoelectronics Fields

Ahmed Hashim¹ and Farhan Lafta Rashid²

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

²*College of Engineering,
Petroleum Engineering Department,
University of Kerbala,
Kerbala, Iraq*

In current study, fabrication of PVA–CuO–Fe₂O₃ nanocomposites with various contents of PVA and CuO–Fe₂O₃ nanoparticles is investigated. The dielectric properties of fabricated nanocomposites are examined at frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results display that the dielectric constant and dielectric loss of PVA–CuO–Fe₂O₃ nanocomposites are reduced, while the electrical conductivity is increased with rising frequency. The dielectric parameters such as dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity of PVA are increased with increasing CuO–Fe₂O₃ nanoparticles' content. The final results show that the PVA–CuO–Fe₂O₃ nanocomposites could be useful in many nanoelectronics fields.

У даній роботі було досліджено виготовлення нанокомпозитів полівініловий спирт (ПВС)–CuO–Fe₂O₃ з різним вмістом ПВС та наночастинок CuO–Fe₂O₃. Діелектричні властивості виготовлених нанокомпозитів досліджували в діапазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати показали, що діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокомпозитів ПВС–CuO–Fe₂O₃ зменшуються, а електропровідність зростає зі збільшенням частоти. Діелектричні параметри, — діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність, — ПВС зростали зі збільшенням вмісту наночастинок CuO–Fe₂O₃. Остаточні результати показали, що нанокомпозити ПВС–CuO–Fe₂O₃ можуть бути корисними в багатьох галузях наноелектроніки.

Key words: nanocomposites, PVA, CuO–Fe₂O₃, dielectric constant, conductivity.

Ключові слова: нанокompозити, полівініловий спирт, $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$, діелектрична проникність, електропровідність.

(Received 3 September, 2023)

1. INTRODUCTION

According to the physical and chemical properties and applications in different medical and industrial fields, nanomaterials were attracted the interesting of many investigators. On other hand, nanomaterials have a long axis to absorb incident sunlight; one-dimensional nanostructures were gained attention in solar energy conversion [1]. Dielectrics with high permittivity are widely used in electronic industry. With the advancement of flexible electronics, high permittivity dielectric materials with excellent flexibility are in demand. As compared to conventional dielectrics like ceramics, polymers are widely being used as dielectric materials as polymers exhibit better properties, like relatively high electric breakdown field, processing ease, mechanical flexibility, *etc.* Moreover, their properties can be modified by incorporating inorganic materials into it. Many polymers like PVA, PVP, and PMMA has been studied for their electrical and dielectric properties. However, PVA is the most studied polymeric dielectric material due to its versatile properties like high solubility in water, low cost, easily process able, non-toxicity, good film forming, great insulating properties and the most important high dielectric permittivity. The above properties qualify PVA as a favourable organic material for interlayer dielectrics. PVA is produced by the hydrolysis of polyvinyl acetate that is obtained by polymerization of vinyl acetate monomer [2].

Fe_2O_3 is known as hematite with a rhombohedral crystal structure. Fe_2O_3 is resistant to chemical reactions and temperature, environmentally friendly, widely used in semiconductor applications, and it can absorb light. Fe_2O_3 can be used as a catalyst, gas sensor, solar cell, pigment, and lithium-ion battery [3]. Another metal oxide material is cupric oxide (CuO) which has been substantially explored for various applications. As a *p*-type semiconductor having a narrow band gap of 1.35 eV, it has a great potential for field emitters, catalyst, and gas-sensing devices. The physicochemical properties of CuO such as photoconductivity and photochemistry can be used for the optical switches and the solar cells [4]. Nanocomposites included enormous applications in various fields like sensors [5–13], antibacterial [14–20], optical fields [21–30], electronics and optoelectronics [31–46], energy storage [47–50], radiation shielding and bioenvironmental [51–57], *etc.* The present work deals with fabrication of $\text{PVA-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites to use in nanoelectronics

applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites films of PVA as a matrix and the CuO-Fe₂O₃ nanoparticles (NPs) as an additive were synthesized by dissolving of 0.5 gm PVA in 30 ml of distilled water utilizing magnetic stirrer for 1 hour to obtain more homogeneous solution. The CuO-Fe₂O₃ NPs were added to PVA solution by various contents of 1%, 2%, and 3% with constant concentration 1:1. The casting method was employed to fabricate of PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites. The dielectric characteristics of PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites were measured with frequency range from 100 Hz to 5·10⁶ Hz using LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ϵ') was determined by Ref. [58]:

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

where C_p represents the material capacitance and C_0 is the vacuum capacitance.

Dielectric loss (ϵ'') was given by Ref. [59]:

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

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity was found by Ref. [60]:

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

3. RESULTS AND DISCUSSION

The behaviours of dielectric constant and dielectric loss for PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites with frequency and CuO-Fe₂O₃-NPs' content are conformed in Figs. 1-4, respectively. These figures demonstrate that the dielectric constant and dielectric loss have large values at low frequencies. The interfacial effects present in the majority of the sample and the electrode effects might both be responsible for the high values of dielectric constant and dielectric loss. It can be observed that for all frequency ranges, the values of dielectric constant and dielectric loss for PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites are increased with increasing CuO-Fe₂O₃-NPs' content. The increase of dielectric constant and dielectric loss values can be related to raise in the numbers of charges carriers [61-73].

Figures 5 and 6 display the variation of A.C. electrical conductiv-

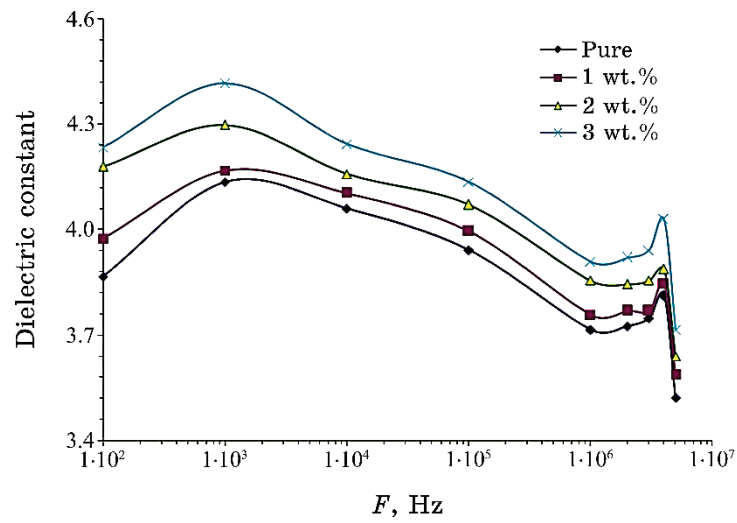


Fig. 1. Behaviour of dielectric constant for PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites with frequency.

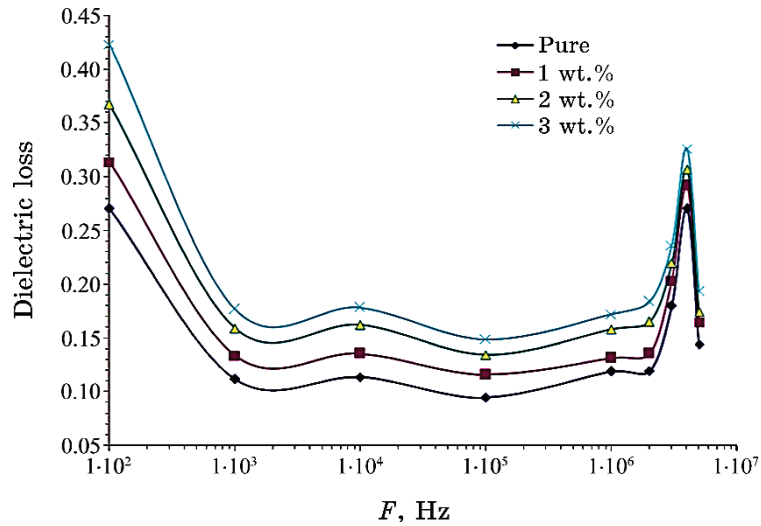


Fig. 2. Dielectric-loss performance for PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites with frequency.

ity for PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites with frequency and CuO-Fe₂O₃-NPs' content, respectively. These figures showed that the A.C. electrical conductivity increases with an increase in the frequency and CuO-Fe₂O₃-NPs' content.

It was also observed that the A.C. electrical conductivity values

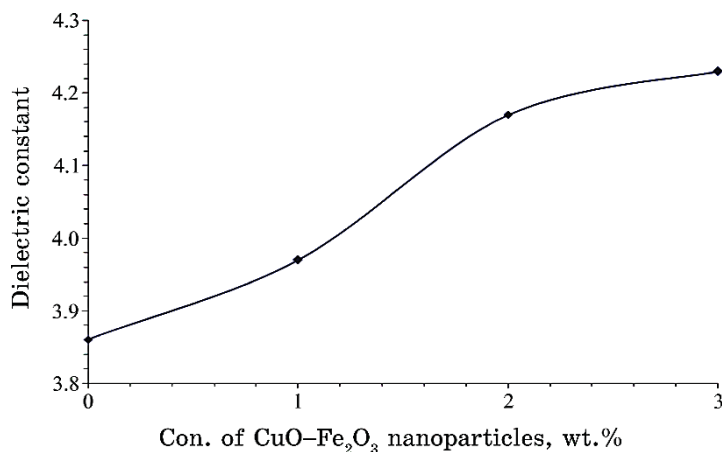


Fig. 3. Behaviour of dielectric constant for PVA with CuO-Fe₂O₃-NPs' content.

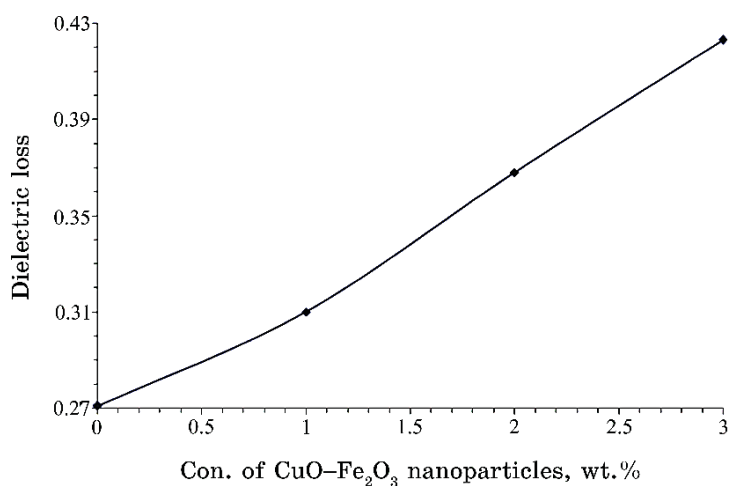


Fig. 4. Performance of dielectric loss for PVA with CuO-Fe₂O₃-NPs' content.

are increased as the content of CuO-Fe₂O₃ NPs increased into PVA medium. The increase of electrical conductivity attributed to increase the mobility and charges carriers numbers. Moreover, these observations might be related to space-charge polarization [74–85].

4. CONCLUSIONS

In this work, PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites have been prepared.

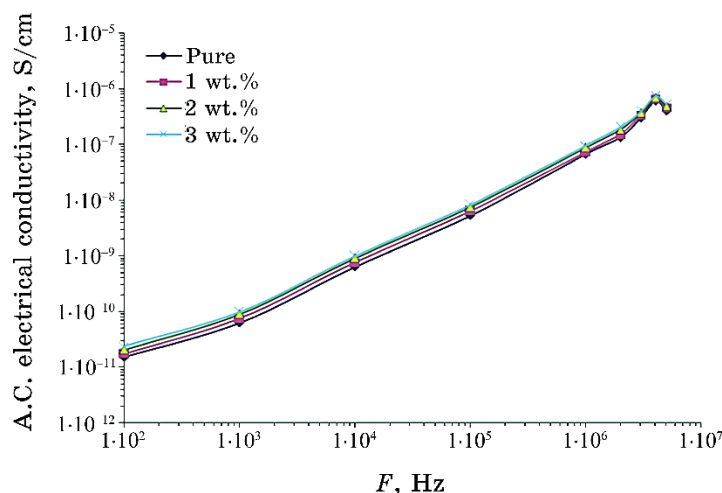


Fig. 5. Variation of A.C. electrical conductivity for PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites with frequency.

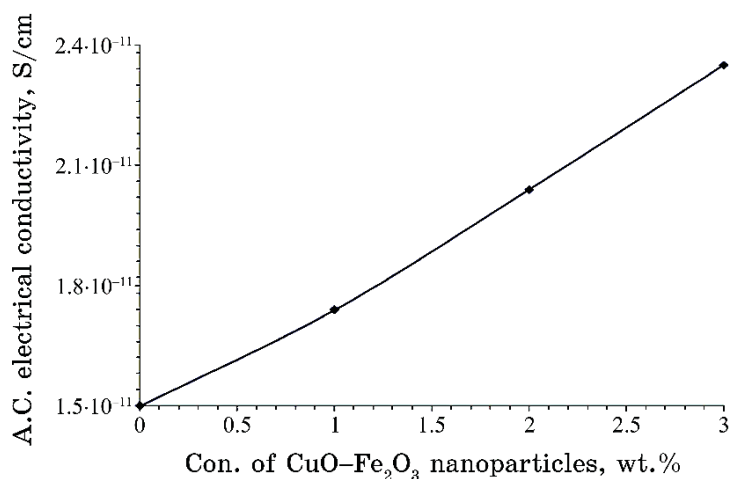


Fig. 6. Behaviour of A.C. electrical conductivity for PVA with CuO-Fe₂O₃-NPs' content.

The dielectric properties of PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites are tested. The experimental results confirmed that the dielectric parameters such as dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity of PVA are increased with increasing CuO-Fe₂O₃-NPs' content. The dielectric constant and dielectric loss of PVA-CuO-Fe₂O₃ nanocomposites are decreased, while the electrical conductivity is increased with increasing frequency.

Finally, results of dielectric properties show that the PVA–CuO–Fe₂O₃ nanocomposites may be suitable in several nanoelectronics applications.

REFERENCES

1. S. A. Elawam, W. M. Morsi, H. M. Abou-Shady, and O. W. Guirguis, *MSAIJ*, **14**, No. 12: 471 (2016).
2. R. Nangia, N. K. Shukla, and A. Sharma, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **225**: 1 (2017); doi:10.1088/1757-899X/225/1/012044
3. Rendy Muhamad Iqbal, Erwin Prasetya Toepak, Dyah Ayu Pramoda Wardani, Elda Alyatikah, Stevin Carolius Angga, and Luqman Hakim, *Jurnal Ilmiah Berkala: Sains dan Terapan Kimia*, **16**, No. 2: 110 (2022); <https://doi.org/10.20527/jstk.v16i2.12142>
4. M. Hussain, Z. H. Ibupoto, M. A. Abbassi, A. Khan, G. Pozina, O. Nur, and M. Willander, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **9**, No. 3: 348 (2014); <https://doi.org/10.1166/jno.2014.1594>
5. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
6. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
7. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 2: 170 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
8. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
9. A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3876
10. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 107 (2019); doi:10.1007/s42341-018-0081-1
11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3877
12. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 10: 858 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3900
13. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 7: 589 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3856
14. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580
15. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
16. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
17. O. B. Fadil and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
18. W. O. Obaid and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>

19. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss 1: 199 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.199>
20. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 451 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.451>
21. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
22. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
23. H. Ahmed and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
24. 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>
25. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
26. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
27. O. B. Fadil and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
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**, Iss. 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. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
34. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
35. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
36. A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **53**: 1 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w>
37. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
38. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
39. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
40. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 432 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04699-8>
41. H. Ahmed and A. Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023);

- <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
42. G. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
 43. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 187 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04447-4>
 44. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
 45. A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 3: 647 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647>
 46. 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>
 47. A. S. Shareef, F. Lafta R., A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
 48. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); [doi:10.11591/eei.v9i1.1323](https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323)
 49. H. Ahmed and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
 50. F. L. Rashid, A. Hadi, A. A. Abid, and A. Hashim, *International Journal of Advances in Applied Sciences*, **8**, No. 2: 154 (2019); [doi:10.11591/ijaas.v8i2.pp154-156](https://doi.org/10.11591/ijaas.v8i2.pp154-156)
 51. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1591](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591)
 52. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1551](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551)
 53. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1561](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1561)
 54. 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>
 55. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1526](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1526)
 56. 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>
 57. 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>
 58. T. A. Abdel-Baset and A. Hassen, *Physica B*, **499**: 24 (2016); [http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.002](https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.002)
 59. S. Uddin, N. Akhtar, S. Bibi, A. Zaman, A. Ali, K. Althubeiti, H. Alrobei, and M. Mushtaq, *Materials*, **14**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14185430>
 60. A. Y. Yassin, A. Raouf Mohamed, A. M. Abdelghany, E. M. Abdelrazek, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 15931 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9679-7>
 61. E. Salim and A. E. Tarabiah, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **33**: 1638 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02591-2>

62. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
63. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
64. 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>
65. M. A. Habbeeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. Abid Ali, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
66. 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
67. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
68. B. H. Rabee and A. Hashim, *European Journal of Scientific Research*, **60**, No. 2: 247 (2011).
69. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
70. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
71. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
72. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
73. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
74. 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>
75. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
76. 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>
77. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
78. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
79. A. Hashim, A. Hadi, M. H. Abbas, *Silicon*, **15**: 6431 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02529-w>
80. H. A. J. Hussien and A. Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
81. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
82. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
83. 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>
84. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
85. A. M. Ismail, Mohamed H. El-Newehy, Mehrez E. El-Naggar, A. Meera Moydeen, and A. A. Menazea, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, Iss. 5: 11178 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.013>

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.30.Jv, 81.07.Pr, 82.35.Np

Effect of WC-Nanoparticles' Addition on the Structural and Dielectric Characteristics of a Biopolymer

Majeed Ali Habib¹, Idrees Oreibi², Rehab Shather Abdul Hamza¹,
Dhay Ali Subar¹, and Khalid Al-ammar¹

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*

This study involves preparing nanocomposites consisting of polyvinyl alcohol (PVA) and tungsten carbide (WC) nanoparticles. The casting process is employed to create these nanocomposites, with varying weight percentages of WC nanoparticles: 0, 1, 2, and 3 wt.%. Various ways of diagnosis are employed to analyse the PVA–WC nanocomposites, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) imaging, and optical microscopy imaging. The experimental findings obtained from the images captured by an optical microscope reveal the spatial arrangement of tungsten-carbide nanoparticles throughout all nanocomposite films. Additionally, these results demonstrate the presence of a cohesive network of ions dispersed throughout the polymer matrix, with a tungsten-carbide nanoparticles' concentration of 3 wt.%. Furthermore, the experimental findings obtained from Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) demonstrate an upward trend between the absorbance values of the PVA–WC nanocomposites and the fraction of tungsten-carbide nanoparticles. The peak properties remain consistent, and most bonds exhibit similar wavenumbers. The electrical characteristics of nanocomposites are investigated in the frequency range of 100-to-5·10⁶ Hz at ambient temperature. The analysis of the A.C. electric properties reveals that, as the frequency of the applied electrical field increases, the dielectric constant and dielectric loss of the nanocomposites diminish. In contrast, these properties indicate an increase with tungsten-carbide nanoparticles' concentration. Additionally, the A.C. electrical conductivity of the nanocomposites displays an increase with higher concentrations of tungsten-carbide nanoparticles and frequency, while remaining relatively constant at high frequencies. The conclusive findings indicate that the

nanostructures composed of polyvinyl alcohol and tungsten carbide (PVA–WC) possess potential applications in diverse electrical and electronic nanodevices.

Це дослідження передбачає приготування нанокомпозитів, що складаються з наночастинок полівінілового спирту (PVA) і карбіду Вольфраму (WC). Процес лиття використовувався для створення цих нанокомпозитів із змінним ваговим відсотком наночастинок WC: 0, 1, 2 і 3 мас.%. Для аналізу нанокомпозитів PVA–WC використовувалися різні способи діагностики, включаючи інфрачервону спектроскопію на основі Фур'є-перетвору (FTIR), сканувальну електронну мікроскопію (SEM) та оптичну мікроскопію. Експериментальні дані, одержані із зображень за допомогою оптичного мікроскопа, показують просторове розташування наночастинок карбіду Вольфраму в усіх нанокомпозитних плівках. Крім того, ці результати демонструють наявність цілісної мережі йонів, розсіяних по всій полімерній матриці, з концентрацією наночастинок карбіду Вольфраму у 3 мас.%. Крім того, експериментальні результати, одержані за допомогою інфрачервоної спектроскопії на основі Фур'є-перетвору (FTIR), продемонстрували тенденцію до зростання між значеннями вбирання нанокомпозитами PVA–WC і часткою наночастинок карбіду Вольфраму. Властивості піку залишаються незмінними, і більшість зв'язків демонструють подібні хвильові числа. Електричні характеристики нанокомпозитів досліджували в діапазоні частот від 100 до $5 \cdot 10^6$ Гц за температури навколишнього середовища. Аналіз властивостей змінного електричного струму показує, що зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокомпозитів зменшуються. Навпаки, ці властивості вказують на збільшення з концентрацією наночастинок карбіду Вольфраму. Крім того, електропровідність нанокомпозитів на змінному струмі демонструє збільшення з вищими концентраціями наночастинок карбіду Вольфраму та частотою, залишаючись відносно постійною на високих частотах. Переконливі висновки показують, що наноструктури, що складаються з полівінілового спирту та карбіду Вольфраму (PVA–WC), мають потенційне застосування в різноманітних електричних та електронних нанопристроях.

Key words: PVA, WC nanoparticles, nanocomposites, electrical properties.

Ключові слова: полівініловий спирт, наночастинок WC, нанокомпозити, електричні властивості.

(Received 15 October, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymer nanocomposites (PNCs) can be described as composite materials whereby one or more nanofillers are dispersed inside a polymer matrix. The primary objective is to integrate the ease of processing of polymers with the exceptional material properties offered

by nanofillers to create composite materials that demonstrate substantially enhanced macroscopic characteristics [1, 2]. Polymer nanocomposites (PNCs) hold significant importance in industrial and research domains, finding extensive applications in several sectors, such as packaging, transportation, safety, energy, electromagnetic shielding, catalysis, sensors, defence systems, and the information industry. Polymer nanocomposites (PNCs) can address numerous real-world difficulties and daily concerns, exhibiting promising prospects for future applications. Phenolic nanocomposites (PNCs) are formulated using the idea that increased size and surface area significantly enhance reactivity. Polymer nanocomposites (PNCs) are composite materials with polymers as the matrix and nanomaterials as the nanofillers. Polymer nanocomposites (PNCs) possess exceptional multifunctionality owing to integrating many components into a suitable and integrated structure. This unique characteristic allows PNCs to find extensive applications in diverse fields such as electronics, magnetism, and optics [3, 4]. Polyvinyl alcohol (PVA) is a significant and versatile non-ionic hydrophilic polymer that has attracted considerable interest as a hydrogel and for various other applications, predominantly due to its non-toxicity. There are two distinct ways to create polyvinyl alcohol (PVA) gels: chemical and physical methods. Chemical cross-linking of PVA hydrogels can be accomplished by utilizing multifunctional aldehyde compounds like glutaraldehyde, glyoxal, and borate-containing species or through irradiation methods such as gamma radiation. However, using a chemical cross-linker may be associated with deleterious consequences, such as undesired interactions with other constituents, if present. Physically crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) hydrogels are commonly favoured for various applications, particularly in biotechnology, owing to their exceptional purity and ease of gelation at mild conditions [5, 6].

Transition metal carbides are important due to their desirable features, including thermal stability, resistance to corrosion and wear, and electrical, magnetic, and catalytic characteristics [7]. Due to its extraordinary electrical conductivity and favourable hydrogen-adsorption properties, tungsten carbide (WC) has attracted much interest in the scientific community [8]. Nanosize tungsten carbide (WC) has garnered significant interest within the scientific community due to its improved tribomechanical and chemical characteristics. The applicability of fuel cells has given rise to a new realm of catalytic applications in power production [9, 10]. The WC nanomaterial has been discovered to exhibit a bulk modulus comparable to that of diamond, making it suitable for utilization in high-pressure tests. A significant proportion of industrially manufactured tungsten carbide (WC) is allocated for producing cemented

carbide, which finds application in several sectors, such as cutting tools, tunnelling operations and drilling, dies, and wear-resistant components, among others [11, 12]. In a recent study, we have documented the successful production of WC nanoparticles using a solid-state reaction involving scheelite and activated charcoal. This reaction occurred under an argon atmosphere at a temperature of 1025°C [13]. Tungsten carbide (WC) is a highly challenging substance characterized by its exceptional hardness, inertness, and refractory nature.

Moreover, it has remarkable catalytic capabilities that closely resemble those of platinum. Historically, the synthesis of transition metal carbides has predominantly relied on powder metallurgical methods involving high temperatures. The techniques above exhibit high-energy consumption and yield coarse particles with reduced surface area, constraining their potential in ceramic and catalytic contexts [14, 15].

This work used tungsten carbide to improve the structural and electrical properties of nanocomposite PVA–WC. This study showed a significant improvement in these characteristics mentioned above.

2. MATERIALS AND METHODS

Polymer nanocomposite films were fabricated by dissolving pure polyvinyl alcohol (PVA) in 40 mL of distilled water for 35 minutes. The solution was stirred using a magnetic stirrer at a temperature of 60°C to enhance the uniformity of the resulting solution by summing the weight percentages of additives 0, 1, 2, and 3 wt.% of (WC), the resulting films are obtained through casting. This process entails depositing the mixture into a template, specifically a Petri dish with a diameter of 5 cm, and allowing it to dry for 3–7 days. Subsequently, the films are carefully removed from the template for the required tests. The thickness of the films is measured using a micrometre, resulting in a value of 120 μm . The technique employed in this study is Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, which is utilized to analyse nanocomposite samples consisting of polyvinyl alcohol and tungsten carbide. The spectral analysis is conducted within the 1000 to 4000 cm^{-1} wave number range. The dielectric characteristics of nanocomposites were assessed by employing an LCR meter, namely the HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER model, which operates within a frequency range spanning from 100 Hz to 5 MHz. The materials were tested at various concentrations using an Olympus-type Nikon-73346 optical microscope. This microscope had a magnification of $\times 10$ and was paired with a camera designed specifically for capturing microscopic images.

In order to determine the dielectric constant (ϵ'), one may employ

the following formula [16]:

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

C_p represents capacitance, and C_0 represents a vacuum capacitor.

Dielectric loss (ε'') is calculated as follows [17, 18]:

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

In this case, displacement D is applied.

The conductivity of A.C. electricity is computed with the following formula [19, 20]:

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

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fourier-Transform Infrared (FTIR) Analysis of PVA–WC NCs

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy is a highly valuable analytical technique that offers great insights into the interactions of functional groups within a given compound. This study conducted infrared (IR) analysis on a Fourier-transform infrared transmission profile spectrum. The purpose was to describe the interface between pure polyvinyl alcohol and its nanocomposite films, which contained varying ratios of tungsten carbide nanoparticles (WC NPs) at 1, 2, and 3 wt.%. The analysis was performed at room temperature (RT) within the 500–4000 cm^{-1} wavenumber range, as depicted in Fig. 1. The functional groups of PVA emerged at 3259, 2908, 1416, 1250, and 1084 cm^{-1} , corresponding to broadband to the stretching vibrations of hydroxyl groups O–H, methyl C–H₃ asymmetric stretching band, O–CH₃ deformation, O–H ether group bending vibration and C–O stretching vibration, respectively. The spectral bands observed at 900 cm^{-1} and within 600-to-550 cm^{-1} range are attributed to the stretching vibrations of peroxide C–O–O bonds and C–H bonds, respectively [21, 22].

Upon comparing the characteristic wavenumbers of the PVA–WC nanocomposite with those of pure PVA, it becomes evident that the distinct peaks representing the nanocomposite were not discernible; this can be attributed to the observed shifting, which can be attributed to the incorporation of WC. Moreover, it has been observed that the transmittance exhibits a drop when the ratios of tungsten carbide nanoparticles (WC NPs) grow, increasing the density of

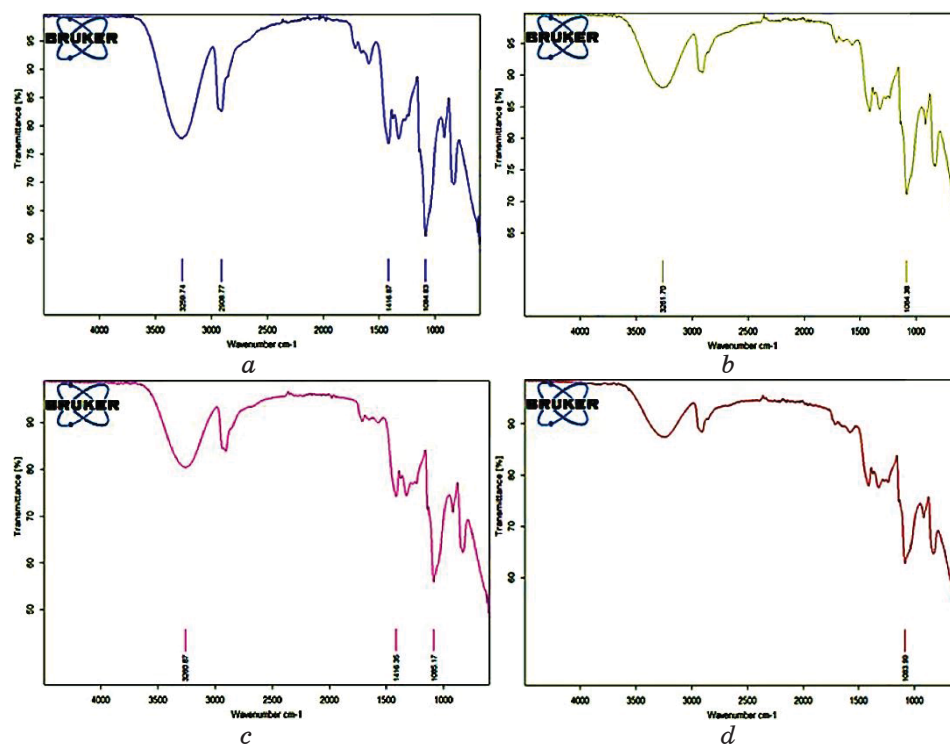


Fig. 1. FTIR spectra for PVA–WC nanocomposites: (a) for pure PVA; (b) for 1 wt.% WC; (c) for 2 wt.% WC; (d) for 3 wt.% WC.

these nanoparticles. Based on the present investigation, it can be inferred that no discernible absorption peaks were observed, indicating the absence of any notable interactions between the PVA polymer and WC NPs [23, 24].

Figure 2 displays the photomicrographs of the surface of pure polyvinyl alcohol (PVA) and its nanocomposites (NCs) containing varying weight percentages (wt.%) of tungsten carbide nanoparticles (WC NPs) at a magnification level of $\times 10$. The schematic diagram of the polymer film in part (a) demonstrates a uniform composition without any distinct separation of phases. Specifically, it exhibits a refined structure with a sleek surface, indicating the remarkable compatibility of PVA at this particular mix ratio. The analysis of the figures (part b–d) reveals that the WC NPs exhibit a uniform distribution across the surface of the polymer-mix films. This observation becomes more pronounced as the weight percentage of WC increases.

The non-covalent interactions (NCs) exhibit an almost circular arrangement of particles with a consistent shape. This phenomenon

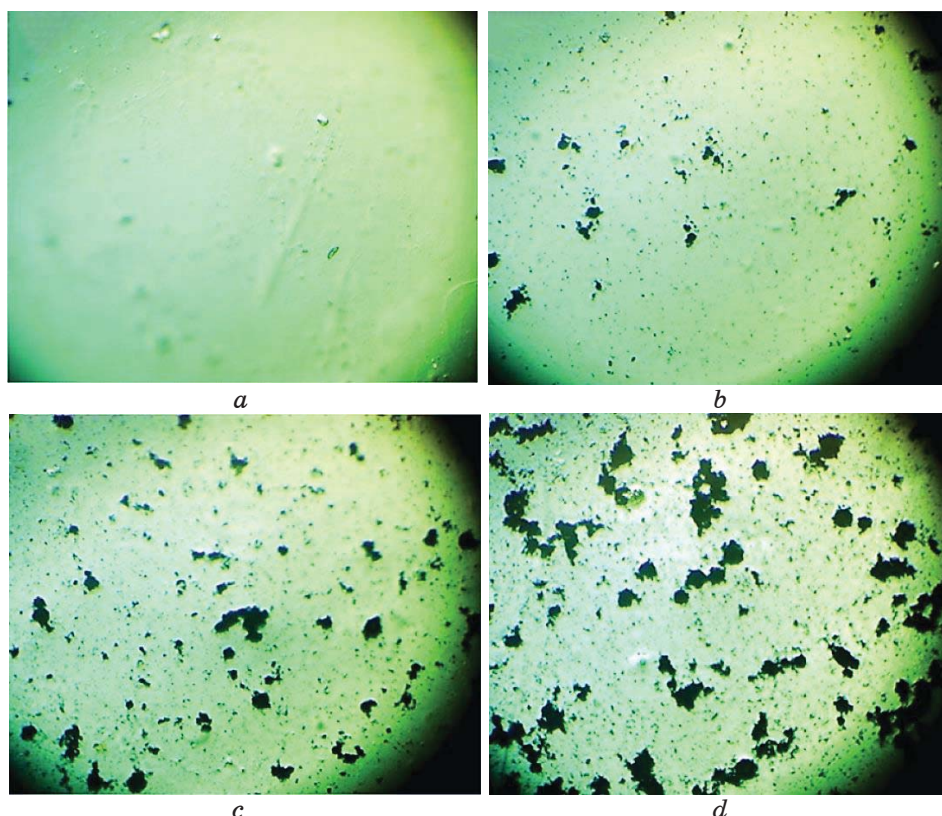


Fig. 2. Photomicrographs ($\times 4$) for PVA–WC NCs: (a) for pure PVA; (b) for 1 wt.% WC; (c) for 2 wt.% WC; (d) for 3 wt.% WC.

is attributed to the significant surface area of nanoparticles (NPs) [25, 26].

On the other hand, the polymeric solution with distinct polar groups exhibits a pronounced attraction towards WC, hence resulting in the alignment of the nanoparticles within the polymer chain. Consequently, the structural arrangement of the NC becomes denser, leading to an enhancement in the material's overall consistency. This method presented below offers an appropriate approach for developing NC films [27, 28].

Figure 3 demonstrates the influence of including WC nanoparticles on the dielectric constant of pristine polyvinyl alcohol (PVA). There is a positive association between the concentration of WC nanoparticles and the dielectric constant. The increased concentration found can be ascribed to the aggregation of WC nanoparticles within the nanocomposites when they are included at low levels. Consequently, the dielectric constant experiences a decrease, while, at el-

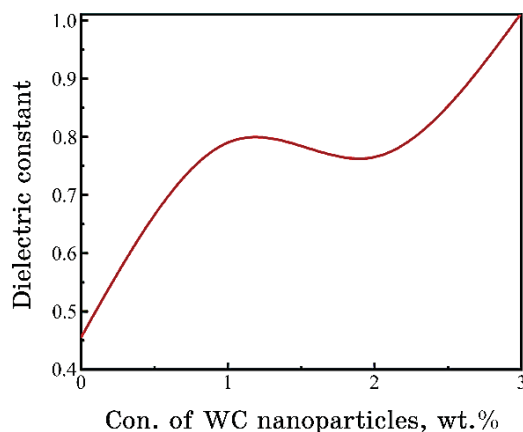


Fig. 3. Influence of WC-NPs' content on the ϵ' of PVA-WC NCs at 100 Hz.

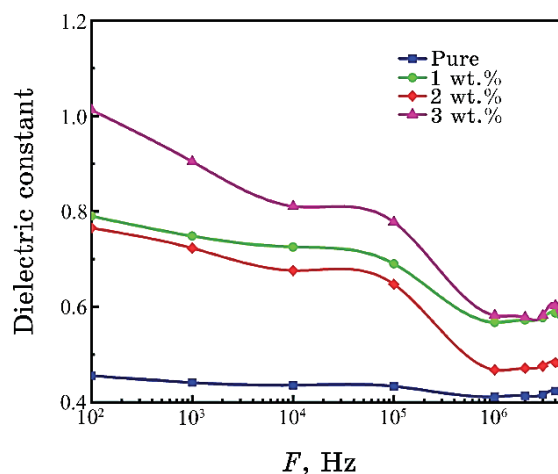


Fig. 4. Behaviour of ϵ' with a frequency of PVA-WC NCs.

evated concentrations, the presence of WC nanoparticles leads to the formation of a cohesive network inside nanocomposites, thereby increasing the dielectric constant value [29, 30].

Figure 4 depicts the frequency-dependent fluctuation of the dielectric constant in nanocomposites of polyvinyl alcohol and tungsten carbide PVA-WC. The data presented in the figure indicates a decrease in the dielectric constants of the nanocomposite samples as the frequency of the applied field increases. This phenomenon can be attributed to the alignment of the dipole moments within the nanocomposite samples as they orient themselves in response to the

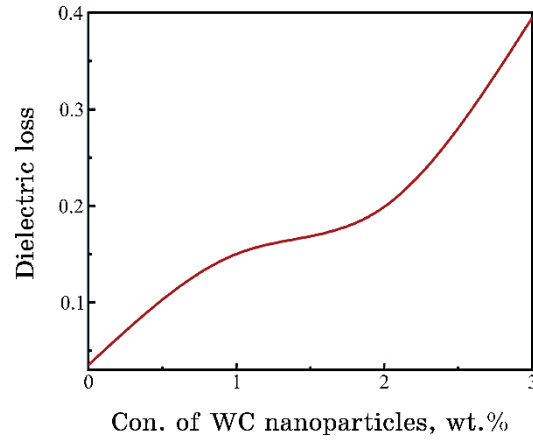


Fig. 5. Influence of WC-NPs' content on the ε'' of PVA-WC NCs at 100 Hz.

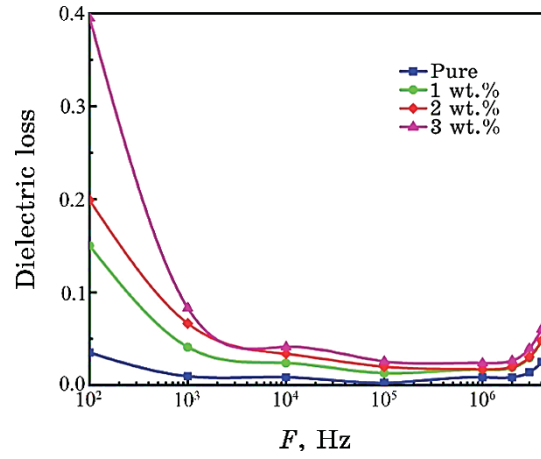


Fig. 6. Behaviour of ε'' with a frequency of PVA-WC NCs.

applied electrical fields. Consequently, this alignment reduces the polarization of the space charge, ultimately leading to a decrease in absolute polarization [31, 32].

Figure 5 illustrates the fluctuation in dielectric loss of pure polyvinyl alcohol (PVA) concerning the material's weight concentration (WC). The dielectric loss of PVA-WC nanocomposites positively correlates with the concentration of WC nanoparticles, which can be attributed to the concurrent increase in the number of charge carriers. When the concentration of nanoparticles is beyond a certain threshold, nanoparticles aggregate to create a cohesive network

within nanocomposites [33, 34].

Figure 6 depicts the dielectric loss characteristics of nanocomposites composed of polyvinyl alcohol (PVA) and tungsten carbide (WC), as influenced by frequency. The provided figure illustrates a noticeable trend in which the dielectric loss of nanocomposites decreases as the frequency of the applied electric field increases. The phenomenon can be attributed to the reduced influence of space charge polarization and the heightened dielectric loss observed in the nanocomposites comprising polyvinyl alcohol and tungsten car-

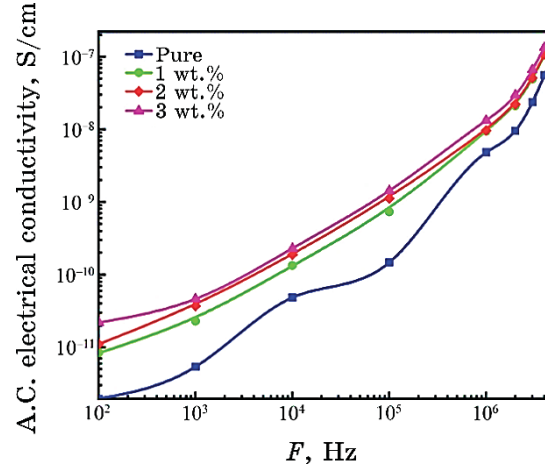


Fig. 7. Difference of conductivity for PVA–WC NCs with frequency (F).

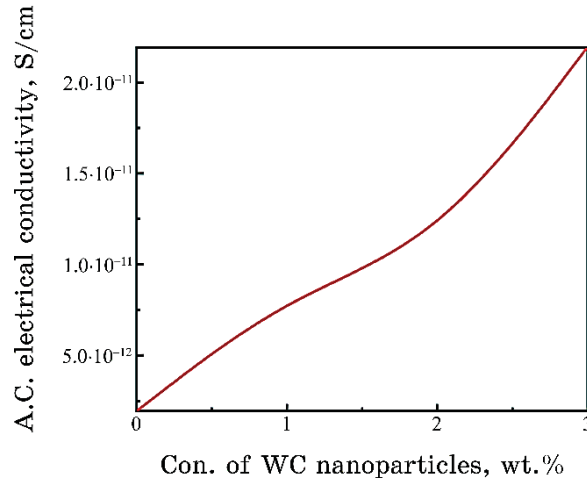


Fig. 8. Difference of electrical conductivity for PVA–WC NCs with WC-NPs' contents.

TABLE. Values of dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity for PVA–WC NCs at 100 Hz.

Con. of WC NPs, wt. %	Dielectric constant	Dielectric loss	A.C. electrical conductivity, S/cm
0	0.46	0.04	$1.95 \cdot 10^{-12}$
1	0.79	0.15	$8.34 \cdot 10^{-12}$
2	0.77	0.20	$1.10 \cdot 10^{-11}$
3	1.01	0.39	$2.19 \cdot 10^{-11}$

bide PVA–WC at lower frequencies. In the present study, we aim to investigate the effects of sleep deprivation on cognitive performance [35, 36].

Figures 7 and 8 depict the performance of A.C. electrical conductivity of PVA–WC NCs as a function of frequency (F) and WC-NPs' concentration, respectively. The alternating current (A.C.) conductivity demonstrates a notable increase when the electric field frequency escalates across all samples. The observed phenomenon can be attributed to space charge polarization, which occurs at low frequencies, in addition to the hopping motion of charge carriers [37, 38]. Moreover, the conductivity exhibits an upward trend as the weight percentage of WC nanoparticles (NPs) increases. The observed behaviour can be attributed to the influence of space charge, which arises from the accumulation of charge carriers resulting from an increase in their regular distribution throughout the polymer matrix [39].

Table shows values of dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity for PVA–WC nanocomposites at 100 Hz.

4. CONCLUSIONS

The solution cast approach was employed to deposit successfully pure polyvinyl alcohol (PVA) and its composite with varying ratios of tungsten carbide (WC).

The Fourier-transform infrared (FTIR) spectra exhibit a displacement in certain bands and alterations in the intensity of other bands compared to the spectra of pristine films. The optical microscope demonstrates high uniformity and precise integration of WC charge transfer complexes within the pure PVA sheets. The experimental results demonstrated that the dielectric constant and dielectric loss of the PVA–WC nanocomposites experienced a decrease with increasing frequency of the applied electric field. The electrical conductivity of alternating current (A.C.) positively correlates with the current frequency.

The decisive results suggest that the nanostructures composed of PVA–WC possess promising prospects for utilization in a wide range of electrical and electronic nanodevices.

REFERENCES

1. Mohamed S. A. Darwish, Mohamed H. Mostafa, and Laila M. Al-Harbi, *International Journal of Molecular Sciences*, **23**, No. 3: 1023 (2022); <https://doi.org/10.3390/ijms23031023>
2. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14847.1900
3. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
4. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
5. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
6. P. G. Li, M. Lei, Z. B. Sun, L. Z. Cao, Y. F. Guo, X. Guo, and W. H. Tang, *Journal of Alloys and Compounds*, **430**, No. 1: 237 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.070>
7. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
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. Kh. G. Kirakosyan, Kh. V. Manukyan, S. L. Kharatyan, and R. A. Mnatsakanyan, *Materials Chemistry and Physics*, **110**, No. 3: 454 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.003>
10. 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>
11. 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>
12. 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
13. 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>
14. 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
15. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
16. Shruti Nambiar and John T. W. Yeow, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, No. 11: 5717 (2012); <https://doi.org/10.1021/am300783d>
17. 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>
18. 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

19. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
20. 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>
21. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Bio-structures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
22. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
23. 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>
24. Bahaa Hussien Rabee and Idrees Oreibi, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 4: 538 (2018); <https://doi.org/10.11591/eei.v7i4.924>
25. 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>
26. 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>
27. 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>
28. Morget Martin, Neena Prasad, Muthu Mariappan Sivalingam, D. Sastikumar, and Balasubramanian Karthikeyan, *Journal of Material Science: Material in Electronics*, **29**: 365 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7925-z>
29. 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>
30. R. Dalven and R. Gill, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 2: 753 (1967); doi:10.1063/1.1709406
31. 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
32. A. Goswami, A. K. Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**, No. 2: 781 (2018); <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2>
33. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15
34. 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>
35. H. Chandrakala, B. Ramaraj, and G. Madhu, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188>
36. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40
37. N. Tran, A. Mir, D. Mallik, A. Sinha, S. Nayar, and T. J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010).
38. 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
39. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/matserci.2023015

PACS numbers: 78.67.Bf, 81.07.Nb, 81.16.Fg, 87.19.xb, 87.64.Ee, 87.64.K-, 87.85.Rs

Preparation of Metal-Complexes' Nanoparticles Derivative from Novel Schiff Bases of Furan and Pyridine

Mohammad Taher Al-Omar and Mohammad Moudar Al-khuder

*Department of Chemistry,
Homs University
(formerly AL-Baath University),
Homs, Syria*

Heterocyclic compounds have great importance in the medical and industrial fields. Furan and pyridine are most widespread and effective of these compounds. In this study, we prepare two novel Schiff bases 1,1'-(1,4-phenylene)bis(N-(4-((pyridin-2-ylmethylene)amino)phenyl)methaneimine (L_1), 1,1'-(1,4-phenylene)bis(N-(4-((furan-2-ylmethylene)amino)phenyl)methanimine) (L_2), and their metal complexes with (Cd^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+}). The prepared compounds are characterized using ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, FT-IR, and SEM techniques. As a result, all the metal complexes are bimetallic and non-electrolytic. In addition, the biological activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria is studied for the prepared compounds.

Гетероциклічні сполуки мають велике значення в медицині та промисловості. Фуран і піридин є найбільш поширеними й ефективними з цих сполук. В цьому дослідженні ми підготували дві нові Шиффові основи 1,1'-(1,4-фенілен)біс(N-(4-((піридин-2-ілметилєн)аміно)феніл)метанеїмін (L_1), 1,1'-(1,4-фенілен)біс(N-(4-((фуран-2-ілметилєн)аміно)феніл)метанімін) (L_2), а також їхні металічні комплекси з (Cd^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+}). В результаті всі металокомплекси були біметалічними та неелектролітними. Також було вивчено біологічну активність одержаних сполук щодо бактерій *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*.

Key words: pyridine aldehyde, furfural, 1,4-diaminobenzene, terephthal aldehyde, metal complexes.

Ключові слова: піридиновий альдегід, фурфурол, 1,4-діамінобензол, терефталевий альдегід, комплекси металів.

(Received 4 December, 2023; in revised form, 14 December, 2023)

1. INTRODUCTION

The processes of designing drugs from organic compounds with new and practically important biological behaviours is required organic interactions involving the condensation of two or more types of molecules to obtain a new derived from imine compounds as a commonly used compounds for this purpose [1–3]. The reaction of condensation of the primary amines with aldehydes or ketones gives an important product. The Schiff base reaction was done under normal conditions. The presence of a Schiff base in our interactions is of great importance due to the stability of complexes of metal ions with different oxidation states and because of its involvement in many vital processes on a large scale such as industrial fields and as catalysts for reactions in addition to its significant wide involvement in biological activities [4]. The stable structure of metal complexes is attributed to the nitrogen lone pair electrons on azomethine (-N=CH) bonding [5]. Donor atoms of Schiff base ligand can be enhanced the antibacterial activity through the coordination to metal ions [6, 7]. The interaction of metal ions with Schiff base ligands can give structures of different geometric shapes and have various applications such as their use in organometallic chemistry as catalysts, and for the design of important medicinal compounds as anti-tumour, anticancer, anti-bacterial, anti-fungal agents, antiviral agents [8, 9]. The presence of heterocyclic (pyridine and furan) increases the effectiveness of the Schiff bases ligands. Many studies have dealt with the preparation of different compounds based on furan and pyridine [10–16].

In this paper, we aim to prepare (Cd(II), Sn(II), and Mn(II)) complexes with the two new ligands derived from furan and pyridine.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Apparatus

All chemicals used in this work were purchased from BDH, Aldrich and Merck companies and were used without further purification.

NMR spectra were recorded on a Bruker instrument (400 MHz) spectrometer. Chemical shifts were reported in (δ) ppm relative to tetramethylsilane (TMS). Data were reported as follow: chemical shift, multiplicity, coupling constant (Hz), integration, and assignment. FT-IR spectra (ν , cm^{-1}) were recorded on a JASCO Spectrum FT-IR 4100 spectrometer using KBr pellets. UV-Vis spectroscopy were measured by using Jasco-V630-UV-Vis at the wavelength range 200–800 nm, using match quartz cells (1 cm) and DMSO as a solvent.

2.2. Synthesis of Ligand 1,1 (1,4-Phenylene)bis(*N*-(4-((Pyridin-2-Ylmethylene)Amino)Phenyl)Methaneimine (L_1)

The ligand (L_1) was prepared from the compound (PMAD) according to Fig. 1.

In a clean tow-necked round bottom flask 100 mL equipped with a magnetic stir and reflux condenser, PMAD (0.661 g (2.1 mmol)) and 50 mL of ethanol were gradually added into the flask and stirred at 55°C until completely dissolving. picolinaldehyde (0.422 mL (4.2 mmol)) dissolved in 10 mL of ethanol was added into the flask, after 10 min of stirring at same previous temperature, then the mixture heated up to 78°C and stirred for 6 h, while the reaction was monitored through TLC technique. After that, the resulting mixture was stirred for 24 h at room temperature. Finally, the solution was cooled, and then the precipitate was filtered and left to dry giving a yellow precipitate, and recrystallized using hot ethanol. The yield of the product was found to be 72.65%.

2.3. Synthesis of (L_1) Metal Complexes

L_1 (0.123 g (0.25 mmol)) was dissolved in 25 mL of ethanol in a clean tow-necked round bottom flask 250 mL equipped with a magnetic stir and reflux condenser. (0.5 mmol) of metal chloride MCl_2 ($M = Mn^{2+}$, Sn^{2+} , Cd^{2+}) was dissolved in 10 mL of ethanol and added

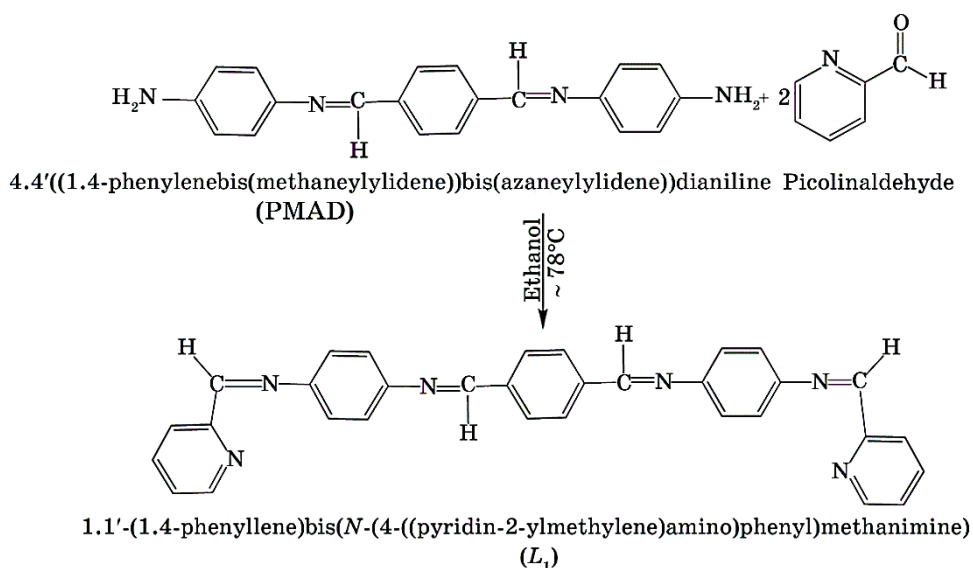


Fig. 1. General reaction scheme for synthesizing of L_1 .

drop by drop to the ligand solution, pH was adjusted at 7 using triethylamine, after that the mixture stirred at 78°C for 3 h. The produced precipitate was filtered, washed with ethanol, then, diethyl ether, dried, and weighted. Figure 1 describes the chemical reaction.

2.4. Synthesis of Ligand 1,1'-(1,4-Phenylene)bis(N-(4-((Furan-2-Ylmethylene)Amino)Phenyl)Methanimine) (L_2)

The ligand (L_2) was prepared from the compound (PMAD) according to Fig. 2. In a clean tow-necked round bottom flask 100 mL equipped with a magnetic stir and reflux condenser, PMAD (1.33 g (4.2 mmol)) and 50 mL of ethanol were gradually added into the flask and stirred at 60°C until completely dissolving. Furfural (0.850 mL (8.4 mmol)) dissolved in 15 mL of ethanol was added into the flask; after 10 min of stirring at same previous temperature, then, the mixture heated up to 78°C and stirred for 5 h, while the reaction was monitored through TLC technique. After that, the resulting mixture was stirred for 24 h at room temperature. Finally, the solution was cooled, and the precipitate was filtered and left to dry giving a brownish yellow precipitate, and recrystallized using hot ethanol. The yield of the product was found to be 92.96%.

2.5. Synthesis of (L_2) Metal Complexes

L_1 (0.117 g (0.25 mmol)) was dissolved in 25 mL of ethanol in a clean tow-necked round bottom flask 250 mL equipped with a magnetic stir and reflux condenser. 0.5 mmol of metal chloride MCl_2 ($M = \text{Mn, Sn, Cd}$) was dissolved in 10 mL of ethanol and added drop-by-drop to the ligand solution; pH was adjusted at 7 using tri-

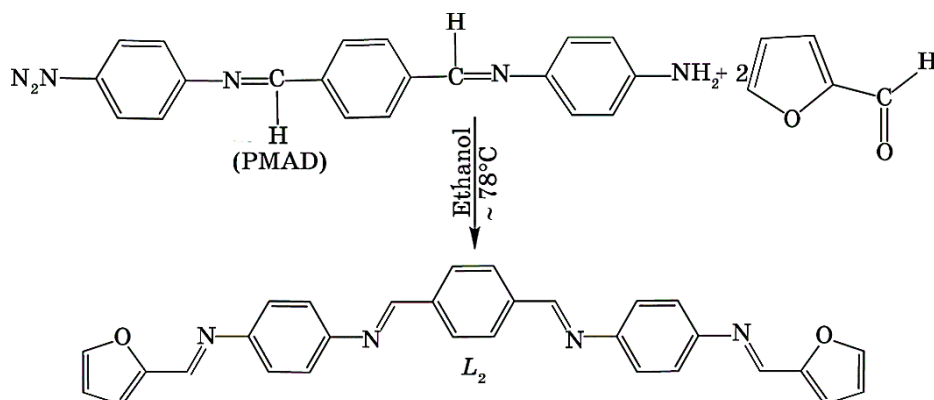


Fig. 2. General reaction scheme for synthesizing of L_2 .

TABLE 1. The yield and physical properties of the produced compounds.

Compound	Formula	M , g·mol ⁻¹	Colour	Yield, %	M , % found (calc)
L_1	$C_{32}H_{24}N_6$	492.59	Yellow	72.65	—
$Mn_2L_1Cl_4$	$Mn_2C_{32}H_{24}N_6Cl_4$	744.27	Light brown	67.07	13.50 (14.76)
$Cd_2L_1Cl_4$	$Cd_2C_{32}H_{24}N_6Cl_4$	859.23	Light yellow	70.23	24.33 (26.16)
$Sn_2L_1Cl_4$	$Sn_2C_{32}H_{24}N_6Cl_4$	871.81	Light yellow	48.85	26.17 (27.23)
L_2	$C_{30}H_{22}N_4O_2$	470.53	Brownish yellow	92.96	—
$Mn_2L_2Cl_4$	$Mn_2C_{30}H_{22}N_4O_2Cl_4$	722.21	Light brown	73.18	14.30 (15.21)
$Cd_2L_2Cl_4$	$Cd_2C_{30}H_{22}N_4O_2Cl_4$	837.17	Brownish yellow	75.96	24.50 (26.85)
$Sn_2L_2Cl_4$	$Sn_2C_{30}H_{22}N_4O_2Cl_4$	849.75	Brownish yellow	58.05	26.87 (27.93)

ethylamine; after that, the mixture stirred at 78°C for 3 h. The produced precipitated was filtered, washed with ethanol then diethyl ether, dried and weighted.

Melting point was determined using thermometer, which was of > 300°C for all compounds. Electrical conductivity has been also measured for all metal complexes, and it was below 80 μ s, so, we concluded that all the prepared metal complexes were non-electrolyte.

Silver nitrate solution as an indicator was used to determination of chloride ions, the results shows the chloride ions linked with metal ions in the co-ordination sphere, while the metallic calculations showed that all complexes were bimetallic. The physical properties of the prepared compounds were arranged in the Table 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. NMR Characterization

L_1 and L_2 compounds were characterized using H-NMR, C-NMR.

(L_1): ¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ 6.628–7.668 (*m*, 6H), 7.861–8.167 (*m*, 3H), 8.595–8.860 (*m*, 3H) ppm; ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ 114.565, 120.790, 122.797, 123.495, 124.985, 126.731, 137.161, 138.781, 149.322, 149.889, 154.237, 155.529, 160.880 ppm.

(L_2): ¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ 6.712–6.725 (*m*, 1H), 6.783–

6.796 (*m*, 1H), 7.150–7.161 (*m*, 2H), 7.321 (*s*, 2H), 7.542–7.7553 (*m*, 1H), 7.950–7.955 (*m*, 2H), 8.492 (*s*, 1H), 9 (*s*, 1H) ppm; ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO): δ 113.029, 113.388, 117.374, 122.474, 130.683, 142.827, 146.878, 148.158, 149.515, 149.665, 152.531, 161.052 ppm.

3.2. FT-IR Characterization

3.2.1. FT-IR of L_1 Ligand and Its Complexes

The FT-IR spectrum of L_1 compared with PMAD are presented in Fig. 3, where the IR spectra showed that the disappearance of the absorption band at 3374, 3338 cm^{-1} belongs to N–H₂ bond of the PMAD; also a new band appears at 1585 cm^{-1} belongs to (C=N) in the pyridine ring confirming that the condensation reaction between the PMAD and picolinaldehyde has occurred. On the other hand, the metal complexes IR spectra shows shifting of absorption band of azomethine (C=N) and pyridine (C=N). The most important IR data of L_1 ligand and its complexes are summarized in Table 2.

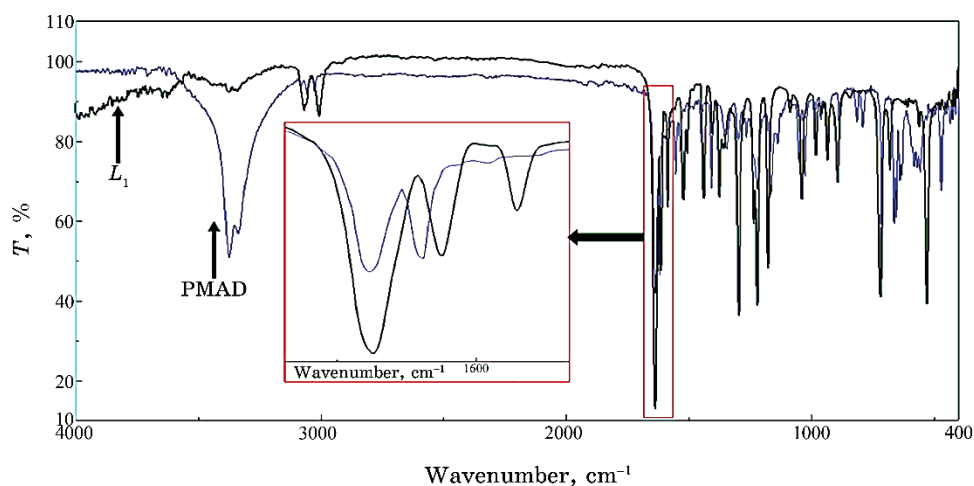


Fig. 3. FT-IR spectrum of L_1 compared with PMAD.

TABLE 2. The absorption bands of L_1 and its complexes.

Compound	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ pyridine
L_1	1637	1612	1585
$\text{Mn}_2L_1\text{Cl}_4$	1636	1590	1552
$\text{Cd}_2L_1\text{Cl}_4$	1631	1586	1561
$\text{Sn}_2L_1\text{Cl}_4$	1639	1587	1553

3.2.2. FT-IR of L_2 Ligand and Its Complexes

The FT-IR spectrum of L_2 compared with PMAD presented in Fig. 4, where the IR spectrums showed that the disappearance of the absorption band at 3374, 3338 cm^{-1} belongs to N-H₂ bond of the PMAD; also a new band appears at 1245 cm^{-1} belongs to (C-O) in the furan ring confirming that the condensation reaction between the PMAD and furfural has occurred. On the other hand, the metal complexes IR spectra shows shifting of absorption band of azomethine (C=N) and (C-O). The most important IR data of L_2 ligand and its complexes are summarized in Table 3.

3.3. UV-Vis Characterization

The electronic spectra of L_1 and L_2 ligands and their complexes showing the electronic transformation between energy levels are presented in Figs. 5 and 6 with the UV-Vis of L_1 ligand and its complexes and of L_2 ligand and its complexes, respectively.

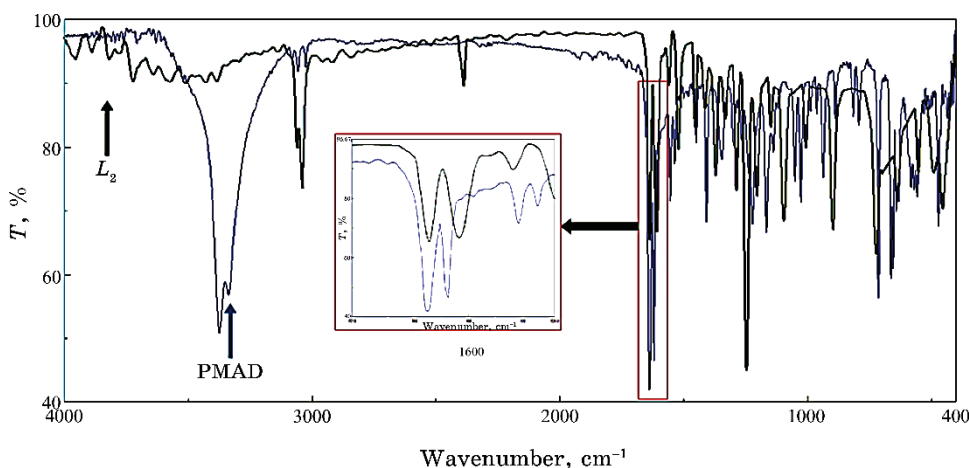
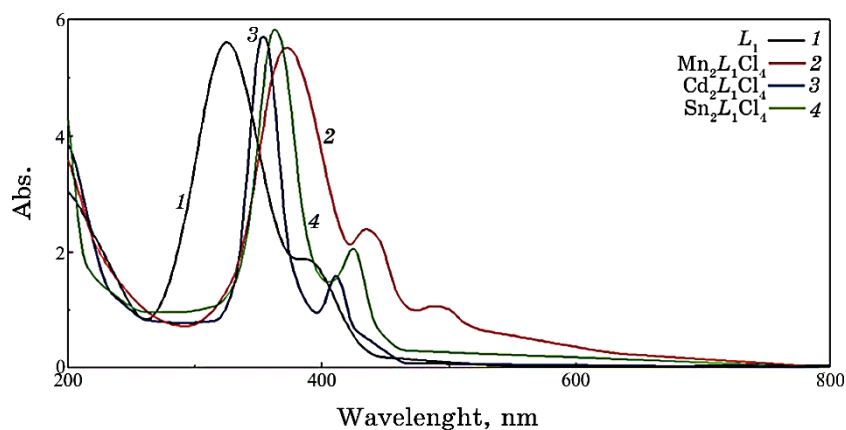
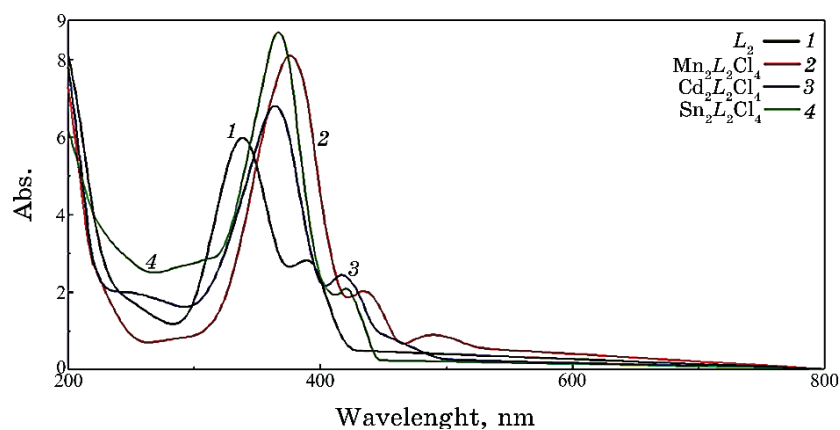


Fig. 4. FT-IR spectrum of L_2 compared with PMAD.

TABLE 3. The absorption bands of L_2 and its complexes.

Compound	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
L_2	1636	1609	1245
$\text{Mn}_2L_2\text{Cl}_4$	1638	1576	1214
$\text{Cd}_2L_2\text{Cl}_4$	1640	1580	1216
$\text{Sn}_2L_2\text{Cl}_4$	1634	1588	1219

Fig. 5. UV-Vis spectrum of L_1 and its complexes.Fig. 6. UV-Vis spectrum of L_2 and its complexes.TABLE 4. The electronic transitions for L_1 , L_2 and their complexes.

Compound	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$
L_1	326	384	—
$Mn_2L_1Cl_4$	372	434	488
$Cd_2L_1Cl_4$	354	410	—
$Sn_2L_1Cl_4$	362	424	—
L_2	338	390	—
$Mn_2L_2Cl_4$	376	434	490
$Cd_2L_2Cl_4$	364	418	—
$Sn_2L_2Cl_4$	366	420	—

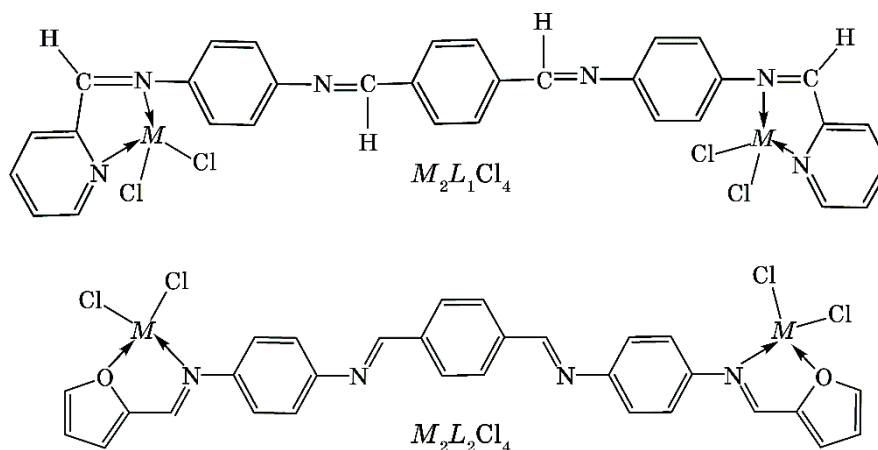


Fig. 7. Structures for the L_1 and L_2 complexes ($M = Mn^{2+}$, Cd^{2+} , Sn^{2+}).

The obtained data from UV–VIS spectra are arranged in the Table 4. Therefore, we can assume the structures for the L_1 and L_2 complexes as showed in Fig. 7.

3.4. SEM Characterization

Scanning electron microscopy technique was used to analyse the surface morphology of metal complexes (Fig. 8 represents SEM image of $Cd_2L_1Cl_4$ complex; the particles' sizes are in nanoscale range).

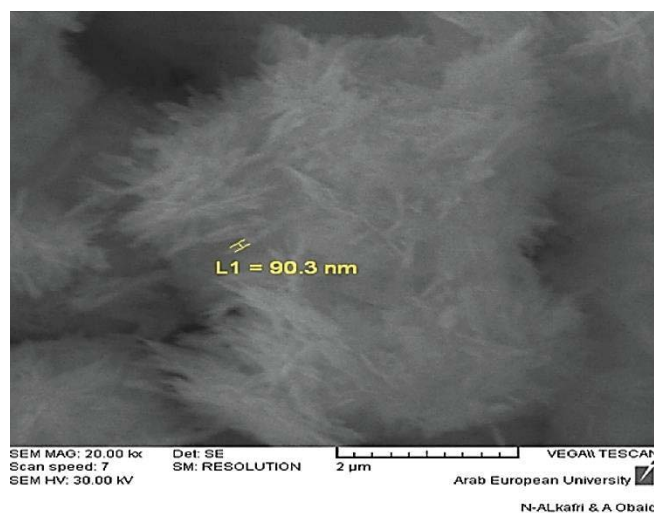


Fig. 8. SEM image of $Cd_2L_1Cl_4$ complex.

3.5. Antibacterial Activity Study

The antibacterial efficacy of the prepared compounds was tested against *Escherichia coli*, and *Staphylococcus aureus* bacteria comparing with gentamicin (as a reference). Two different concentrations (50 and 1000 mg/ml) of the compounds and gentamicin have been selected for antibacterial assay. In our research, we chose to study *E. coli* and *S. aureus* bacteria, because of their wide spread in society so they affect in the daily life of humans, as *Escherichia* is a common bacterium found in the intestines of humans and warm-blooded animals. It is often used as an indicator for faecal contamination in water and soil [17].

Pathogenic strains of *E. coli* are often transmitted through contaminated food or water [18] and can be particularly dangerous for young children, elderly individuals, and those with weakened immune systems. This bacterium can cause a range of infections, including intestinal, skin, wound sepsis, septicaemia, neonatal septicaemia, and urinary tract infections [19]. Studies have shown that some non-steroidal pain relievers, such as diclofenac sodium, can play an inhibitory role in the growth of some bacteria, whether negative or positive, in addition to using it as an anti-inflammatory [20, 21].

E. coli is also commonly used in scientific research, as it is easy to grow and manipulate in the laboratory. It has been used as a model organism for studying various biological processes, and has contributed to many important discoveries in microbiology and genetics [22], while *S. aureus* is a major bacterial human pathogen that causes a wide variety of clinical manifestations. Infections are common both in community-acquired as well as hospital-acquired settings and treatment remains challenging to manage due to the emergence of multidrug resistant strains such as MRSA (methicillin-resistant *S. aureus*) [23]. *S. aureus* is found in the environment and is also found in normal human flora, located on the skin and mucous membranes (most often the nasal area) of most healthy individuals. *S. aureus* does not normally cause infection on healthy skin; however, if it is allowed to enter the bloodstream or internal tissues, these bacteria may cause a variety of potentially serious infections [24]. Transmission is typically from direct contact. However, some infections involve other transmission methods [25].

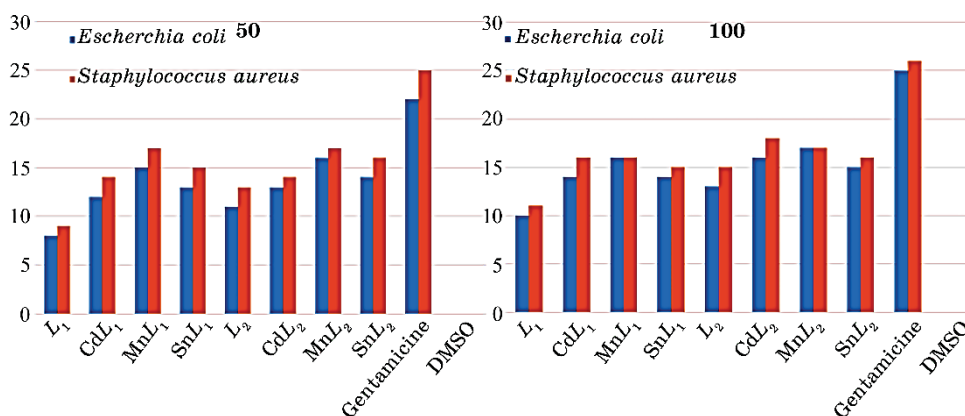
The results are arranged in Table 5 and presented graphically in the bar graph (Fig. 9).

4. CONCLUSION

In summary, two new Schiff bases ligands and their metal complexes were successfully prepared and characterized using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis, FT-IR and SEM methods, which indicate the bimetallic structure in the metal complexes formula, the particle size of the com-

TABLE 5. Biological test results of the *E. coli* and *S. aureus*.

Entry	50, µg/mL		100, µg/mL	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
L_1	8	9	10	11
$Cd_2L_1Cl_4$	12	14	14	16
$Mn_2L_1Cl_4$	15	17	16	16
$Sn_2L_1Cl_4$	13	15	14	15
L_2	11	13	13	15
$Cd_2L_2Cl_4$	13	14	16	18
$Mn_2L_2Cl_4$	16	17	17	17
$Sn_2L_2Cl_4$	14	16	15	16
gentamicin	22	25	25	26
DMSO	0	0	0	0

**Fig. 9.** Biological activity of prepared compounds.

plexes were in nanoscale. In addition, the biological activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria was studied; it was found that the prepared metal complexes have more biologically activity than Schiff bases ligands, which promises with amazing results for the prepared compounds in various pharmacological applications.

REFERENCES

1. S. Manivel, S. B. Gangadharappa, N. Elangovan, R. Thomas, O. A. Abu Ali, and D. I. Saleh, *J. Mol. Liq.*, **350**: 118531(2022); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118531>
2. A. Z. El-Sonbati, W. H. Mahmoud, G. G. Mohamed, M. A. Diab, S. M. Morgan,

- and S. Y. Abbas, *Appl. Organomet. Chem.*, **33**, Iss. 9: e5048 (2019); <https://doi.org/10.1002/aoc.5048>
3. Y. Badeea, W. Mahdi, Y. Ibrahim, and F. Musa, *Int. J. Drug. Deliv. Technol.*, **11**, Iss. 3: 1 (2021).
 4. S. De, A. Jain, and P. Barman, *Chemistry Select*, **7**, Iss. 7: e202104334 (2022); <https://doi.org/10.1002/slct.202104334>
 5. M. Sameer Al-Rawi, and F. Abed Nashaan, *Chem. Methodol.*, **7**: 106 (2023). <https://doi.org/10.22034/CHEMM.2023.362512.1610>
 6. H. M. A. Al-Redha, S. H. Ali, and S. S. Mohammed, *Baghdad Sci. J.*, **19**, Iss. 3: 704 (2022); <http://dx.doi.org/10.21123/bsj.2022.19.3.0704>
 7. S. K. Sahib and L. K. Abdul Kareem, *Baghdad Sci. J.*, **17**, Iss. 1: 99 (2020); <http://dx.doi.org/10.21123/bsj.2020.17.1.0099>
 8. S. Mathan Kumar, J. Rajesh, K. Anitha, K. Dhahagani, M. Marappan, N. Indra Gandhi, and G. Rajagopal, *Spectrochimica Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **142**: 292 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.080>
 9. P. Elena, F. Julea, Y. Chumakov, P. Petrenco, T. Roşu, and A. Gulea, *J. Organomet. Chem.*, **836–837**: 44 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.01.018>
 10. C. R. Sahoo, S. K. Paidesetty, B. Dehury, and R. N. Padhy, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **55**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1080/07391102.2023.2217918>
 11. A. Kumar and A. Kumar, *Sci. Temper.*, **14**, Iss. 1: 20 (2023); <https://doi.org/10.58414/SCIENTIFICTEMPER.2023.14.1.04>
 12. X. Tang, Z. Zhang, L. Jing, K. Luan, S. Zhou, and T. Zhang, *Cellulose*, **30**: 10519 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05510-3>
 13. D. T. Nguyen, T. N. Nguyen, and T. V. Pham, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, **12**, Iss. 1: 49 (2023); <https://doi.org/10.51316/jca.2023.008>
 14. Ö. Altun and M. Ö. Koçer, *J. Mol. Struct.*, **1224**: 129242 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129242>
 15. N. S. Hassan and W. K. Mahdi, *Chem. Methodol.*, **7**: 419 (2023); <https://doi.org/10.22034/CHEMM.2023.385342.165>
 16. M. Ilakiyalakshmi, S. R. Mohana, and N. A. Arumugam, *Inorg. Chem. Commun.*, **157**: 111412 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111412>
 17. S. Ishii and M. J. Sadowsky, *Microbes Environ.*, **23**, Iss. 2: 101 (2008); <https://doi.org/10.1264/jsme2.23.101>
 18. Ø. Olsvik, Y. Wasteson, A. Lund, and E. Hornes, *Int. J. Food Microbiol.*, **12**, Iss. 1: 103 (1991); [https://doi.org/10.1016/0168-1605\(91\)90051-P](https://doi.org/10.1016/0168-1605(91)90051-P)
 19. M. Rostami-Yazdi, B. Clement, and U. Mrowietz, *Arch. Dermatol. Res.*, **302**: 531 (2010); <https://doi.org/10.1007/s00403-010-1061-4>
 20. S. G. Dastidar, K. Ganguly, K. Chaudhuri, and A. Chakrabarty, *Int. J. Antimicrob. Agents*, **14**, Iss. 3: 249 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0924-8579\(99\)00159-4](https://doi.org/10.1016/S0924-8579(99)00159-4)
 21. A. Laudy, E. Kulińska, and S. Tyski, *Molecules*, **22**, Iss. 1: 114 (2017); <https://doi.org/10.3390/molecules22010114>
 22. G. L. Rosano, E. S. Morales, and E. A. Ceccarelli, *Protein Sci.*, **28**, Iss. 8: 1412 (2019); <https://doi.org/10.1002/pro.3668>
 23. H. W. Boucher and G. R. Corey, *Clin. Infect. Dis.*, **46**, Iss. 5: S344 (2008); <https://doi.org/10.1086/533590>
 24. F. D. Lowy, *N. Engl. J. Med.*, **339**: 520 (1998); <https://doi.org/10.1056/NEJM199808203390806>
 25. J.-P. Rasigade and F. Vandenesch, *Infect. Genet. Evol.*, **21**: 510 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.meegid.2013.08.018>

PACS numbers: 68.37.Hk, 82.70.Dd, 83.80.Lz, 87.64.Cc, 87.64.Ee, 87.85.jj, 87.85.Rs

Композиція наночастинок срібла та золота як складова компонента лікарського засобу «Коагулокс_N»

І. В. Затовський, С. М. Дибкова, Л. С. Резніченко, О. А. Циганович,
Т. Г. Грузіна, А. В. Панько, В. А. Прокопенко

Інститут біологічної хімії імені Ф. Д. Овчаренка НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна

В роботі досліджено можливості одержання композиції водно-спиртових екстрактів незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L.) з наночастинками срібла та золота. Наночастинки зазначених металів синтезовано гідротермальним методом. Одержані наночастинки та їхню композицію з рослинними екстрактами охарактеризовано методами СЕМ та UV–Vis. Показано, що синтезовані наночастинки срібла та золота мають сферичну форму з діаметром близько 30 нм і характерні піки вбирання із 427 нм і 528 нм відповідно. Методами ДНК-комет і за характером впливу на Mg^{2+} -АТФазну активність мембранної фракції еукаріотичних клітин показано біобезпечність наночастинок обох типів. Продемонстровано можливості поєднання золів срібла та золота з дослідженими екстрактами незрілих плодів горіха волоського із збереженням морфологічних характеристик наночастинок. Одержані результати засвідчують принципові можливості використання вивченої композиції у розроблюваній рецептурі лікарського засобу «Коагулокс_N».

The paper investigates the possibilities to prepare a composition of water–alcohol extracts of unripe walnut fruits (*Juglans regia* L.) with the silver and gold nanoparticles. The metals' nanoparticles are synthesized by the hydrothermal method. The synthesized nanoparticles and their composition with plant extracts are characterized by the SEM and UV–Vis methods. As shown, the synthesized silver and gold nanoparticles have a spherical shape with a diameter of about 30 nm and characteristic absorption peaks at 427 nm and 528 nm, respectively. The biosafety of nanoparticles of both types is shown by Comet assay and by the influence on the Mg^{2+} -ATPase activity of the membrane fraction of eukaryotic cells. The possibilities to prepare the composition of the silver and gold sols with the investigated extracts of unripe walnut fruits, while preserving the morphological characteristics of nanoparticles, are demonstrated. The obtained results show the possibilities to use the studied composition in the devel-

oped formulation of the means 'Koaguloks_N'.

Ключові слова: наночастинки срібла та золота, водно-спиртовий екстракт, горіх волоський (*Juglans regia* L.), СЕМ, UV–Vis-спектроскопія, біобезпечність.

Key words: silver and gold nanoparticles, water–alcohol extract, walnut (*Juglans regia* L.), SEM, UV–Vis spectroscopy, biosafety.

(Отримано 2 жовтня 2024 р.)

1. ВСТУП

За останні роки проблема розробки нових високоефективних кровоспинних і ранозагоювальних лікарських композицій набула значної актуальності як в Україні, так і у ряді інших країн, які потерпають від інтенсивних бойових дій. Слід зазначити, що традиційні на сьогодні засоби зупинення великих кровотеч (гомеостатичні губки, тромбін, препарати на основі мінеральної сировини — цеоліти та ін.) [1, 2] є дієвими лише на стадії надання первинної допомоги та не забезпечують подальше ефективне лікування. Тому базові вимоги до засобів подальшого лікування та відновлення мають охоплювати більш широкий спектр дії, а саме, пролонговану знезаражувальну активність у поєднанні з речовинами, які сприяли б швидкому загоєнню ран чи опіків. Таке комплексне завдання передбачає охоплення компонентів різної природи у рамках одного препарату, у тому числі із можливим залученням останніх досягнень медичних нанотехнологій.

У відповідності до зазначеного підходу тут ми розглядаємо шляхи модифікування та розширення ранозагоювальних та антимікробних властивостей лікарської композиції, яка створювалася для потреб хворих на гемофілію, — рецептури «Коагулокс» [3]. Первинна композиція «Коагулокс» передбачала комбінування термообробленої глинистої мінеральної сировини (метакаолін, який через вплив на XII-фактор згортання крові активує механізм протромбіназоутворення та сприяє перетворенню протромбіну у тромбін), кремнезему й екстракту незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L., який містить речовини, що сприяють стимуляції судинно-тромбоцитарного гемостазу). Однак така композиція в повній мірі не забезпечує протидію ускладненням, що виникають як наслідок інфікування ран. З іншого боку, відомо, що наночастинки ряду металів (срібло, золото та ін.) мають значну антимікробну активність по відношенню як до грам-позитивних, так і грам-негативних патогенних мікроорганізмів [4, 5]. Більш того, такі наночастинки мають протизапальний і

регенеративний потенціал під час лікування інфекційних ускладнень у хірургії [6–8]. Це створює базис у комбінуванні наночастинок металів з цілим рядом медичних засобів, зокрема згаданою композицією «Коагулокс», з метою значного поліпшення їхніх ранозагоювальних властивостей.

Відповідно, важливим аспектом досліджень є виявлення особливостей і можливостей комбінування наночастинок металів з різними компонентами медичних композицій, які мають забезпечувати стабільність усіх складових та їхню безпечність. Аналіза літературних джерел показала, що за останній час інтерес до дослідження аналогічних нановмісних систем значно зріс [9–12] і має значний потенціал практичного використання, зокрема у медичній сфері.

У даній роботі досліджено можливості поєднання водно-спиртових екстрактів незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L.) з наночастинками срібла та золота з метою створення нової лікарської композиції «Коагулокс_N», а також проведено оцінку безпечності практичного використання наноформ зазначених металів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтеза наночастинок золота та срібла. Одержання наночастинок срібла та золота здійснювали в гідротермальних умовах за температури у 121°C та тиску в 1,04 атм. Як вихідні реагенти було використано AgNO_3 (> 99%, Sigma-Aldrich), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich), танінову кислоту (фарм., Іспанія), цитрат Натрію («х.ч.») і K_2CO_3 (99,995%, Sigma-Aldrich). Синтезу водних розчинів наночастинок срібла з $C_{\text{Ag}} = 8,0$ мг/мл (за металом) проводили шляхом відновлення 149 мМ-розчину нітрату Аргентуму 4 мМ-розчином танінової кислоти у присутності 222 мМ-розчину карбонату Калію. Наночастинки золота з $C_{\text{Au}} = 154,4$ $\mu\text{г/мл}$ (за металом) одержували відновленням 29 мМ-розчину $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ розчинами суміші 8 мМ-цитрату Натрію та 0,1 мМ-танінової кислоти в присутності 15 мМ-розчину K_2CO_3 . В обох випадках час взаємодії складав 15 хв.

Одержання водно-спиртових екстрактів незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L.) й одержання композитів з наночастинками. Незрілі плоди горіха волоського (*Juglans regia* L.) подрібнювали у ножовому млині, додавали 40% мас. водні розчини спирту етилового, герметично закорковували та зберігали впродовж 21 дня у темному місці з періодичним струшуванням, після чого фільтрували. Було виготовлено два типи екстрактів, які відповідали різній початковій частці незрілих плодів горіху: 23,0 і 37,5% мас., що в подальшому позначали як E-1 і E-2 відповідно.

Аналізу сумарного вмісту екстрагованих речовин в екстрактах здійснювали шляхом висушування їх до постійної маси (температура — 105°C, час — 90 хв.), що відповідало значенням 1,55% мас. (зразок Е-1) і 3,04% мас. (зразок Е-2).

Для порівняння також використовували комерційний зразок водно-спиртового екстракту незрілих плодів горіха волоського виробництва «ЧП Сільське господарство України». Залишок сухих речовин для цього екстракту знаходився у межах 0,1–0,2% мас.

Композиції наночастинок срібла й золота та водно-спиртових екстрактів незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L.) готували шляхом змішування їх. До 7,75 мл екстракту під час перемішування додавали 1 мл розчину наночастинок срібла ($C_{Ag} = 8,0$ мг/мл), 1,25 мл розчину наночастинок золота ($C_{Au} = 154,4$ мкг/мл) і доводили розчин до об'єму у 100 мл етиловим спиртом з часткою спирту у 35% мас. Остаточний вміст наночастинок у таких системах складав 0,8 мг/мл для срібла та 19,3 мкг/мл для золота.

Методи характеристизації. Водні розчини наночастинок срібла та золота, а також їхні композиції з екстрактами незрілих плодів горіха волоського досліджували з використанням UV-Vis-спектроскопії (спектрометр Shimadzu UV-1800, Японія) в діапазоні довжин хвиль 300–700 нм (крок сканування — 0,5 нм). Зображення сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) одержували за допомогою мікроскопа TESCAN Mira 3 LMU (Чеська Республіка).

Оцінка безпечности синтезованих наночастинок срібла та золота. Наночастинки обох типів оцінювали за параметрами генотоксичности та біохемічним маркером — вплив на Mg^{2+} -АТФазну активність мембранної фракції еукаріотичних клітин згідно з Методичними рекомендаціями «Оцінка безпеки лікарських нанопрепаратів» [13] і вимогами ТУ У 20.1-05402714-004-2014 Субстанція медико-біологічного призначення «Наночастинки золота».

Оцінку генотоксичности наночастинок металів *in vitro* здійснювали методом ДНК-комет у лужних умовах із застосуванням перещеплюваної культури клітин нирки ембріона зеленої мавпи *Cercopithecus aethiops* MA104 (MA-104 Clone 1, ATCC® CRL-2378.1).

Для виявлення впливу наночастинок срібла (AgNP) і золота (AuNP) на величину Mg^{2+} -АТФазної активності сумарної мембранної фракції еукаріотичних клітин як тестову було використано культуру клітин фібробластів мишей L929. Клітини нарощували у моношаровій культурі у пластикових флаконах з площею у 75 см² у поживному середовищі DMEM/F12 з додаванням 10% ембріональної сироватки телят (ЕСТ) та антибіотика-антимікотика за 37°C в умовах постійного рівня 5% CO₂. Клітини знімали з пожи-

вного середовища розчином версену, відмивали свіжим поживним середовищем, підраховували загальну кількість клітин і визначали відсоток живих клітин за допомогою фарбування 0,3%-розчином трипанового синього.

Мембранну фракцію клітин L929 одержували наступним чином: клітини відмивали від поживного середовища стандартним ФСБ-буфером двократним центрофугуванням із 2000 об/хв. упродовж 5 хв.; потім повторно суспендували у буфері для екстракції цитозоля: 250 мМ-сахароза, 70 мМ-KCl, 250 мкг/мл дигітонін, 1 мМ-ФМСФ, 5 мМ-ЕДТА на ФСБ-буфері (pH 7,4); інкубували впродовж 10 хв. за 4°C за умови постійного перемішування (водночас 80–90% клітин стають проникними для трипанового синього). Суспензію обробляли ультразвуком із охолодженням упродовж 1 хв. (дезінтегратор УЗДН-1, 22 кГц, сила анодного струму — 0,4–0,7 А, резонансні умови). Одержаний дезінтеграт осаджували центрофугуванням із 8000 об/хв. упродовж 10 хв. Осад (мембранну фракцію) знову суспендували у середовищі: 20 мМ-Трис-HCl, 3 мМ-MgCl₂ (pH 7,4).

Одержаний препарат мембранної фракції характеризували за вмістом білка по методу Лоурі. Визначення Mg²⁺-АТФазної активності сумарної мембранної фракції проводили згідно з [13]. Величину активності оцінювали у відносних одиницях A_e/A_0 , де A_0 — швидкість АТФазної реакції інтактних плазматичних мембран, а A_e — цей же показник для модифікованих наночастинками препаратів.

Як позитивний контроль, — токсичний вплив на Mg²⁺-АТФазну активність, — використовували раніше досліджений кон'югат AuNP-альбуцид в токсичній концентрації [14].

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Фізико-хімічна характеристика синтезованих наночастинок срібла та золота. Розмір і форму синтезованих наночастинок срібла та золота оцінювали за результатами сканувальної електронної мікроскопії. Зображення СЕМ виявили (рис. 1), що в обох випадках формуються частинки у формі кульок з незначним ступенем деформації. Середній діаметер наночастинок срібла знаходиться в межах від 25 до 35 нм (рис. 1, а) і є достатньо рівномірним за фракційним складом. Відповідно, можна апроксимувати діаметер таких частинок як близько 30 нм. Наночастинки золота (рис. 1, б) мають подібний фракційний склад (близько 30 нм), але в більш широких межах. Як можна бачити, зустрічаються частинки більшого (аж до 50 нм) і меншого розміру (біля 20 нм).

Одержані результати СЕМ цілком корелюють з результатами UV-Vis-спектроскопії розчинів наночастинок. Так, у секторі на-

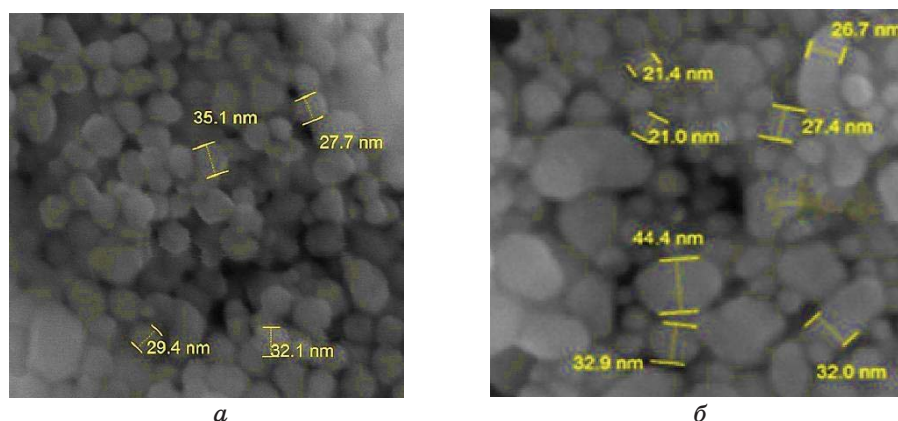


Рис. 1. СЕМ-зображення одержаних наночастинок (а) срібла та (б) золота.¹

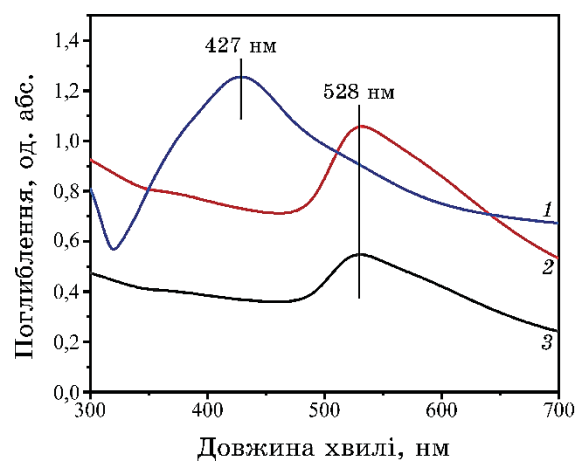


Рис. 2. UV-Vis-спектри для розчинів наночастинок: 1 — срібла (розбавлено дистильованою водою у 30 разів); 2 — золота (розбавлено дистильованою водою у 2 рази); 3 — золота (розбавлено дистильованою водою у 4 рази).²

наночастинок срібла чітко проявляється пік вбирання близько 427 нм (рис. 2, спектр 1).

Зазначимо, що положення піка вбирання у спектрів наночастинок срібла, який зумовлений характерним поверхневим плазмонним резонансом (ППР), залежить від багатьох чинників (розміру, форми, полідисперсності частинок) і зазвичай спостерігається для ділянки частот 400–410 нм [15]. Однак смуга ППР може істотно зміщатися у червоний бік спектру, що зумовлено змі-

ною діелектричного середовища на її поверхні завдяки процесам сорбції фрагментів органічного відновника. У роботі [16] продемонстровано, що для частинок срібла з середнім діаметром у 30 нм абсорбований шар спричиняє зміщення піка смуги вбирання до значень у 426–428 нм, яке й спостерігається у нашому випадку (рис. 2, спектр 1). Для розчинів наночастинок золота у UV–Vis-спектрах спостерігається смуга вбирання близько 528 нм, положення якої не залежить від ступеня розбавлення розчину (рис. 2, спектри 2 та 3). Згідно з [17], зазначене положення смуги корелює з наночастинками золота діаметром близько 30 нм.

UV–Vis-спектри екстрактів незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L.) наведено на рис. 3, а. В зв'язку зі значним вбиранням вихідних екстрактів їх попередньо розбавляли розчином 35% мас. спирту етилового у пропорціях спирт:екстракт як 4:1, як для комерційного зразка, так і для зразків Е-1 та Е-2. У спектрі комерційного зразка екстракту у міру зменшення довжини хвилі (діапазон — 350–700 нм) спостерігається поступове наростання вбирання світла без виражених піків (рис. 3, а, спектр 1). В той же час, для одержаних екстрактів Е-1 та Е-2 в області довжин хвиль у 400–550 нм відбувається різке підвищення вбирання та формування плато (рис. 3, а, спектри 2 та 3). Таку поведінку слід пов'язувати з присутністю в екстрактах значних кількостей органічних речовин, для яких є характерним вбирання у видимій ділянці спектру.

Спектри UV–Vis вбирання композицій екстрактів з наночастинками срібла та золота (рис. 3, б) є подібними до спектрів екстрактів (рис. 3, а). Це зумовлено двома причинами. По-перше, в

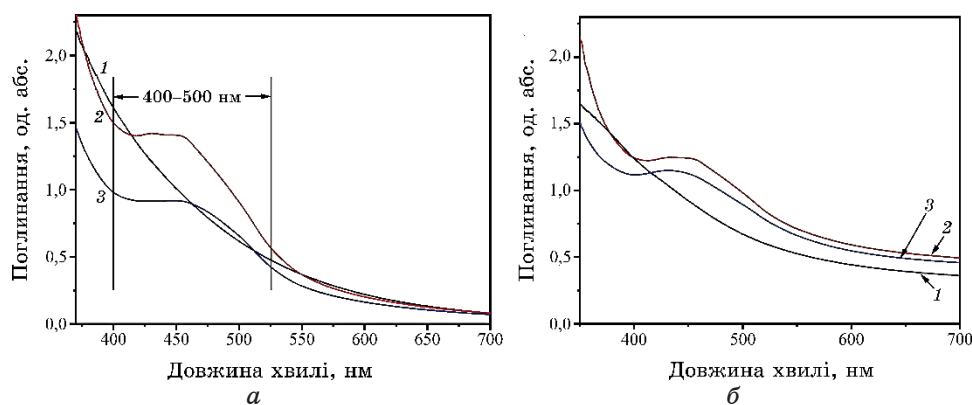


Рис. 3. UV–Vis-спектри (а) екстрактів незрілих плодів горіха волоського (1 — комерційний екстракт; 2 — екстракт Е-1; 3 — екстракт Е-2) та (б) композицій екстрактів з наночастинками срібла та золота (1 — комерційний екстракт; 2 — екстракт Е-1; 3 — екстракт Е-2).³

області 400–550 нм вбирання екстрактів вже є дуже істотним. По-друге, концентрація наночастинок металів у складі композицій є незначною, що унеможливорює ідентифікувати їхні піки на фоні вбирання екстрактів.

Для перевірки стабільності наночастинок срібла та золота у композиціях було використано метод СЕМ. Одержані зображення СЕМ (рис. 4) свідчать про збереження загальної морфології наночастинок металів (форми й розміру) та принципову можливість формування зазначених композицій.

Оцінка безпечності синтезованих наночастинок срібла та золота. Результати дослідження наночастинок золота та срібла за показником генотоксичності *in vitro* наведено в табл.

Так, наночастинки золота та срібла не виявляли генотоксичної дії на культури клітин лінії МА 104. Показники генотоксичності « $I_{\text{ДНК}}$ » досліджуваних наночастинок золота та срібла є близькими до рівня негативного контролю.

Mg^{2+} -залежна АТФ-гідролазна (Mg^{2+} -АТФазна) активність мембран еукаріотичних клітин підтримує фізіологічний рівень їхнього енергетичного метаболізму через гідролізу основного енергети-

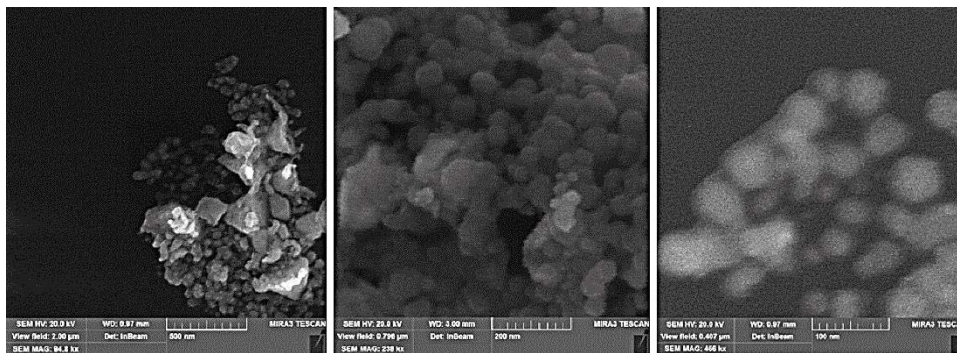


Рис. 4. СЕМ-зображення композицій екстрактів незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L.) і наночастинок срібла та золота за різних збільшень.⁴

ТАБЛИЦЯ. Оцінка генотоксичності синтезованих наночастинок срібла та золота.⁵

Зразок	Індекс «ДНК-комет», $I_{\text{ДНК}}$	Висновок про генотоксичність
Негативний контроль	$0,415 \pm 0,001$	Негенотоксичний
Позитивний контроль	$2,112 \pm 0,002$	Генотоксичний
AuNP	$0,418 \pm 0,001$	Негенотоксичний
AgNP	$0,421 \pm 0,001$	Негенотоксичний

чного субстрату АТФ. Ця ферментативна активність є достатньо чутливою до токсичного впливу речовин, що уможливорює розглядати її як біохемічний маркер токсичності чи то біобезпечності [13].

Результати оцінки впливу AuNP на величину Mg^{2+} -АТФазної активності мембранної фракції клітин L929 наведено на рис. 5. Як видно з діаграми, ферментативна активність, яка відображає рівень енергетичного обміну клітин L929, виявила високу чутливість до токсичної дії використаного в якості позитивного контролю кон'юганту AuNP–альбуцид. Отже, AuNP у досліджених концентраціях не впливали на рівень гідролізу АТФ мембранної фракції, що може свідчити про їхню біобезпечність.

AgNP у вивчених концентраціях у середньому на 10% понижували величину Mg^{2+} -АТФазної активності, тобто мали незначний токсичний вплив. Проте цей вплив не є критичним для рівня біобезпечності цих наночастинок (рис. 6).

Одержані результати дали змогу встановити, що за показниками генотоксичності та біохемічним маркером синтезовані наночастинок срібла та золота у вказаних діапазонах розмірів і формі є біобезпечними та можуть бути використані як складова компонента лікарського засобу «Коагулокс_N».

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, методом гідротермальної синтези одержано наночастинок срібла та золота сферичної форми з розмірами близько 30 нм і показано їхню біобезпечність *in vitro*. Встановлено можливість поєднання вивчених наночастинок з водно-спиртовими

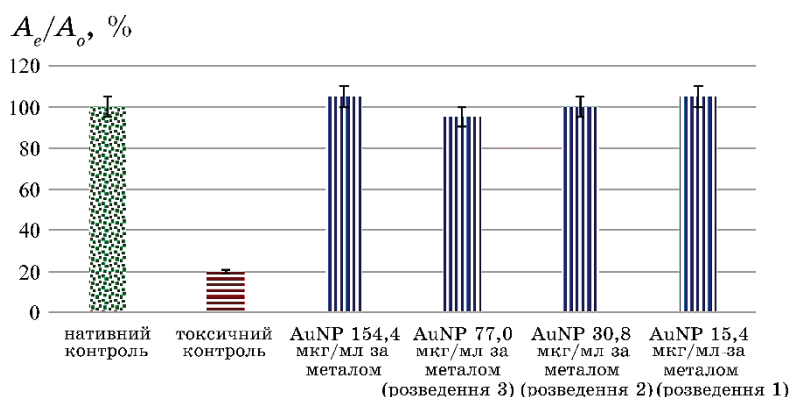


Рис. 5. Оцінка впливу наночастинок золота (AuNP) на величину Mg^{2+} -АТФазної активності мембранної фракції клітин L929.⁶

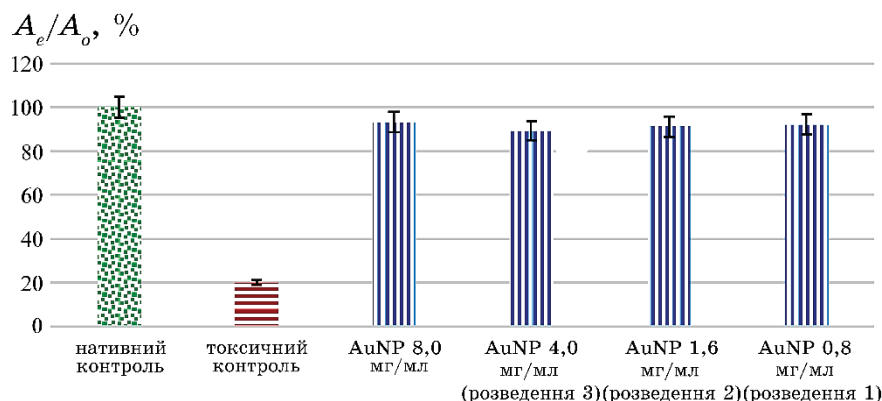


Рис. 6. Оцінка впливу наночастинок срібла (AgNP) на величину Mg^{2+} -АТФазної активності мембранної фракції клітин L929.⁷

екстрактами незрілих плодів горіха волоського (*Juglans regia* L.) із збереженням їхніх морфологічних характеристик. Одержані результати показали перспективу використання вивченої композиції для розробки рецептури лікарського засобу «Коагулокс_N».

ПОДЯКА

Роботу виконано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (проект №2023.04/0041 «Розробка інноваційного лікарського засобу «Коагулокс_N» з антимікробними, кровоспинними та ранозагоювальними властивостями» за договором 163/0041).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. K. Lee, T. Lee, A. Ghosh, T. Saha, M. V. Bais, K. K. Bharani, M. Chag, K. Parikh, P. Bhatt, B. Namgung, G. Venkataramanan, A. Agrawal, K. Sonaje, L. Mavely, S. Sengupta, R. A. Mashelkar, and H. L. Jang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **121**, No. 5: e2316170121 (2024); <https://doi.org/10.1073/pnas.2316170121>
2. V. S. Tarasiuk, M. V. Matviichuk, I. V. Palamar, N. D. Korolova, V. V. Poliarush, V. M. Podolian, V. V. Fishchuk, V. H. Hrynyshyn, N. V. Kryvetska, O. O. Dubovyi, and V. V. Chorna, *Visn. Vinnytskoho Nats. Med. Universytetu*, **21**, No. 1: 220 (2017); http://nbuv.gov.ua/UJRN/vvnmu_2017_21_1%282%29__7
3. S. V. Pakhovchyshyn, M. V. Sukhovii, O. O. Petrenko, A. V. Panko, Ye. V. Averianov, V. I. Semeniaka, O. F. Petrenko, D. V. Tarnavskiy, O. V. Smurna, V. S. Chukhno, and V. A. Prokopenko, *Patent na Vynakhid 'Ranozahoyuvalnyi Zasib dlya Likuvannya Khvorykh na Hemofiliyu'* [Patent

- for the Invention ‘Wound-Healing Agent for Treatment of Patients with Hemophilia’].
4. M. Murphy, K. Ting, X. Zhang, C. Soo, and Z. Zhong, *Journal of Nanomaterials*, **12**: 696918 (2015); <https://doi.org/10.1155/2015/696918>
 5. R. D. Sakthi, A. Girigoswami, M. Siddharth, and K. Girigoswami, *Appl. Biochem Biotechnol*, **194**: 4187 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12010-022-03963-z>
 6. J. M. Carvalho-Silva and A. C. D. Reis, *Heliyon*, **10**, No. 14: e34564 (2024); <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/39113960/>
 7. D. D. Bella, J. P. S. Ferreira, R. d. O. Silva, C. Ecthm, A. Milan, E. H. Akamine, M. H. Carvalho, and S. F. Rodrigues, *J. Nanobiotechnol.*, **19**: 52 (2021); <https://doi.org/10.1186/s12951-021-00796-6>
 8. Y. Yin, B.-M. Tian, X. Li, Y.-C. Yu, D.-K. Deng, L.-J. Sun, H.-L. Qu, R.-X. Wu, X.-Y. Xu, H.-H. Sun, Y. An, X.-T. He, and F.-M. Chen, *Biomaterials*, **288**: 121743 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2022.121743>
 9. A. Awadallah and A. H. Al-Nadaf, *Pak. J. Biol. Sci.*, **26**, No. 9: 493 (2023); <https://doi.org/10.3923/pjbs.2023.493.503>
 10. A. Jahanban-Esfahlan, A. Ostadrahimi, M. Tabibiazar, and R. Amarowicz, *Int. J. Mol. Sci.*, **20**: 3920 (2019); <https://doi.org/10.3390/ijms20163920>
 11. Z. Izadiyan, K. Shameli, H. Hara, S. Husnaa, and M. Taib, *Journal of Molecular Structure*, **1151**: 97 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.039>
 12. A. H. Al-Nadafa, A. Awadallah, and S. Thiab, *Heliyon*, **10**, No. 2: e24473 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24473>
 13. *Metodychni Rekomendatsii ‘Otsinka Bezpeky Likarskykh Nanopreparativ’* [Guidelines ‘Safety Assessment of Medical Nanopreparations’] (approved by the Scientific Expert Council of the State Expert Centre of the Ministry of Health of Ukraine (protocol No. 8, 09.26.2013) (Kyiv: 2013) (in Ukrainian).
 14. V. I. Podolska, L. S. Rieznichenko, L. M. Yakubenko, T. G. Gruzina, N. M. Zholobak, Yu. M. Samchenko, and S. M. Dybkova, *Him. Fiz. Technol. Poverhni*, **15**, No. 3: 349 (2024); <https://doi.org/10.15407/hftp15.03.349>
 15. A. A. Becaro, C. M. Jonsson, F. C. Puti, M. C. Siqueira, L. H. C. Mattoso, D. S. Correa, and M. D. Ferreira, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **3**: 22 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.11.002>
 16. M. Mlambo, P. S. Mdluli, P. Shumbula, A. Skepu, R. Tshikhudo, and N. Moloto, *J. Mater. Res.*, **30**, No. 12: 1934 (2015); <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.158>
 17. V. Borse and A. N. Konwar, *Sensors International*, **1**: 100051 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100051>

F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
42, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. SEM image of prepared nanoparticles of (a) silver and (б) gold.

² Fig. 2. UV–Vis spectra for solutions of nanoparticles: 1—silver (dilution with distilled water of sample:H₂O = 1:30); 2—gold (dilution with distilled water of sample:H₂O = 1:2); 3—gold (dilution with distilled water of sample:H₂O = 1:4).

³ Fig. 3. UV–Vis spectra of (a) extracts of unripe walnut fruits (1—commercial extract; 2—extract E-1; 3—extract E-2) and (б) compositions of extracts with nanoparticles of silver and gold (1—commercial extract; 2—extract E-1; 3—extract E-2).

⁴ **Fig. 4.** SEM images of compositions of extracts of unripe walnut fruits (*Juglans regia* L.) and nanoparticles of silver and gold at different magnifications.

⁵ **TABLE.** Assessment of genotoxicity of synthesized silver and gold nanoparticles.

⁶ **Fig. 5.** Evaluation of the effect of gold nanoparticles (AuNP) on the value of Mg^{2+} -ATPase activity of the membrane fraction of L929 cells.

⁷ **Fig. 6.** Evaluation of the effect of gold nanoparticles (AgNP) on the value of Mg^{2+} -ATPase activity of the membrane fraction of L929 cells.

PACS numbers: 87.19.xb, 87.19.xg, 87.64.M-, 87.85.Rs

Highly-Effective Antifungal and Antibacterial Properties of ZnO, ZnS, FeS₂, and SnO₂ Against Various Fungal and Bacterial Isolates

Y. C. Goswami, Ranjana Goswami, and T. K. Chirova

*Nano Lab,
School of Sciences,
ITM University Gwalior,
474001 Gwalior, India*

Nanoparticles have been focussed on greatly to determine their application in various fields of science. Their versatility, which is a result of their size, is the key to their ability to be applied in varying areas of industry. The medical and pharmaceutical fields have seen a rise in resistance to the current treatment regimes available against some bacterial and fungal infections among human beings and animals. This raises a need to find other ways to treat the particular microbes, which have become resistant. This study is focussed on the determination of the ability of nanoparticles to elicit antifungal and antibacterial activities, hence, providing a platform or an option for their use in this regard. The nanoparticles of ZnO, ZnS, FeS₂, and SnO₂ are tested for antibacterial and antifungal activities using the well method. Varying amounts of the nanoparticles are loaded into the wells and observed for the development of inhibition zones after 24 hours of culture at 37°C. The nanoparticles of FeS₂ and ZnO are managed to show broad-spectrum activity against the various bacterial and fungal isolates used in this study as evidenced by the fabrication of clear zones of inhibition.

Велику увагу приділялася наночастинкам, щоб визначити їхні застосування в різних галузях науки. Їхня універсальність, яка є результатом їхнього розміру, є ключем до їхньої здатності застосовуватися в різних галузях промисловості. У медичній і фармацевтичній галузях спостерігається зростання резистентності до наявних режимів лікування деяких бактеріальних і грибкових інфекцій серед людей і тварин. Це спричиняє потребу знайти інші способи оброблення конкретних мікробів, які стали стійкими. Дане дослідження було зосереджено на визначенні здатності наночастинок виявляти протигрибкову й антибактеріальну активності, отже, забезпечуючи платформу або варіант для використання їх в цьому відношенні. Наночастинки ZnO, ZnS, FeS₂ і SnO₂

перевіряли на антибактеріальну та протигрибкову активності методом лунки. Різну кількість наночастинок завантажували в лунки та спостерігали за розвитком зон інгібування після 24 годин культивування за 37°C. Наночастишки FeS₂ і ZnO показали широкий спектр активності проти різних бактеріальних і грибкових ізолятів, використаних у цьому дослідженні, про що свідчить утворення чітких зон інгібування.

Key words: nanoparticles of ZnO, ZnS, FeS₂ and SnO₂, antifungal and antibacterial activities.

Ключові слова: наночастишки ZnO, ZnS, FeS₂ і SnO₂, протигрибкова й антибактеріальна активності.

(Received 18 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanoparticles are understood to be particles that have a size between 1–100 nanometres [1]. They have been reported for application in biomedicine, advanced materials, pharmaceuticals, electronics, magnetics and optoelectronics, cosmetics, energy, and catalytic and environmental detection and monitoring, communications, sensing and data storage because of their important optical, electrical, and magnetic properties [1, 2]. Nanoparticles are a revelation in the medical field as they are said to be able to kill over 650 cells while antibiotics kill ten percent of what nanoparticles can kill [3].

Major challenge has developed due to resistance by bacteria and fungi to current treatment regimes, because of broad use and abuse, hence, the need to develop and acquire new compounds for bacterial treatments. For example, tuberculosis causing strains have developed resistance to antibacterial treatment that were effective against it and the resistant strains are now causing new infections that are resistant to current treatment regimes [4]. There is a limited range of antifungal drugs that are used against fungal infections, with systemic fungal infections being treated using four mainline classes of molecules, which include fluoropyrimidine analogues, polyenes, azoles, and echinocandins. Morpholines and allyl amines have poor efficiency and severe adverse effects, when administered systemically, hence, are not used like the other counterparts [5]. Hence, there is a great need to find new methods for treating the bacterial and fungal infections.

Nanoparticles have been shown to have antimicrobial, anti-inflammatory and wound healing properties [6, 7], but information is still in its infancy as this is a new field. The small size of nanoparticles, a useful property in industry and medicine, has a direct effect on the reactivity of the nanoparticles, which, as the size gets

smaller, the reactivity increases and leads to higher toxic effects [8]. According to Ref. [9], toxicity can be dependent on a variety of factors, each factor being viable enough to cause toxicity and their combinations with even greater levels of toxicity. These include dose, size, surface area, crystal structure and chemistry, concentration, surface coating and functionalization.

Aggregation of particles has been noted when concentrations of nanoparticles are very high, which lead to a reduction in the toxic effect as compared to lower concentrations [10]. Smaller particles which can get into cells easier have been seen to have higher toxicity as compared to larger particles (or aggregates) as they are easily stopped from entering the cells (macrophages) hence the low toxic levels [11, 12]. Toxicity studies have been carried out in many regards, with some studies taking advantage of the toxicity of nanoparticles to determine their abilities as antimicrobial [13] and their capability to be antifungal agents. Reports have shown that green synthesised ZnO nanoparticles have effective action against bacterial and fungal pathogens [6], while the toxicity of CuO, ZnO and TiO₂ nanoparticles tested against microalgae [14]. Toxicity of metal oxide nanoparticles to *E. coli*, *Bacillus subtilis* and *Streptococcus aureus* were reported in Refs. [15–17], and ZnO nanoparticles were shown to have an antibacterial activity [18].

This study was aimed at determining the antibacterial and antifungal activities of ZnO, ZnS, FeS₂, and SnO₂ against a number of fungal and bacterial isolates. The thrust being on taking advantage of the toxicity of the nanoparticles to stop fungal and bacterial growth and, in addition, determining whether an increase in concentration or dose has an effect on the activity. This will add more knowledge to the growing field about the ability of these nanoparticles as antimicrobials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Fungal and Bacterial Isolates

The fungal (*Aspergillus niger* and *Aspergillus fumigatus*) and bacterial (*E. coli*, *Bacillus cereus* and *Bacillus subtilis*) isolates were obtained from the ITM University microbiology department. These were stored in a 4°C freezer and were revived by culturing them on SDA or NA respectively at 37°C for 24 hours.

2.2. Nanoparticles

Nanoparticles were obtained from the ITM University physics de-

partment, where they were synthesised using the solution gel method. The nanoparticles had a concentration of 0.5 M in 50 cc of ethanol.

2.3. Testing of Antifungal Activity of Nanoparticles

Sabouraud Dextrose Agar media, 100 ml, was prepared and autoclaved together with 6 Petri dishes at 121°C at 15 lbs of pressure for 15 minutes. Media was dispensed equally in a laminar airflow cabinet into the 6 Petri plates and allowed to set. Two (2) wells were punched at opposite ends on the set media on 4 of the Petri plates using a sterile borer with a diameter of 6 mm. Four (4) of the Petri plates were inoculated with *Aspergillus niger* or *Aspergillus fumigatus* using a spreader. One Petri plate was also inoculated with the fungi and used as a positive control and the negative control was the one not inoculated with the fungi.

2.4. Testing of Antibacterial Activity of Nanoparticles

Nutrient Agar media, 100 ml, was prepared and autoclaved together with 6 Petri dishes at 121°C at 15 lbs of pressure for 15 minutes. Media was dispensed equally in a laminar airflow cabinet into the 6 Petri plates and allowed to set. Two (2) wells were punched at opposite ends on the set media on 4 of the Petri plates using a sterile borer with a diameter of 6 mm. Bacterial suspension was made by taking bacteria on an inoculating loop and suspending it in 1.2 ml of sterilised distilled water. Using a micropipette, 40 µL of the suspension was placed in a Petri plate and spread using a sterilised glass spreader. Four (4) of the Petri plates were inoculated with *E. coli* or *Bacillus subtilis* or *Bacillus Cereus*. One Petri plate, that was not punched wells into, was also inoculated with the fungi and used as a positive control and the negative control was one not inoculated with bacteria.

Nanoparticles of ZnO, FeS₂, SnO₂ or ZnS were loaded into one of the wells aseptically using a micropipette at varying concentrations of 15 µL, 20 µL, 25 µL and 30 µL and, in each Petri plate, an equal amount of ethanol was loaded into the other well. The Petri plates were then cultured at 37°C for 24 hours in an incubator. Cultured plates were observed after 24 hours and were checked for development of a circular zone of inhibition around the well inoculated with nanoparticles or ethanol. The diameter of the zone of inhibition, if developed, was measured using a 30 cm metre rule and recorded. The tests were done three times, and the results were then averaged to get final values.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Antifungal Tests Results

The nanoparticles used in the experiment produced results against fungi as depicted in Figs. 1 and 2 using the well method. The results were based on the production of a zone of inhibition, whose diameter was measured, to ascertain the activity of the particular nanoparticle against the fungi.

The results presented in Fig. 1 show that FeS_2 and ZnO managed

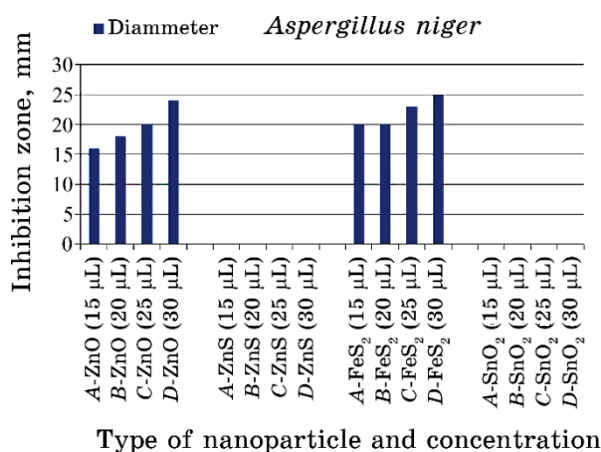


Fig. 1. Diameter of zone of inhibition results produced by nanoparticles at varying concentrations against *Aspergillus niger*.

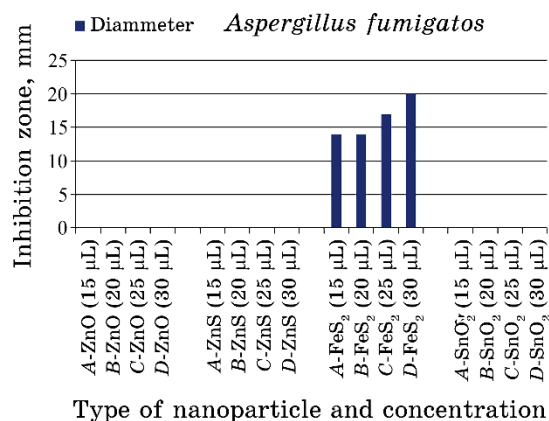


Fig. 2. Diameter of zone of inhibition results produced by nanoparticles at varying concentrations against *Aspergillus fumigatus*.

to produce zones of inhibition against *A. niger* for all the concentrations of nanoparticles used in the experiment. Whilst, SnO_2 and ZnS produced negative results for all the concentrations used against *A. niger*. According to Ref. [6], the presence of zone of inhibitions is an indicator of the fungicidal action of the nanoparticles, with the mechanism of action highly being that of ROS production. This was in agreement with results obtained in this study. The diameter of the zone of inhibition increased for FeS_2 and ZnO , which had positive results, as the concentration of the nanoparticles increased. The production of the zone of inhibition by FeS_2 and ZnO against *A. niger* showed that the nanoparticles have good antifungal activity, as they managed to prevent the growth of the fungi near the loaded wells. The FeS_2 , however, proved to have better antifungal activity than the ZnO against *A. niger* as the minimal concentration (15 μL) had 20 mm diameter of zone of inhibition as compared to ZnO , which had 16 mm. While the 30- μL concentration for FeS_2 had a 25 mm zone of inhibition and ZnO having 24 mm. The FeS_2 15 μL and 20 μL had the same zone of inhibition diameter (of 20 mm) showing that the increase in concentration, from 15 μL to 20 μL , did not lead to an increase in the antifungal activity. This was in agreement with what Ref. [30] highlighted, that the toxicity of the nanoparticles can be dose dependant or concentration dependant. However, it was contrary to what Ref. [68] indicated that higher concentrations did not have effective toxicity as the high concentrations led to aggregation of the nanoparticles to form large molecules. The inability of SnO_2 and ZnS to produce zone of inhibitions can be attributed to the fact that the fungi, *A. niger*, might have less sensitivity to the nanoparticles and the toxic effect of the nanoparticles is not effective against the fungi because of this [6]. This can also explain the difference in the inhibition zones for the ZnO and FeS_2 , which showed to have its toxic effect exerted against the fungi as the fungi showed susceptibility to the toxicity of the nanoparticles [19–21].

The results in Fig. 2 show that FeS_2 nanoparticles were the only ones which showed antifungal activity against *A. fumigatus* as it was the only one that managed to produce zones of inhibition against the fungi (as shown in Fig. 3). The other three nanoparticles, ZnS , SnO_2 and ZnO , did not produce any clear zones of inhibition (had negative results). This could be because the *A. fumigatus* fungi species were not susceptible to the toxic effect of the nanoparticles used, while the toxic effects of FeS_2 were strong enough to elicit an inhibition to fungal growth.

Figure 2 shows that the FeS_2 of 15 μL and 20 μL had the same diameter of zone of inhibition of 14 mm, showing that increase from 15 μL to 20 μL did not lead to an increase in antifungal activ-

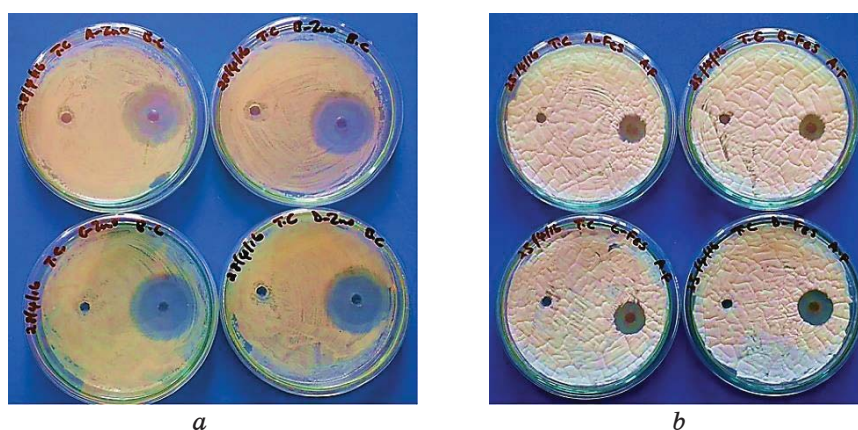


Fig. 3. Images showing the zone of inhibition exerted by (a) ZnO nanoparticles against *Bacillus cereus* and (b) FeS₂ nanoparticles against *Aspergillus fumigatus*.

ity. This anomaly is similar to the one that FeS₂ produced against *A. niger*, where an increase in concentration from 15 μ L to 20 μ L did not lead to an increase in the antifungal activity. This could explain that the 15 μ L and 20 μ L concentrations of FeS₂ produce the same results, and the increase from 15 μ L to 20 μ L is not significant enough to elicit a difference in the activity against the fungi. However, the FeS₂ produced zones of inhibition against *A. fumigatus*, which are smaller than those it produced against *A. niger*. Ref. [17] explained that the effect of the nanoparticles toxicity on the micro-organism was not only dependant on the nanoparticles type but also the bacterial species involved. This was in agreement with results obtained as the sensitivity of the fungi was different, with the *A. fumigatus* being less sensitive to the toxic effect and hence the nanoparticles exerted different toxic effects to the fungi. The maximum for FeS₂ against *A. fumigatus* was of 20 mm, while the minimum for FeS₂ against *A. niger* was of 20 mm showing that FeS₂ had smaller zone of inhibition against the *A. fumigatus* fungi.

This can also be an indicator that the *A. fumigatus* fungi was more resistant strain, as compared to *A. niger*, as it produced smaller zones of inhibition. This can also be supported by the fact that ZnO, which produced clear zones of inhibition against *A. niger* only, managed to reduce the growth of the *A. fumigatus* within the proximity of the well, but did not produce clear zones of inhibition. This could also signify that maybe an increase in concentration of ZnO above 30 μ L can lead to a production of the zones of inhibition. It is also important to note that the nanoparticles were dissolved in ethanol and one of the wells on the left was loaded with ethanol. The

results show that the ethanol did not manage to prevent the growth of the fungi (as there was no production of zones of inhibition) and hence all the antifungal activity is clearly attributed to the nanoparticles.

Overall, in relation to antifungal activity, we can say FeS_2 was the best, followed by ZnO nanoparticles. This was mainly due to its ability to inhibit the growth of the fungi by producing clear zones of inhibition. The ability to exert this antifungal activity can be attributed to its mechanism of action, mainly disruption of the cell membrane and eventual disruption and death of the cell, in conjunction with the production of radical oxygen species that are also lethal to cell organelles [6, 22–23]. In addition, the production of the inhibition zones was also an indicator of the proper diffusion of the nanoparticles in the agar media. The zones of inhibition were also maintained by the nanoparticles after 48 hours of culture, indicating their effectiveness in their fungicidal activity.

3.2. Antibacterial Tests Results

The activity of nanoparticles against the bacteria, *Bacillus cereus*, is shown in Fig. 4. Results show that all the nanoparticles managed to produce zones of inhibition against the bacteria. This was an indication of the ability of the nanoparticles to diffuse in the media to produce inhibition zones and the bactericidal ability of the nanoparticles was shown by the clear zones of inhibition produced [6].

ZnO was shown to be the best against the *Bacillus cereus* as it had the largest inhibition zones for all the concentrations used as

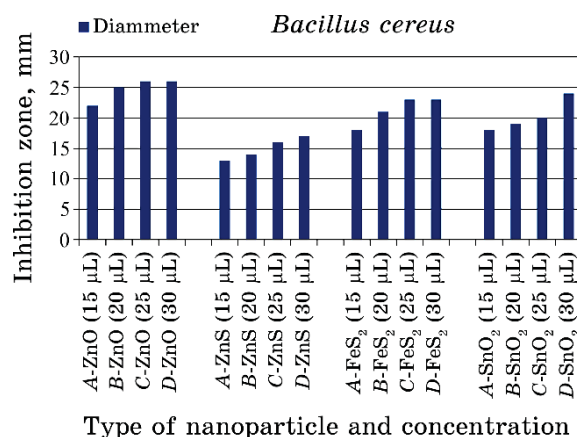


Fig. 4. Diameter of zone of inhibition results produced by nanoparticles at varying concentrations against *Bacillus cereus*.

compared to all the other nanoparticles, and this activity is illustrated in Fig. 3: SnO₂ followed after ZnO in terms of effectiveness, then FeS₂ and lastly ZnS. ZnO was shown to be the best and this is supported by the fact that, the 20 µL concentration had a zone of inhibition (25 mm) greater than the inhibition zones for the 30 µL concentration for ZnS (17 mm), SnO₂ (24 mm) and FeS₂ (23 mm). Maximum activity was noted for ZnO at 30 µL concentration (26 mm) and the least at that same concentration for all the nanoparticles was ZnS (17 mm). All the nanoparticles managed to show an increase in the inhibition zone as the concentration of the nanoparticles increased, with ZnO and FeS₂ not having an increase in the inhibition zone when concentration was increased from 25 to 30 µL over the specified time. The increase in inhibition zone was in agreement with Refs. [6] and [17], which highlighted that inhibition zones increased with concentration increase and can be explained by Ref. [30] that toxicity effect is concentration dependent. Ref. [17] explained that the effect of the nanoparticles toxicity on the bacteria was not only dependant on the nanoparticles type but also the bacterial species involved. In this study, the nanoparticles managed to show the effect of varying the type of the nanoparticles used as all the nanoparticles had varying effects on the bacterial growth. The results obtained showed that ZnO, ZnS and FeS₂ maintained clear inhibition zones after 48 hours, whilst SnO₂ showed an inhibition zone that was not clear, as the bacteria had started growing in the inhibition zone. This could be attributed to the fact that the SnO₂ nanoparticles concentration decreased as the cells bacterial cells divided and hence a reduction in the antibacterial effect that was noted in Refs. [41, 71]. Ref. [17] showed that sensitivity of microorganism to the test nanoparticles was species specific, results obtained in this experiment showed that the *Bacillus subtilis* was more sensitive to ZnO and less sensitive to the ZnS particles.

The activity of nanoparticles against the bacteria *Bacillus subtilis* is shown in Fig. 4. Results show that all the nanoparticles managed to produce zones of inhibition against the bacteria. This indicated the ability of the nanoparticles to diffuse in the media to produce inhibition zones, which were an indication of the bactericidal effect of the nanoparticles [6]. SnO₂ was shown to be the best against the *Bacillus subtilis* as it had the largest inhibition zones for all the concentrations used as compared to all the other nanoparticles, except for the 20-µL concentration, where it had a similar inhibition zone to that of ZnO. This was followed by ZnO, FeS₂ and finally ZnS. The SnO₂ was shown to be the best, and this is supported by the fact that, at all the concentrations, it had inhibition zones higher than all other test nanoparticles at the same concentrations. Maximum activity was noted for SnO₂ at 30 µL concentration (30

mm) and the least at that same concentration for all the nanoparticles was ZnS (18 mm). All the nanoparticles managed to show an increase in the inhibition zone as the concentration of the nanoparticles increased. The increase in inhibition zone was in agreement with Refs. [6] and [17], who showed that inhibition zones increased with concentration increase and was also supported by Ref. [30], which explained that toxicity effect was concentration dependant. Ref. [17] explained that the effect of the nanoparticles toxicity on the bacteria was not only dependent on the nanoparticles' type but also the bacterial species involved. In this study, the nanoparticles managed to show the effect of varying the type of the nanoparticles used as all the nanoparticles had varying effects on the bacterial growth. The results obtained showed that ZnO, ZnS and FeS₂ maintained clear inhibition zones after 48 hours whilst SnO₂ showed an inhibition zone that was not clear, as the bacteria had started growing in the inhibition zone. This could be attributed to the fact that the SnO₂ nanoparticles concentration decreased as the cells bacterial cells divided and hence a reduction in the antibacterial effect that was noted in Refs. [41, 71]. Ref. [17] showed that sensitivity of microorganism to the test nanoparticles was species specific, results obtained in this experiment showed that the *Bacillus subtilis* was more sensitive to SnO₂ followed by ZnO, then FeS₂, and less sensitive to the ZnS particles.

Figure 5 illustrates the results for the test nanoparticles against *E. coli*. Results obtained indicated that all nanoparticles except SnO₂ managed to produce inhibition zones against *E. coli*. The maximum inhibition zone was seen for ZnO nanoparticles at 30 µL with a 32

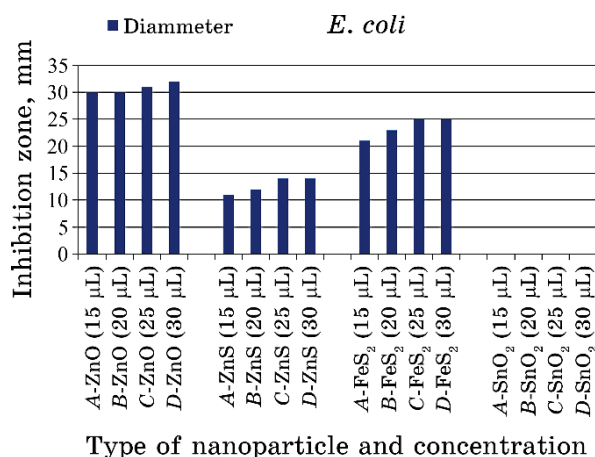


Fig. 5. Diameter of zone of inhibition results produced by nanoparticles at varying concentrations against *E. coli*.

mm inhibition zone. This was followed by FeS₂ (25 mm) and finally ZnS (14 mm) at the same concentration for those that managed to produce the inhibition zone. Against *E. coli*, ZnO was seen to be the best as it managed to produce the largest inhibition zones for all the concentrations as compared to the other test nanoparticles. Refs. [6] and [17] showed that inhibition zones increased with concentration increase and were supported by Ref. [30], which explained that toxicity effect was concentration dependent [24–27]. This was in agreement with results for *E. coli* in this study as increase in the inhibition zone was noted as the concentration of the nanoparticles increased for all the test nanoparticles except SnO₂. However, not all the test nanoparticles produced inhibition zones, SnO₂ had no inhibition zone for all the concentrations, showing that it did not have an effect on the *E. coli*. This was in agreement with Ref. [17] who illustrated that each species has a specific susceptibility to certain nanoparticles in relation to its ability to growth in the presence of those nanoparticles and, in this case, *E. coli* was not sensitive or susceptible to the SnO₂ nanoparticles. Results obtained showed that *E. coli* was more sensitive to ZnO nanoparticles, and all the test nanoparticles managed to maintain clear inhibition zones after 48 hours of culture.

3.3. Antifungal and Antibacterial Analysis

In comparing all the bacteria and their response to exposure to the nanoparticles, a number of key things were noted. The ZnO nanoparticles were the most effective, in terms of eliciting an antibacterial activity, across all the test isolates. This was due to its ability to produce inhibition zones that were large even though at times not maximum against the test bacterial isolates. This effectiveness can be attributed to the mechanism of action of the ZnO nanoparticles, which is effective. The mechanism of nanoparticle toxicity depends on composition, surface modification, intrinsic properties, and the bacterial species [72]. These results obtained for ZnO were in agreement with Refs. [6] and [17], which highlighted that the ZnO nanoparticles mechanism of action was effective in being bactericidal, with the mechanism being the disruption of the cell wall and membranes of the bacteria leading to loss of cellular components and eventual death of the cell. This was also attributed to the small size of the nanoparticles that allows them to pass through the membranes easily and access the cellular contents and to their ability to cause stress on the cell membrane with eventual break down of the membrane [6].

The next nanoparticles effective against the bacteria were FeS₂, which showed great consistency in inhibiting the growth of the all

the bacterial test isolates, showing that all the bacterial samples had sensitivity to the FeS_2 nanoparticles, with its mechanism of action being that of production of the reactive oxygen species [58]. ZnS also had consistent but low inhibition zones for all the test isolates, while SnO_2 had effectiveness against both the *Bacillus* species but non-against *E. coli*. This was in agreement with what Ref. [17] explained that the effect of the nanoparticles toxicity on the bacteria was not only dependant on the nanoparticles type but also the bacterial species involved as the inhibition differed with the bacterial species and nanoparticles involved. In terms of susceptibility, the *Bacillus cereus* was the most sensitive to all the test nanoparticles as it had fairly high-inhibition zones as compared to those obtained for all the other isolates. This was followed by *Bacillus subtilis* and finally *E. coli* was the less sensitive one on an overall scale. Results for sensitivity of *Bacillus subtilis* being more than that of *E. coli* obtained in this study was in agreement with Ref. [17], which also showed that *Bacillus subtilis* was more sensitive to the test nanoparticles than *E. coli*.

The activity of the nanoparticles against the fungi showed that, in relation to antifungal activity, FeS_2 was the best, followed by ZnO nanoparticles. This was mainly due to its ability to inhibit the growth of the fungi by producing clear zones of inhibition. The ability to carry out this antifungal activity can be attributed to its mechanism of action, mainly disruption of the cell membrane and eventual disruption and death of the cell, in conjunction with the production of radical oxygen species that are also lethal to cell organelles [6, 58]. In addition, the production of the inhibition zones was also an indicator of the proper diffusion of the nanoparticles in the agar media. The zones of inhibition were also maintained by the nanoparticles after 48 hours of culture, indicating their effectiveness in their fungicidal activity.

Comparing the effectiveness of the nanoparticles against the bacteria and fungi, results showed that the nanoparticles were more effective against the bacteria as shown by their ability to inhibit bacterial growth for the test isolates, while for the fungi, only two nanoparticles (ZnO and FeS_2) were effective against the fungal isolates, with one of those two, FeS_2 , being the only one that was effective to all the fungal isolates, as ZnO was only effective against one fungal isolate. This even supported more the position of Ref. [17] that effectiveness of the nanoparticles was based on the nanoparticles and the microorganism species involved.

4. CONCLUSIONS

The nanoparticles managed to show antifungal and antibacterial ac-

tivities as they managed to produce inhibition zones against the test bacterial and fungal isolates. The results also showed that an increase in the concentration led to an increase in the inhibition zone produced by the nanoparticles against the test isolates. However, some nanoparticles did not manage to elicit an effect on the bacteria (SnO_2) and on the fungi (SnO_2 and ZnS), showing that the test isolates were not sensitive to the nanoparticles. The FeS_2 and ZnO nanoparticles were the ones that managed to show broad activity across the fungal and bacterial samples, as they managed to produce inhibition zones.

ACKNOWLEDGEMENTS

Sincere gratitude to ITM University for providing facilities, Head of Dept. of Life Sciences for permission to work in the Laboratory, Head of Dept. of Physics for providing the nanoparticles, Head of Dept. of Science and Technology for financial assistance, the Microbiology and Food technology Dept. staff for making this project viable.

REFERENCES

1. M. Vaseem, A. Umar and Hahn, and Yoon-Bong, *American Scientific Publishers*, **5**: 1 (2010).
2. Ramanand Bisauriya, D. Verma, and Y. C. Goswami, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **29**: 1868 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8097-6>
3. Nitin Kumar, L. P. Purohit, and Y. C. Goswami, *AIP Conference Proceedings*, **1675**: 020030 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4929188>
4. Wen-Tso Liu, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **102**, No. 1: 1 (2006); <https://doi.org/10.1263/jbb.102.1>
5. T. Sungkaworn, W. Triampo, P. Nalakarn, D. Triampo, I. M. Tang, and Y. Lenbury, *International Journal of Biomedical Science*, **2**: 67 (2007).
6. N. Kumar, L. P. Purohit, and Y. C. Goswami, *Chalcogenide Letters*, **12**, Iss. 6: 333 (2015).
7. Nitin Kumar, Trilok K. Pathak, L. P. Purohit, H. C. Swart, and Y. C. Goswami, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **16**: 1 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.001>
8. Mohammad J. Hajipour, Katharina M. Fromm, Ali Akbar Ashkarran, Dorleta Jimenez de Aberasturi, Idoia Ruiz de Larramendi, Teofilo Rojo, Vahid Serpooshan, Wolfgang J. Parak, and Morteza Mahmoudi, *Trends in Biotechnology*, **30**, No. 10: 499 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>
9. Patrick Vandeputte, Selene Ferrari, and Alix T. Coste, *International Journal of Microbiology*, **2012**: 1 (2012); <https://doi.org/10.1155/2012/713687>
10. Sangeetha Gunalan, Rajeshwari Sivaraj, and Venckatesh Rajendran, *Progress in Natural Science: Materials International*, **22**, No. 6: 693 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.015>

11. P. L. Taylor, A. L. Ussher, and R. E. Burrell, *Biomaterials*, **26**, Iss. 35: 7221 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.040>
12. A. El-Ansary and S. Al-Daihan, *Journal of Toxicology*, **2009**: 1 (2009); <https://doi.org/10.1155/2009/754810>
13. Cristina Buzea, Ivan I. Pacheco, and Kevin Robbie, *Biointerphases*, **2**, No. 4: MR17 (2007); <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
14. Jia-Ran Gurr, Alexander S. S. Wang, Chien-Hung Chen, and Kun-Yan Jan, *Toxicology*, **213**, Nos. 1–2: 66 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.05.007>
15. Vijay Kumar, P. Rajaram, and Y. C. Goswami, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, Iss. 12: 9024 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6634-y>
16. Y. C. Goswami, R. Mohapatra, and J. B. Kaundal, *Chalcogenide Letters*, **18**, Iss. 5: 255 (2021); <https://doi.org/10.15251/CL.2020.185.255>
17. Ranjana Sharma, Rajeev Singh, Y. C. Goswami, Vijay Kumar, and D. Kumar, *Journal of the Australian Ceramic Society*, **57**, No. 3: 697 (2021); <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00563-8>
18. Nitin Kumar, L. P. Purohit, and Y. C. Goswami, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **83**: 333 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.04.025>
19. Ranjana Sharma, Bhoop Singh, Vijay Kumar, Y. C. Goswami, Rajeev Singh, and D. Kumar, *Advances in Optical Science and Engineering*, **166**: 575 (2015); https://doi.org/10.1007/978-81-322-2367-2_71
20. Shinji Takenaka, Erwin Karg, Christa Roth, Holger Schulz, Axel Ziesenis, Ulrich Heinzmann, Peter Schramel, and Joachim Heyder, *Environmental Health Perspectives*, **109**: 547 (2001); <https://doi.org/10.2307/3454667>
21. Günter Oberdörster, Eva Oberdörster, and Jan Oberdörster, *Environ. Health Perspect.*, **113**, No. 7: 823 (2005); <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
22. Nicole Jones, Binata Ray, Koodali T. Ranjit, and Adhar C. Manna, *FEMS Microbiology Letters*, **279**, No. 1: 71 (2008); <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>
23. Villem Aruoja, Henri-Charles Dubourguier, Kaja Kasemets, and Anne Kahru, *Science of The Total Environment*, **407**, No. 4: 1461 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.053>
24. Yong-Wook Baek and Youn-Joo An, *Science of the Total Environment*, **409**, Iss. 8: 1603 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.014>
25. Roberta Brayner, Roselyne Ferrari-Iliou, Nicolas Brivois, Shakib Djediat, Marc F. Benedetti, and Fernand Fiévet, *Nano Letters*, **6**, No. 4: 866 (2006); <https://doi.org/10.1021/nl052326h>
26. Nagarajan Padmavathy and Rajagopalan Vijayaraghavan, *Science and Technology of Advanced Materials*, **9**, No. 3: 035004 (2008); <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035004>
27. Zhongbing Huang, Xu Zheng, Danhong Yan, Guangfu Yin, Xiaoming Liao, Yunqing Kang, Yadong Yao, Di Huang, and Baoqing Hao, *Langmuir*, **24**, Iss. 8: 4140 (2008); <https://doi.org/10.1021/la7035949>

PACS numbers: 47.85.M-, 81.05.Lg, 81.20.Hy, 83.50.Uv, 83.80.Mc, 83.80.Wx, 87.85.Rs

Research into Nanomodified Textile Materials with Multifunctional Properties

N. M. Bereznenko¹, S. M. Bereznenko², H. I. Kupalova¹,
N. V. Honcharenko¹, and H. A. Ripka²

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

²*Volodymyr Dahl East Ukrainian National University,
17, Ioanna Pavla II Str.,
UA-01042 Kyiv, Ukraine*

The article discusses the use of nanotechnology in the production of textile materials. Considering the fact that a person today is affected by many external factors, which can cause a negative impact on his body, the creation of tissue packages with multifunctional properties is appropriate. The work presents the results of research into the properties of textile materials using nanofibres; the impact of created materials on the human body is investigated; methods of packaging clothing details are studied; methods and means of creating packages of textile materials using nanomodified materials are investigated. Particular attention is paid to the issue of methods of connecting packages of textile materials using nanomodified components, in particular, attention is focused on the option of creating a package of materials with the addition of nanomodified components, which consists of two non-woven materials different in their raw material composition (70% hemp fibres and 30% polyester including 15% low-melting polyethylene) and non-woven material obtained by the adhesive method with antimicrobial properties, which are connected by an adhesive thread. The creation of such a package solves the problem of providing the necessary elastic properties, and an additional layer of nanomaterial based on nanomodified fibres ensures the antibacterial properties of the package. The work proposes to use textile materials with certain properties in those parts of clothing, where it is necessary.

У статті розглянуто питання використання нанотехнологій у виробництві текстильних матеріалів. Враховуючи те, що на людину сьогодні діє багато зовнішніх чинників, які можуть спричинити негативний вплив на її організм, створення пакетів тканин з поліфункціональними властивостями є доречним. В роботі представлено результати досліджень

властивостей текстильних матеріалів з використанням нановолокон, вивчено вплив створених матеріалів на організм людини, вивчено методи пакування деталей одягу, досліджено методи та засоби створення пакетів текстильних матеріалів з використанням наномодифікованих матеріалів. Окрему увагу приділено питанню методів з'єднання пакетів текстильних матеріалів з використанням наномодифікованих компонентів, зокрема зосереджено увагу на варіанті створення пакету матеріалів з додаванням наномодифікованих компонентів, який складається з двох нетканих матеріалів, різних за своїм сировинним складом (70% конопляних волокон і 30% полієфіру, в т.ч. 15% низькотопкого поліетилену) та нетканого матеріалу, одержаного клейовим методом, з антимікробними властивостями, які з'єднані клейовою ниткою. Створення такого пакету вирішує проблему забезпечення необхідних пружних властивостей, а додатковий прошарок наноматеріалу на основі наномодифікованих волокон забезпечує антибактеріальні властивості пакету. В роботі пропонується застосовувати текстильні матеріали з визначеними властивостями в тих частинах одягу, де це необхідно.

Key words: nanomaterials, dimensional stability, fibres, polyethylene.

Ключові слова: наноматеріали, стабільність розмірів, волокна, поліетилен.

(Received 8 January, 2024; in revised form, 2 September, 2024)

1. INTRODUCTION

The new millennium has witnessed significant research and development worldwide in the field of nanotextile development. In recent years, a number of innovative approaches have been implemented, which tend to apply the functional properties and adaptation of fabrics to specific requirements. The main and most promising direction of expanding the assortment and improving the properties of textile materials of various compositions is not the development of new types of chemicals for the production of textile fibres, but the modification of already existing fibres and finished textile materials in order to give them new properties.

The results of the research of nanomaterials have created a great potential for the production, and the synthesis of high-tech materials of a new generation with improved properties, or with completely new, previously unknown, valuable properties. When developing this method, the main problem is to identify the regularity of the combination of different molecular structures to create nanomaterials with predetermined properties.

The study of these issues makes it possible to expand the information space, scientific and industrial cooperation with other countries, and expand the sales market for products of the national

manufacturer, including scientific ones. The possibility of Ukraine's participation in these processes as an equal partner exists only under the condition of carrying out developments or producing competitive products. Today, without the latest achievements, it is impossible to solve the task of providing textile materials in various spheres of the economy: automobile construction, road construction, the agricultural sector, the development of health care items, personal protection, *etc.* Based on this, it is possible to establish the fact that the problem of finding ways to create high-quality nanomodified materials for various fields of application is a priority direction for the development of the global textile industry and should become such for Ukraine.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The term 'nanotechnology' was first used and put into circulation in 1974 by the Japanese scientist Professor Norio Taniguchi of the University of Tokyo, but only in 1980 the measuring and working equipment necessary to work with nanoscale objects appeared [1]. Later, more and more companies began to invest in the development of nanotechnology. Today, many countries of the world are conducting intensive fundamental research on the creation of new nanomaterials with special properties [2–4].

Thus, it can be stated that the development of nanotechnology is taking over the world on a large scale, while not separating the use of nanoparticles in certain branches of production, which makes it possible to optimize the process of manufacturing various textile materials, and as a result, clothes, which can be used for various purposes, starting from clothes for everyday use and ending with workwear.

At the moment, the use of materials with multifunctional properties is gaining more and more importance, because with the development of science, technology and human needs, the properties that materials should have are constantly changing. Therefore, the use of fabrics with nanoparticles, and, as a result, textile materials with multifunctional properties, is of great importance to humankind and is actively being implemented in production.

The analysis of global trends in the development of textiles indicates a fundamental change in the concept of 'multifunctional textiles'. The main task that is solved when creating nanotextiles is to ensure the necessary set of properties depending on the type of product. In this regard, in the last five to seven years, a new approach has been formed in the development of textile materials for a new purpose—the creation of multifunctional materials. When designing multifunctional nanotextiles, one has to solve the prob-

lem of combining several necessary properties, sometimes opposite ones, in one material. The possibility of solving this problem depends on a rational combination of the properties of the raw materials, the structure of textile materials and the technology of their production. One of the ways to solve such compromise problems can be the creation of multilayer textile composite products by connecting (layering) individual textile products with different properties into one structure. This method makes it possible to use the advantages of each of the components and provides a fundamental opportunity to vary the properties of materials within the fairly wide limits. Polyfunctional textile composite materials can find qualified applications in various industries.

A promising direction is the study and improvement of technologies for obtaining non-woven materials, fabrics and products made of fibres, threads or other types of materials (textile and their combinations with non-textile, for example, films) without the use of spinning and weaving [6, 7]. In comparison with the traditional methods of production in the textile industry, namely, weaving and spinning, the production of non-woven materials is distinguished by the simplicity of the technology (including the reduction of the number of technological stages), the increase in the productivity of the equipment and, therefore, lower capital and labour costs, the variety of the range of cloths, the possibilities rational use of various raw materials, lower cost of production, implementation of maximum automation of production, *i.e.*, creation of flow lines and automatic factories, and non-woven materials themselves have high operational properties. Therefore, non-woven materials have become one of the main types of modern textile products, although their large-scale industrial production appeared only in the 1940s of the 20th century. At the moment, the production of non-woven materials is quite important, because their properties allow them to be used quite widely in various areas, for example, household, medicine, construction [8].

Packaging of clothing parts is carried out in various ways: thread, glue, welded [9]. The use of one or another connection in each specific case depends on the requirements for it, the type of connection of materials, the thickness of the package, as well as on the power and capabilities of the equipment used. Thus, work [10] shows the effective use of polymer sheets in the interlayer between fabrics, which become thinner as humidity increases, thereby reducing the gap between fabrics and reducing thermal insulation. Such moisture-sensitive polymers can be effectively used for the manufacture of clothing, which will provide comfortable conditions for being in it. Regarding the production and use of non-woven materials in the manufacture of clothes, the important point of using this

or that connection in each specific case depends on the requirements for it, the type of connection of materials, the thickness of the package, as well as on the power and capabilities the equipment used.

The connection of layers of materials with the help of an adhesive thread that has antimicrobial properties can be considered as one of their alternative methods of packaging materials. Adhesive thread is a monofilament or polyfilament fibre made of a thermoplastic polymer. Adhesive thread is used to connect inconspicuously parts of clothing or a package. The second direction of using such a thread is the creation of non-woven materials from synthetic and natural fibres and their use in the creation of bags. The quality of the created package depends on the characteristics of the main material, the spacer material and the duplicating modes. Taking into account the above, there was a need to determine the technical and technological capabilities of nanomodified materials, including nonwovens, and packages based on them.

The HB-1 installation was used to produce non-woven materials from thermoplastic polymers. This equipment can produce tubular frameless filter elements, roll materials from heat-bonded fibres, *etc.*, as well as non-woven materials, the structure of which in our case includes components in combination with nanomodified polyethylene fibres and polyethylene fibres of the 2212 brand (15%), which provide gluing of non-woven fabrics. Non-woven material is made by physicochemical method of binding fibrous base. Fibres (threads) in the fabric are fastened into a single system due to adhesive interaction at the interface between the binder and fibre (thread). Elastomers, thermoplastic and thermoset polymers in the form of dispersions, solutions, aerosols, powders, fusible and bi-component fibres are usually used as binders. Sometimes binders are not used; in this case, the basis of non-woven materials is subjected to a special treatment (heat, chemical reagents, gases), which leads to a decrease in the flow of the polymer from which the fibres (threads) of the fibrous basis are made, or to the appearance of 'stickiness' on their surface as a result of swelling, plasticization, which contributes to the bonding of fibres in the places of their contact.

In the presented work, the starting materials for determining the rational parameters of duplication when creating packages with nanomodified elements are adhesive threads, the composition of which is polyethylene 2212 + 1% Sevilen + 0.5% antimicrobial additive and polyethylene 2212, a non-woven material obtained by the adhesive method with the addition of silver nanoparticles, namely, non-woven material, in which 70% are natural fibres (hemp), 30% are synthetic (polypropylene, polyester, including 15% low-melting

components (polyethylene, polyester)), and top material (suit fabric 68632).

During planar duplication, it is necessary to ensure uniform pressure, material heating temperature and constant temperature control directly in the package-gluing zone. These requirements are met by the semi-automatic VTO-1 installation modernized taking into account modern technical capabilities. The unit includes upper and lower pads with an adjustable heating temperature of 100–2000°C. If necessary, the design of the pads allows you to simulate wet heat treatment processes using steam and vacuum suction.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Previous studies [11] demonstrated the possibility of using polyethylene threads of the 2012 series nanomodified with silver particles. Research results show that the use of nanomaterials, in particular silver-based, is an effective alternative to traditional methods of combating microorganisms and microbes. This is explained by the multiple resistances of the latter to drugs (for example, antibiotics). Instead, nanomaterials with silver particles make it possible to achieve impressive antimicrobial efficiency thanks to their increased surface area, shape and size [12, 13]. In the presented work, the duplication of costume fabric 68632 with a non-woven nanomodified material using the above-mentioned polyethylene threads was investigated and carried out on the VTO-1 installation with the parameters indicated in Table 1. As elements of the package, the costume fabric 68632 (wool—40%, viscose—40%, polyethylene—

TABLE 1. Comparative assessment of the quality of duplicating costume fabric 68632 with non-woven nanomodified material (NM) using polyethylene threads of the 2212 series.

No. of package	Temperature of the upper and lower pads of the press, T , °C	Duplication time, t , s	Pressure, Pa	Duplication quality assessment
1	140 100	20	33.75	The adhesive thread melted a little, but the gluing process did not take place
2	150 100	20	33.75	NM stuck to the fabric without infraction the structure of the top
3	160 100	20	33.75	Partial melting of NM occurs

20%), non-woven material modified with silver nanoparticles, polyethylene thread (article: 2012) are involved.

The given data indicate the expediency of using the second version of the duplication parameters, but it was found that, in other versions, there is a waviness of the fabric of the top (Fig. 1).

Further studies of duplication processes are associated with change in some parameters, namely, time and temperature. The results are shown in Table 2.

The given data indicate the need to adjust the duplication time. At the same time, the best duplicating results are provided when using polyethylene threads, which are thermally stabilized at $T = 110^{\circ}\text{C}$. Such threads provide sufficient strength of the adhesive connection.

Thus, the following duplicating parameters can be considered rational: $T_{v,p} = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s.

One of the options for packaging materials with the addition of

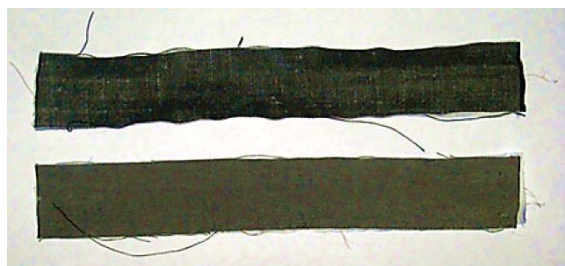


Fig. 1. General appearance of the fabric of the top after duplicating it with non-woven material.

TABLE 2. Comparative assessment of the quality of duplicating costume fabric 68632 with non-woven nanomodified material using polyethylene threads.

No. of package	Temperature of thermostabilization of polyethylene threads, T , $^{\circ}\text{C}$	Duplication time, t , s	Duplication quality assessment
1	without	20	waviness
1*	thermostabilization	15	satisfies
2	110	20	satisfies
2*	110	15	satisfies
3	120	20	waviness
3*	120	15	smaller waviness
4	130	20	waviness
4*	130	15	smaller waviness

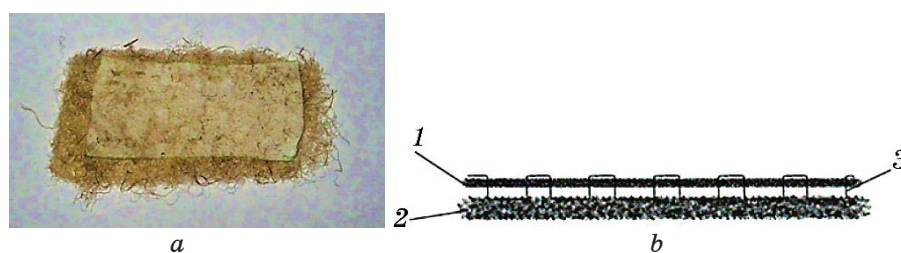


Fig. 2. Package containing nanomodified components: *a*) appearance; *b*) section, where 1—non-woven material (100% polypropylene); 2—non-woven material based on hemp fibres (70% hemp fibres, 30% low-melting substances); 3—polyethylene threads.

TABLE 3. Determination of the growth retardation zone of *Saures* ATCC 25923 and *C. aibicaus* HT 885-653 of nanomodified non-woven materials based on polypropylene (PP) A7.

No. example	PP without bactericidal components	<i>Saures</i> , growth retardation zone	<i>C. aibicaus</i> , growth retardation zone
1	PP without a bactericidal component	0	0
2	PP modified with 0.5% Ag	3–4	0–1
3	PP modified with 0.5% Cu	4–5	1–3
4	PP is impregnated with a nanocomponent of Ag	12–17	5–8
5	After washing	4–6	4–6

nanomodified components is a package consisting of two non-woven materials that differ in their raw material composition. Figure 2 shows a package consisting of non-woven material (70% hemp fibres and 30% polyester, including 15% low-melting polyethylene) and non-woven material obtained by the adhesive method with antimicrobial properties (Table 3), connected by an adhesive thread of the 2012 series. The creation of such package solves the problem of providing the necessary elastic properties, and an additional layer of nanomaterial based on nanomodified fibres ensures the antibacterial properties of the package.

As can be seen from the above data, even a small introduction of Ag and Cu nanoparticles (0.0002–0.0004% by mass) into the PP structure has an antimicrobial and biostatic effect [8].

It is advisable to use such package in those areas of clothing

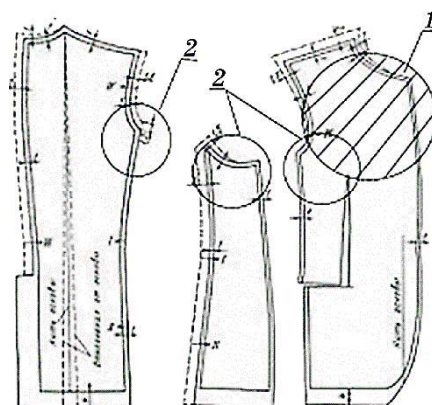


Fig. 3. Areas of use of the package in clothing: 1—locations of the designed package to ensure dimensional stability; 2—locations of the developed package to ensure human protection against the pathogenic effects of microflora (viruses, fungi, microbes).

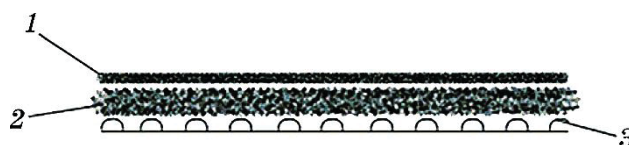


Fig. 4. An example of using a pad made of nanomodified materials (section of a package): 1—non-woven material (100% polypropylene); 2—non-woven material based on hemp fibres (70% hemp fibres, 30% low-melting substances); 3—polyethylene threads; 4—adhesive material.

where it is necessary to ensure dimensional stability (Fig. 3, position 1) and to protect a person from the pathogenic influence of microflora (viruses, fungi, microbes) (Fig. 3, position 2).

As a substrate in such a package, it is advisable to use an adhesive material that is in contact with a non-woven material based on hemp fibres (Figs. 3 and 4). This technology will make it possible to use this package as an additional part of clothing, for example, an insulating lining for hats or outerwear. According to the raw material composition, the first layer of the bag is made of non-woven material (polypropylene), which allows moisture to pass inside the bag, where the second layer is placed, namely, a non-woven canvas based on hemp fibres, which has good sorption and antimicrobial properties, which will allow the bag to perform a barrier function.

According to Refs. [14, 15], hemp fibres neutralize the microbial environment, and the barrier function is manifested in a positive effect on the functional state of organs and organ systems, in addi-

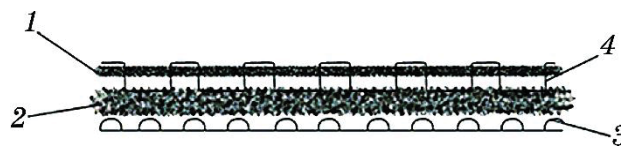


Fig. 5. Package with the content of nanomodified components in cross-section: 1—non-woven material (100% polypropylene); 2—non-woven material based on hemp fibres (70% hemp fibres, 15% polyethylene, 15% low-melting substances); 3—adhesive material, which can serve as a substrate.

tion, hemp cotinine fibres exceed cotton fibres by 95% in breaking load.

The studies given in the Table 2 make it possible to create such packages without using adhesive thread (Fig. 5).

The melting point of non-woven polypropylene material is 150–154°C, which makes it possible to make an adhesive connection with another non-woven fabric by melting a certain part of the non-woven polypropylene material itself.

4. CONCLUSION

The presented studies of materials with multifunctional properties allow solving a number of issues in the creation of light industry products for various purposes, namely: inhibition of the vital activity of microflora (antimicrobial activity is two times higher than the antimicrobial properties of cotton fabrics); implementation of thermoregulation; ensuring a high rate of dimensional stability.

REFERENCES

1. Henadii Oleksandrovykh Androshchuk, Anatolii Vladyslavovych Yamchuk, Nataliia Volodymyrivna Berezniak, Tetiana Kostiantynivna Kvasha et al., *Nanotekhnolohii u XXI Stolitti: Stratehichni Priorytety ta Rynkovi Pidkhody do Vprovadzheniya* [Nanotechnology in the 21st Century: Strategic Priorities and Market Approaches to Implementation] (Kyiv: UkrNTEI: 2011), 272 p. (in Ukrainian).
2. Deepshikha Gupta, Anuj Boora, Amisha Thakur, and Tejendra K. Gupta, *Environmental Research*, **231**, Pt. 3: Article ID 116316 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116316>
3. Meiwen Cao, *Nanomaterials (Basel)*, **13**, No. 3: 609 (2023); <https://doi.org/10.3390/nano13030609>
4. Mahesh Uttamrao Shinde, Mohsina Patwekar, Faheem Patwekar, Majed A. Bajaber, Anuradha Medikeri, Firdous Sayeed Mohammad, Mohammad Mukim, Sanjay Soni, Jewel Mallick, and Talha Jawaid, *Journal of Nano-*

- materials*, **2022**: Article ID 596813 (2022); <https://doi.org/10.1155/2022/5968131>
5. Basmah H. Alshammari, Maha M. A. Lashin, Muhammad Adil Mahmood, Fahad S. Al-Mubaddel, Nasir Ilyas, Nasir Rahman, Mohammad Sohail, Aurangzeb Khan, Sherzod Shukhratovich Abdullaev, and Rajwali Khan, *RSC Advances*, **13**: 13735 (2023); <https://doi.org/10.1039/D3RA01421E>
 6. Maria Pawłowa and Halina Szafrńska, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **15**, No. 3 (62): 97 (2007).
 7. Limin Bao, Shunsuke Sato, Hideaki Morioka, and Shinya Soma, *Journal of Textile Engineering*, **62**, Iss. 3: 37 (2016); <https://doi.org/10.4188/jte.62.37>
 8. Karthik Thangavel, C. Praba Karan, R. Rathinamoorthy, *Process, Structure, Properties and Applications* (India: Woodhead Publishing Pvt. Ltd.: 2016), 358 p.
 9. Tim Cooper and Stella Claxton, *Journal of Cleaner Production*, **351**: Article ID 131394 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131394>
 10. Ying Zhong, Fenghua Zhang, Meng Wang, Calvin J. Gardner, Gunwoo Kim, Yanju Liu, Jinsong Leng, Sungho Jin, and Renkun Chen, *Scientific Reports*, **7**: Article ID 44208 (2017); <https://doi.org/10.1038/srep44208>
 11. Sergey Bereznenko, Natalia Bereznenko, Mykola Skyba, Dmytro Yakymchuk, Tetiana Artemenko, Dmytro Prybeha, Oleg Synyuk, and Eugen Kalinsky, *International Journal of Clothing Science and Technology*, **33**, No. 1: 25 (2021); <https://doi.org/10.1108/IJCST-07-2019-0107>
 12. Shameran Jamal Salih, Sewgil Anwer, and Awara Smail, *Journal of Engineering Sciences*, **6**, Iss. 2: C.1 (2019); [https://doi.org/10.21272/jes.2019.6\(2\).c1](https://doi.org/10.21272/jes.2019.6(2).c1)
 13. Muthupandian Saravanan, Sisir Kumar Barik, Davoodbasha Mubarak Ali, Periyakaruppan Prakash, and Arivalagan Pugazhendhi, *Microbial Pathogenesis*, **116**: 221 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.01.038>
 14. Vishnu Dorugade, Mengistu Taye, Sajid Ahmed Qureshi, Tewodros Agazie, Bihonegn Seyoum, Badasa Abebe, and Srikanth Komarabathina, *Journal of Natural Fibers*, **20**, No. 2: Article ID 2211290 (2023); <https://doi.org/10.1080/15440478.2023.2211290>
 15. Malgorzata Zimmiewska, *Materials (Basel)*, **15**, No. 5: 1901 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15051901>

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 68.37.Hk, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 82.70.Rr, 83.80.-k

Екологічні засоби гасіння та попередження пожеж на основі високопористих носіїв з високодисперсними частинками вогнегасильної солі

Г. І. Єлагін¹, О. А. Дударко², О. С. Алексєєва¹, М. О. Рудь³,
Ю. В. Лепєєва³, І. О. Несен¹, А. Г. Алексєєв¹, О. М. Нуянзін¹,
Д. О. Кришталі¹, Н. В. Данько³, О. Д. Рудь³

¹Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного захисту України,
вул. Онопрієнка, 8,
18034 Черкаси, Україна

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

³Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульвар Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

Запропоновано нові екологічні засоби на основі високопористих носіїв з високодисперсними частинками вогнегасильних солей (амонійфосфату, діамонійфосфату та калій нітрату) для гасіння пожеж на поверхні водойми та попередження поширення їх на торфовищах. Досліджено розподіл частинок вогнегасильних солей за іммобілізації їх на внутрішній поверхні високопористих носіїв (спученого вермікуліту та тирси деревини). За оцінкою ступеня пониження пористості за іммобілізації виявлено, що з носіїв найбільш придатними для виготовлення вогнегасильних засобів такого типу є спучений вермікуліт марки FINE ZU і тирса деревини; з вогнегасильних солей — діамонійфосфат і калій нітрат. За допомогою рентгеноструктурної аналізи та сканувальної електронної мікроскопії показано, що зразки вермікуліту та деревини після оброблення іммобілізаторами містять в собі агломеровані частинки солей, які в цілому рівномірно покривають поверхню носія.

New ecological means based on highly-porous media with highly-dispersed particles of fire-extinguishing salts (ammonium phosphate, diammonium phosphate, and potassium nitrate) are proposed for extinguishing fires on the surface of the reservoir and preventing their spread on peatlands. The distribution of fire-extinguishing salt particles during their immobiliza-

tion on the inner surface of highly-porous media (swollen vermiculite and wood sawdust) is studied. According to the assessment of the degree of reduction of porosity during immobilization, it is found that the most suitable media for the fabrication of fire-extinguishing agents of this type are the expanded vermiculite brand FINE ZU and wood sawdust, and of fire-extinguishing salts, these are diammonium phosphate and potassium nitrate. With the use of x-ray structural analysis and scanning electron microscopy, it is shown that the vermiculite and wood samples after treatment with immobilizers contain agglomerated salt particles, which, in general, evenly cover the surface of the carrier.

Ключові слова: екологічні засоби гасіння та попередження пожеж, високопористі носії, високодисперсні частинки, вогнегасильні солі, інгібування, іммобілізація.

Key words: ecological means of extinguishing and preventing fires, highly-porous media, highly-dispersed particles, fire-extinguishing salts, inhibition, immobilization.

(Отримано 31 травня 2024 р.)

1. ВСТУП

Пожежі горючих рідин на поверхні водоймищ (морів, океанів) і пожежі на торф'яниках мають спільні риси. Коли вони виникають, то продовжуються тижнями, а то й місяцями, і призводять до значних матеріальних збитків і до помітного погіршення екологічної ситуації. Горіння нафти й її похідних продукує велику кількість продуктів повного й неповного згорання та мазутоподібних залишків. Серед продуктів згорання [1]:

- велика кількість вуглекислого газу, який сприяє глобальному потеплінню;
- отруйний для людей і тварин чадний газ;
- дим, який має канцерогенні властивості та знижує прозорість атмосфери.

Залишки неповного згорання нафти являють собою суміш мазуту з бітумом. Її густина близька до густини морської води. Тому ця суміш плаває недалеко від поверхні та переміщується на великі віддалі. У воді вона зберігається тривалий час, що створює небезпеку для планктону та морських тварин [1]. А виникають пожежі з горінням рідин дуже часто [1–3]! Пожежі на торфовищах теж продовжуються місяцями й охоплюють великі площі [4, 5]. Водночас вони стають джерелом поширення чадного газу, метану, радону та канцерогенного диму, і в дуже великих кількостях утворюється вуглекислий газ, який вносить вагому частку у зміну клімату планети [4]. Гасіння обох з цих пожеж —

дуже складна задача. Горіння рідин на поверхні водойми переважно закінчується лише після вигорання всієї горючої речовини. Воднораз практично весь вантаж втрачається, а в навколишнє середовище викидається велика кількість шкідливих речовин [1–3]. Горіння тут неможливо припинити водою, оскільки нафта й продукти переробки її легші за воду та завжди впливатимуть на її поверхню. Гасіння інертними газами або хладами вимагає створення певної концентрації погашувального агента, якої на відкритому просторі досягти неможливо. Не дають бажаного ефекту й звичайні порошкові засоби гасіння пожеж. Порошки мають питому густину, більшу за 3 г/см^3 . Це значно вище питомої густини води та вуглеводневих рідин. В результаті порошок за декілька секунд після нанесення занурюється під поверхню та залишає зону горіння без захисту. На практиці горіння нафтопродуктів на поверхні водойми з різним успіхом намагаються припинити повітряно-механічними пінами, що має масу недоліків, в першу чергу, з точки зору екології.

Не менш складно та дорого гасити пожежі на торфовищах. А ці пожежі сягають навіть більших масштабів, аніж пожежі на морі. Найбільшу торф'яну пожежу було зафіксовано в 1997 році в Індонезії. В атмосферу потрапило 0,81–2,57 тисяч тон вуглецю. Горіння продовжувалося більше місяця аж до сезону дощів. Дощ загасив видимий вогонь, але пожежа потроху продовжується й зараз. Останнім часом подібні пожежі відбувалися і в Південній Америці. Менші, але теж потужні та довготермінові пожежі торф'яників спостерігаються кожного року і в Україні.

Складність гасіння торф'яників зумовлено декількома чинниками. Вони проходять під поверхнею землі й небезпечні раптовими проривами вогню з-під землі та тим, що їхній край не завжди помітний. Засоби гасіння, переважним фізико-хімічним механізмом дії яких є ізоляція від окисника зони горіння, тут непридатні. Торф під поверхнею має кисень у своїй структурі та повітря ззовні для горіння не потрібне. Вогнегасильний порошок до підшарових дільниць не проникає, його можна нанести лише на поверхню. Єдиним засобом, який застосовується для гасіння пожеж на торфовищах, лишається вода. Але тут вона малоефективною. Вода або не проникає під поверхню, або стікає струмочками в окремі діри глибоко під шар торфу. До того ж торфовища розташовані в місцях, здебільшого віддалених від джерел водопостачання, а води потрібно дуже багато.

Є в пожежах на морі та в пожежах на торфовищах і принципова відмінність. Аварії танкерів з виливом і загоранням нафтопродуктів передбачити практично неможливо. Отже, ці пожежі доводиться гасити лише по факту виникнення їх. А от на торфовищах ситуація інакша. Тут, як і в багатьох інших випадках,

пожежу набагато легше попередити, ніж потім її гасити. Особливість пожеж на торфовищах полягає у тому, що виникають вони *переважно на поверхні*, і вже потім поширюються у глиб і вшир. Отже, треба або не давати полум'ю виникнути, тримаючи поверхню вологою, або придушувати вогонь в перші ж моменти його появи. Постійно зволожувати поверхню багатогектарного торфовища практично неможливо. Гіпотетично можна було б розсіяти по поверхні вогнегасильний порошок — свого роду профілактику загорання. Але основною дієвою речовиною вогнегасильних порошоків є водорозчинна сіль. Тож перший же дощ або тала вода вимийуть цю сіль у нижчі шари, і поверхня залишиться без захисту.

Упродовж останніх десятиліть у ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля проводяться дослідження з розробки принципово нових вогнегасильних засобів. Ці засоби являють собою високопористі носії (спучений вермікуліт або тирса деревини), внутрішню поверхню пор яких за спеціальною технологією іммобілізовано вогнегасними солями [6–12]. Вони мають насипну густину, нижчу за питому густину вуглеводнів і, тим паче, води. Отже, з нанесенням на поверхню будь-якої рідини ці засоби не занурюються під її поверхню, а постійно знаходяться у зоні горіння. Лишаються ці засоби на поверхні або поблизу її та з нанесенням на торфовище; тут вони можуть лишатися неушкодженими декілька років.

Капіляри цих носіїв настільки вузькі, що вода, з огляду на її значний поверхневий натяг, всередину них проникнути не може. Отже, з нанесенням на поверхню горючої рідини, що плаває на водоймі, контакт засобу з водою до вимивання вогнегасильної солі та дезактивації не приводить. У випадку застосування цього засобу для попередження поширення пожеж на торфовищах ані дощ, ані талі води теж вимити вогнегасильну сіль не в змозі. Легкий засіб кілька років може знаходитися на поверхні торфовища без втрати своїх якостей. Підвищення ж температури й у випадку гасіння пожеж на морі, й у випадку виникнення загорання на поверхні торф'яника приводить до десорбції з капілярів вогнегасильних солей, розкладання цих солей і до ефективного гасіння пожежі за інгібувальним фізико-хімічним механізмом. Ще одна перевага таких засобів — абсолютна нешкідливість їх для навколишнього середовища. Спучений вермікуліт використовується у сільському господарстві для структурування ґрунтів, тирса деревини — взагалі природний матеріал, а вогнегасильні солі (амонію фосфати та калію нітрат) є по суті мінеральними добривами.

В даній роботі було поставлено завдання розробити нові екологічні засоби на основі високопористих носіїв з високодисперсними частинками вогнегасильних солей (амонійфосфату, діамоній-

фосфату та калій нітрату) для гасіння пожеж на поверхні водойми та попередження поширення їх на торфовищах і дослідити структуру одержаних матеріалів, зокрема розподіл частинок вогнегасильних солей за іммобілізації їх на внутрішній поверхні високопористих носіїв (спученого вермікуліту та тирси деревини). З цією метою вивчалися пористість, мікроструктура та структурні характеристики вихідних носіїв і носіїв з іммобілізованими в порах вогнегасильними солями.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В досліджених зразках в якості носіїв використовувався спучений вермікуліт марок FINE UE та FINE ZU (виробник — НВО «УКРВЕРМІКУЛІТ», насипна густина — 0,108 г/см³ й 0,172 г/см³ відповідно) та тирса сосни (табл. 1). Вермікуліт — мінерал класу водних алюмосилікатів Магнію та Феруму шаруватої будови із загальною формулою — $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Si})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$; хемічний склад змінний, густина — 2,4–2,7 г/см³. Використовується спучений вермікуліт майже виключно для виготовлення теплоізоляційних плит і іноді просто для засипки з тією ж метою. Раніше ні в якості просто вогнегасильного засобу, ні в якості носіїв вогнегасильного засобу вермікуліт не застосовувався.

Перед проведенням операцій іммобілізації зразки носіїв промивалися дистильованою водою та висушувалися за температури у 80–90°C. Іммобілізація зразків спученого вермікуліту розчинами амоній- і діамонійфосфатів проводилася із застосуванням вакуумної техніки [6, 7, 9]. Іммобілізація зразків деревини розчинами амоній- і діамонійфосфатів і калій нітратом — простим стисканням–відпусканням їх у розчинах амоній- і діамонійфосфатів або калій нітрату [8, 9]. Після заповнення капілярів розчинами зразки висушувалися в сушильній шафі та для повного видалення вологи витримувалися теплими протягом 3–4 годин у вакуумному ексікаторі за залишкового тиску у 1–3 мм рт. ст.

Пористість P оцінювалася за розробленою авторами методикою, що уможливило проводити експрес-тести високопористих матеріалів з низькою насипною густиною, за формулою [13]:

$$P = \frac{V_2 - V_1 - m/\rho}{m},$$

де V_2 — об'єм рідини з об'ємом утримувача для матеріалу та об'ємом подрібненого високопористого матеріалу; V_1 — об'єм рідини разом з об'ємом утримувача для матеріалу; m/ρ — поправ-

ка, що враховує об'єм матеріалу у неподрібненому стані (для мінералу вермікуліт $\rho = 2,55 \text{ г/см}^3$); m — маса подрібненого високопористого матеріалу.

Фазову аналізу зразків проводили на порошковому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 у геометрії Бреґґа–Брентано у монохроматизованому MoK_α -випромінненні ($\lambda = 0.71068 \text{ \AA}$) з цифровою реєстрацією даних. Умови експерименту: U — 45 кВ, I — 20 мА, крок між точками — 0,05 ґрад, витримка в кожній точці — 4 с. Розмір областей когерентного розсіяння (нанокристалітів) для вермікуліту FINE ZU та FINE UE у вихідному стані було оцінено за рівнянням Шеррера за методикою, описаною в [14]. Дослідження мікроструктури зразків у вихідному й обробленому станах були виконані за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSEM IT-300.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати визначення пористості зразків наведено у табл. Видно, що спучений вермікуліт FINE ZU має пористість більшу, ніж спучений вермікуліт FINE UE і, отже, для використання в якості

ТАБЛИЦЯ. Досліджені зразки та їхня пористість.¹

№ з/п	Носій	Імобілізатор	Кількість оброблень (циклів імобілізації)	Середня пористість P , $\text{см}^3/\text{г}$
1	Вермікуліт FINE ZU	—	—	2,64
2	Вермікуліт FINE ZU	Амонійфосфат	1	2,48
3	Вермікуліт FINE ZU	Діамонійфосфат	1	1,86
4	Вермікуліт FINE ZU	Діамонійфосфат	2	1,70
5	Вермікуліт FINE UE	—	—	1,24
6	Вермікуліт FINE UE	Амонійфосфат	1	1,18
7	Вермікуліт FINE UE	Діамонійфосфат	1	0,83
8	Тирса сосни	—	—	1,64
9	Тирса сосни	Діамонійфосфат	1	1,46
10	Тирса сосни	Діамонійфосфат	2	1,34
11	Тирса сосни	Калію нітрат	1	0,93
12	Тирса сосни	Калію нітрат	2	0,56

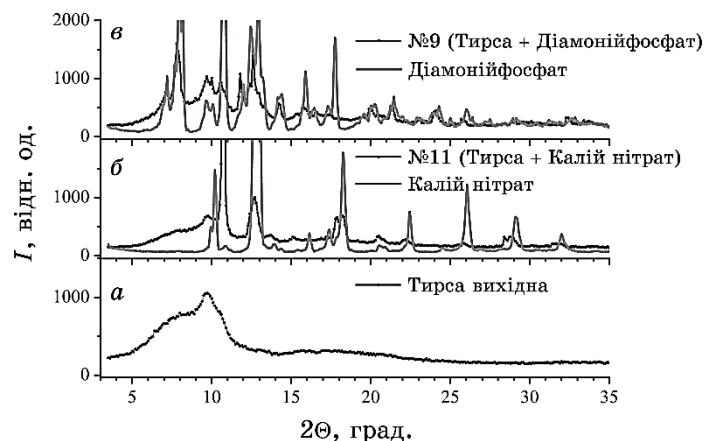


Рис. 1. Дифрактограми деревини сосни (тирса) у вихідному (а) й обробленому станах (б — іммобілізація калій нітратом; в — діамонійфосфатом); дифрактограми відповідних речовин-іммобілізаторів наведено суцільними сірими лініями.²

носії вогнегасильних солей є більш придатним. Як і очікувалося, іммобілізація солей у всіх випадках заповнює порожнистості та понижує загальну пористість з 2,64 до 1,70 і з 1,24 до 0,83 для зразків вермікулиту FINE ZU і FINE UE відповідно. Цікаво, що діамонійфосфат адсорбується значно краще, ніж моноамонійна сіль. Водночас перший цикл іммобілізації заповнює біля третини загального об'єму. Що стосується деревини, то тут найліпші результати спостерігаються з калій нітратом. Вже перший же цикл дає змогу заповнити біля 40% порожнистості, а після другого циклу заповнено понад 60% — це навіть більше, ніж потрібно, оскільки збільшується насипна маса засобу, а з використанням він буде занурюватися під поверхню.

Рентгенівські дифрактограми деревини сосни (тирси) у вихідному й обробленому станах наведено на рис. 1. Добре видно, що у вихідному стані тирса сосни характеризується типово вираженою аморфною структурою, що проявляється у присутності широкого дифузного гало в околі 5–12 градусів (рис. 1, а). На рисунку 1, б, в наведено дифрактограми тирси сосни після оброблення калій нітратом і діамонійфосфатом відповідно. На цих же рисунках нанесено також дифрактограми відповідних хемічних речовин, які знаходяться у кристалічному стані.

Можна зробити висновок, що дифракційні картини обробленої тирси є суперпозицією дифракції від деревини та відповідної хемічної речовини, що вказує на добру адсорбцію солей деревиною в процесі її оброблення.

Рентгенівські дифрактограми вермікулиту ZU у вихідному й

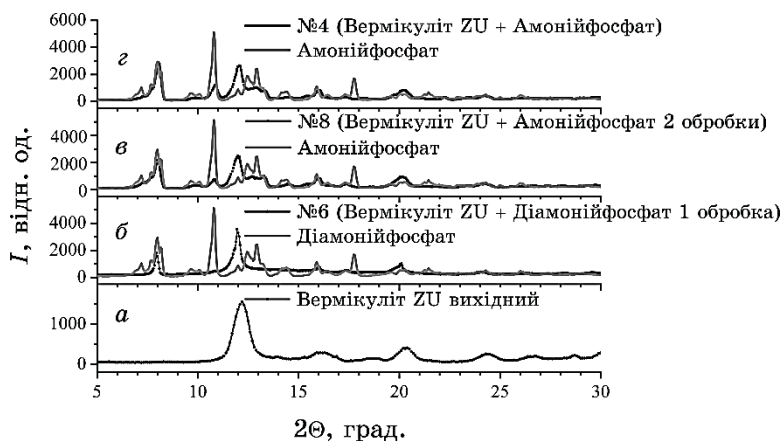


Рис. 2. Дифрактограми вермікуліту ZU (чорні точки) у вихідному (а) й обробленому амонійфосфатом станах (б, в, г; дифрактограми діамонійфосфату наведено суцільними сірими лініями).³

обробленому амонійфосфатом станах наведено на рис. 2. У вихідному стані вермікуліт ZU має кристалічну структуру (рис. 2, а). Дифракційні лінії є розширеними, що свідчить про нанодисперсний стан порошку. Оцінка розміру індивідуальних частинок вихідного порошку за формулою Шеррера [14] показує, що вони знаходяться в нанорозмірному діапазоні $\cong 5$ нм.

Оброблення діамонійфосфатом приводить до появи на дифрактограмах властивих йому піків (рис. 2, б, в, г). На цих же рисунках для порівняння суцільною лінією нанесено дифрактограми чистого діамонійфосфату. Причому кількість діамонійфосфату в зразках залежить від режиму оброблення: у випадку подвійної іммобілізації (рис. 2, в) його помітно більше, ніж після однократного оброблення (рис. 2, б).

Електронно-мікроскопічні дослідження на сканувальному електронному мікроскопі у режимі зворотно розсіяних електронів показали, що вермікуліт ZU у вихідному стані характеризується неоднорідною мікроструктурою у вигляді окремих пластин із широкою дисперсією за розмірами — від декількох до 50 мкм з явною схильністю до агломерації (рис. 3, а, б). Оброблення діамонійфосфатом приводить до виникнення більш однорідного стану зі збільшеним розміром частинок-агломератів вермікуліту ZU: однократне оброблення — розмір частинок у 20–100 мкм (рис. 3, ж, з), двократне — 50–200 мкм (рис. 3, д, е). Водночас поверхню частинок вермікуліту ZU вкрито більш дисперсними частинками діамонійфосфату із розмірами у 5–10 мкм, які достатньо однорідно розподілені по ньому.

Рентгенівські дифрактограми вермікуліту UE у вихідному й

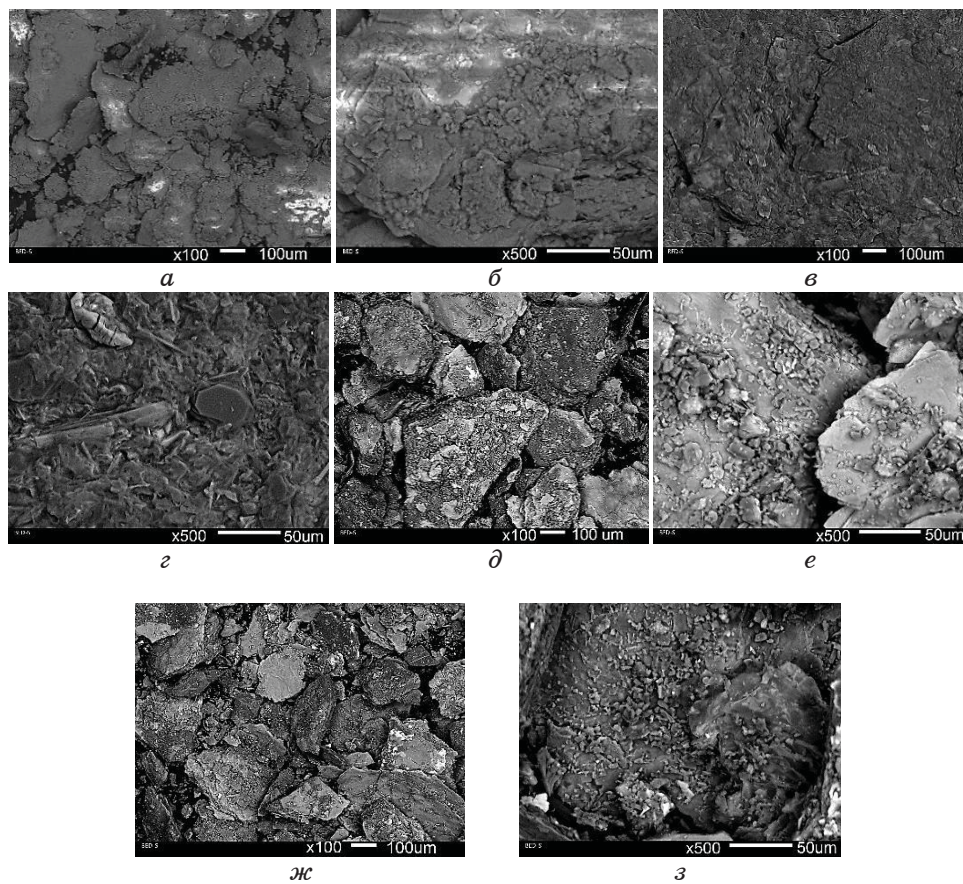


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні мікрофотографії вермікулиту ZU у вихідному (а, б) й обробленому амонійфосфатом станах (в, г — діамонійфосфат, одне оброблення; д, е — діамонійфосфат, два оброблення; ж, з — амонійфосфат) за різних збільшень (а — №1 вермікуліт ZU вихідний; б — №1 вермікуліт ZU вихідний; в — №6 вермікуліт ZU + діамонійфосфат, одне оброблення; г — №6 вермікуліт ZU + діамонійфосфат, одне оброблення; д — №8 вермікуліт ZU + амонійфосфат; е — №8 вермікуліт ZU + амонійфосфат, два оброблення; ж — №4 вермікуліт ZU + амонійфосфат; з — №4 вермікуліт ZU + амонійфосфат).⁴

обробленому амонійфосфатом станах наведено на рис. 4.

У вихідному стані вермікуліт UE характеризується кристалічною структурою (рис. 4, а). Дифракційні лінії мають значну інтенсивність і невелику півширину, що свідчить про його більшу структурну досконалість у порівнянні з вермікулітом ZU. Середній розмір індивідуальних частинок, оцінений за формулою Ше-

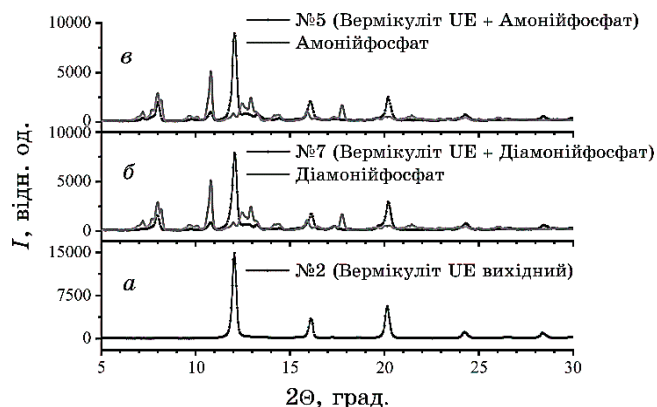


Рис. 4. Дифрактограми вермікуліту UE (чорні точки) у вихідному (а) й обробленому амонійфосфатом стані (б, в; дифрактограми діамонійфосфату й амонійфосфату наведено сірими суцільними лініями).⁵

ррера, становить $\cong 15$ нм. Оброблення діамонійфосфатом приводить до появи на дифрактограмах властивих йому піків (рис. 4, б, в). На цих же рисунках для порівняння суцільною лінією також нанесено дифрактограми чистого діамонійфосфату.

Електронно-мікроскопічні дослідження на сканувальному електронному мікроскопі у режимі зворотньо розсіяних електронів показали, що вермікуліт UE у вихідному стані також характеризується неоднорідною мікроструктурою у вигляді окремих пластинок із широкою дисперсією за розмірами — від декількох до 100 мкм із схильністю до агломерації частинок порошку (рис. 5, а, б). Оброблення діамонійфосфатом приводить до появи на поверхні пластинок вермікуліту UE дисперсних частинок діамонійфосфату із розмірами у 3–10 мкм, які достатньо однорідно розподілені по них (рис. 5, в, г та рис. 5, д, е).

Таким чином, визначення пористості досліджених зразків показало, що з двох марок спученого вермікуліту більш придатним для виготовлення засобів гасіння пожежі на поверхні водойми та виготовлення засобів попередження пожеж на торфовищах є спучений вермікуліт марки FINE ZU. За іммобілізації його солями амонію до третини об'єму порожнин може бути заповнено вже у першому циклі іммобілізації–висушування. З солей амонію ліпші результати одержано із застосуванням діамонійфосфату. Достатньо придатні результати діамонійфосфат показав і для виготовлення засобів на основі тирси деревини. Для виготовлення ж генераторів вогнегасильного аерозолі [8] в якості окисника для деревини найбільше підходить калій нітрат. Але в цьому випадку, щоб зберегти достатньо низку насипну масу, іммобілізацію треба навіть обмежувати. Справа в тому, що за рівнянням реакції

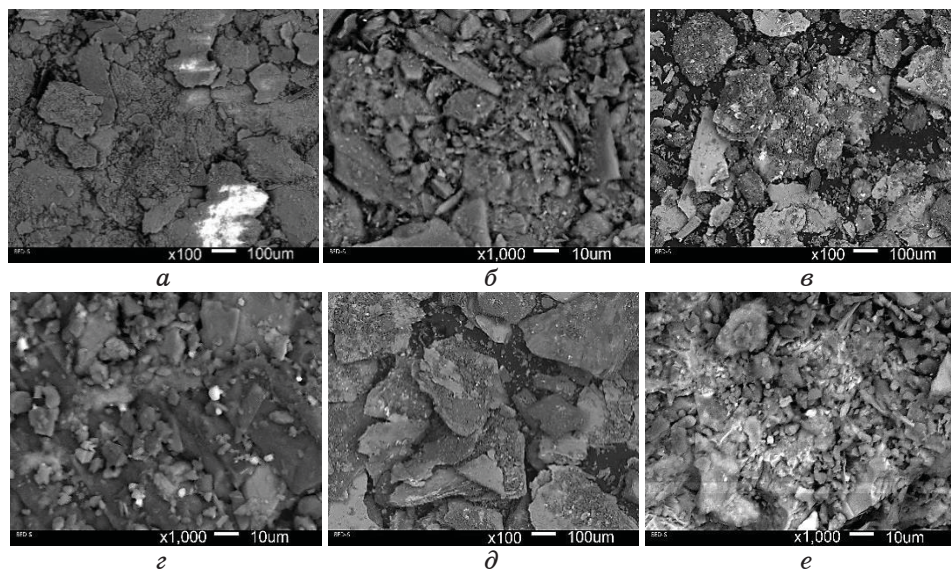


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні мікрофотографії вермікулиту ZU у вихідному (а, б) й обробленому амонійфосфатом станах (в, г — амонійфосфат; д, е — діамонійфосфат) за різних збільшень (а — №2 вермікуліт UE вихідний; б — №2 вермікуліт UE вихідний; в — №5 вермікуліт UE + амонійфосфат; г — №5 вермікуліт UE + амонійфосфат; д — №7 вермікуліт UE + діамонійфосфат; е — №7 вермікуліт UE + діамонійфосфат).⁶

для окиснення деревини потрібна достатньо велика кількість калію нітрату. Але, якщо деревина буде просочена такою кількістю солі, вона збільшить свою насипну масу. Для використання задля попередження поширення пожежі на торфовищах це особливого значення не має. Хоча і тут ліпше, щоб засіб якомога довше залишився на поверхні, а не занурювався під час дощів і танення снігу та не замулювався частинками ґрунту. А от під час гасіння пожеж горючих рідин на морі це має істотне значення. Зона горіння тут знаходиться на поверхні рідини — навіть над нею. Отже засіб гасіння має бути достатньо легким, з насипною масою, меншою за густину і води, і нафтопродукту.

4. ВИСНОВКИ

На основі високопористих носіїв з високодисперсними частинками вогнегасильних солей (амонійфосфату, діамонійфосфату та калій нітрату) розроблено нові екологічні засоби для гасіння пожеж на поверхні водойми та попередження поширення їх на то-

рфовищах. За допомогою рентгеноструктурної аналізи та сканувальної електронної мікроскопії показано, що зразки вермікуліту та деревини після оброблення іммобілізаторами містять в собі агломеровані високодисперсні частинки солей, які в цілому рівномірно покривають поверхню носія. Досліджено розподіл частинок вогнегасильних солей за іммобілізації їх на внутрішній поверхні високопористих носіїв (спученого вермікуліту та тирси деревини).

За оцінкою ступеня пониження порожнистості (пористості) за іммобілізації виявлено, що з носіїв найбільш придатними для виготовлення вогнегасильних засобів такого типу є спучений вермікуліт марки FINE ZU і тирса деревини. За іммобілізації вермікуліту солями амонію до третини об'єму порожнин може бути заповнено вже у першому циклі іммобілізації-висушування. З солей амонію ліпші результати одержано із застосуванням діамонійфосфату. Для виготовлення генераторів вогнегасильного аерозолю в якості окисника для деревини найбільше підходить калій нітрат. Але в цьому випадку, щоб зберегти достатньо низку насипну масу, іммобілізацію треба обмежувати.

Роботу виконано в рамках теми «Дослідження можливості попередження пожеж на торфовищах шляхом обробки поверхонь носіями, що просочені вогнегасними солями» та Договору про співробітництво між Черкаським інститутом пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля та Інститутом металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. G. Alekseev, G. I. Yelagin, V. V. Nakonetchniy, O. M. Nuyanzin, and M. A. Kutsenko, *Collection of Scientific Works of the Cherkasy Institute of Fire Safety Named After the Heroes of Chernobyl of the National University of Civil Defense of Ukraine* (2019) p. 5 (in Ukrainian).
2. R. Campbell, *Report of National Fire Protection Association* (2014); <https://www.nfpa.org/News-and-Research/Fire-statistics-and-reports>
3. J. G. Hylton, *Report of National Fire Protection Association* (2017), p. 39; <https://www.nfpa.org/-/media/Files/News-and-Research/Fire-statistics/Fire-service/osfdprofile.pdf>
4. G. Yelagin, I. Nesen, M. Kutsenko, O. Alekseeva, O. Nuyanzin, A. Alekseev, and V. Slovinskyi, *Colloquium-Journal*, **1**, No. 4: 52: 163 (2023) (in Ukrainian); doi:10.24412/2520-6990-2023-4163-52-57
5. Ya. Kyryliv, V. Kovalyshin, and R. Sukatch, *Emergencies: Safety and Defence: Materials of IX All-Ukrainian Research and Practice Conference with International Participation* (Cherkasy: Cherkasy Institute of Fire Safety Named After the Heroes of Chernobyl of the National University of Civil Defense of Ukraine: 2019), p. 59.
6. G. I. Yelagin, M. A. Kryshchal, and R. A. Palagin, *Vognegasnyy Zasib* [Fire

- Extinguisher] (Patent of Ukraine No. 91400 (Bul. No. 13) (2014)) (in Ukrainian).
7. G. I. Yelagin, I. O. Yuschuk, Ye. O. Tischenko, and O. S. Alekseeva, *Sposib Vyrobnystva Vognegasnogo Zasobu* [The Method of Obtaining a Fire-Extinguishing Agent] (Patent 136531 (Bul. No. 16) (2019)) (in Ukrainian).
 8. G. I. Yelagin, Ye. O. Tischenko, O. S. Alekseeva, V. V. Nakonetchniy, and A. G. Alekseev, *Sposib Vyhotovlennya Generators Vohnehasnoho Aerosolyu* [Method of Making a Fire-Extinguisher Aerosol Generator] (Patent No. 147259 (Bul. No. 16) (2021)) (in Ukrainian).
 9. G. Yelagin, M. Kutsenko, A. Alekseev, A. Nuianzin, and I. Nesen, *The Scientific Heritage*, **1**, No. 84: 15 (2022) (in Ukrainian); doi:10.24412/9215-0365-2022-84-1-15-25
 10. M. Kutsenko, G. Yelagin, A. Alekseev, O. Alekseeva, *Tsyvil'na Bezpeka: Derzhavne Upravlinnya ta Kryzovyy Menedzhment* [Civil Safety: State Administration and Crisis Management] (2022), p. 6 (in Ukrainian).
 11. I. Nesen, G. Yelagin, O. Alekseeva, A. Nuianzin, A. Alekseev, and M. Kutsenko, *Sposib Zapobihannya Poshyrennyu Pozhezhi na Torfovyskhi* [A Method of Prevention of Distribution of Fire is on a Peatbog] (Patent 153448 (Bul. No. 27) (2023)) (in Ukrainian).
 12. G. Yelagin, I. Nesen, O. Alekseeva, and A. Alekseev, *Materials of XIV International Research and Practice Conference 'Theory and Practice of Extinguishing of Fires and Liquidation of Emergencies'* (Cherkasy: Cherkasy Institute of Fire Safety Named After the Heroes of Chernobyl of the National University of Civil Defense of Ukraine: 2023), p. 178–180.
 13. G. Yelagin, I. Nesen, O. Dudarko, O. Nuyanzin, Je. Titshenko, O. Alekseeva, S. Nozko, and A. Alekseev, *Prystriy dlya Ehkspres Vyznachennya Porozhnystosti Podribnenykh Dribnoporystykh Materialiv z Nyz'koyu Nasypnoyu Masoyu* [Device for Express Determination of Hollowness of Crushed Fine-Porous Materials with Low Bulk Mass] (Patent application No. a 2020 01522 (2022)) (in Ukrainian).
 14. L. I. Ivashchuk, O. D. Rud, and A. M. Lakhnik, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **28**, Special issue: 285 (2006) (in Ukrainian).

¹Chernobyl Heroes Cherkasy Institute of Fire Safety
of National University of Civil Protection of Ukraine,
8, Onoprienko Str.,
UA-18034 Cherkasy, Ukraine

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

³G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ **TABLE 1.** Studied samples and their porosity

² **Fig. 1.** X-ray diffractograms of pinewood (sawdust) in the initial (*a*) and processed states (*b*—immobilization with potassium nitrate, *c*—with diammonium phosphate; diffractograms of the corresponding immobilized substances are shown by solid grey lines).

³ **Fig. 2.** X-ray diffractograms of ZU vermiculite (black dots) in the initial (*a*) and ammonium phosphate-treated states (*b*, *c*, *d*—diffractograms of diammonium phosphate are shown by solid grey lines).

⁴ **Fig. 3.** SEM micrographs of ZU vermiculite in the initial (*a*, *b*) and ammonium phosphate-treated states (*c*, *d*—diammonium phosphate, one treatment; *e*, *f*—diammonium phosphate,

two treatments; κ , ε —ammonium phosphate) at different magnifications.

⁵ **Fig. 4.** X-ray diffractograms of UE vermiculite (black dots) in the initial (a) and ammonium phosphate-treated states (σ , e —diffractograms of diammonium phosphate and ammonium phosphate are shown by grey solid lines).

⁶ **Fig. 5.** SEM micrographs of ZU vermiculite in the initial (a , σ) and ammonium phosphate-treated states (e , ε —ammonium phosphate; ∂ , e —diammonium phosphate) at different magnifications.

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.23.Pq, 81.05.Rm, 81.10.Bk, 81.15.Gh, 81.40.Lm, 81.70.Bt

Конструкції електронно-променевих теплозахисних покриттів на лопатках газових турбін, в тому числі з наночастинками боридів у зовнішньому керамічному шарі

Н. І. Гречанюк¹, В. Г. Гречанюк², В. О. Чорновол², І. М. Гречанюк²,
О. В. Маценко²

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

²*Київський національний університет будівництва і архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна*

В статті докладно розглядаються конструкції теплозахисних покриттів, які можуть бути реалізовані методом електронно-променевої технології випаровування–конденсації. Проаналізовано наявні конструкції теплозахисних покриттів на лопатках газових турбін різного призначення. Аналіза показала, що теплозахисні покриття забезпечують збільшення температури газу перед входом у проточну частину турбіни чи то підвищення експлуатаційного ресурсу лопаток за незмінної температури газу, що веде до підвищення ККД й економії палива. Встановлено оптимальні параметри для різних типів покриттів, включаючи конструкцію та компонентний склад шарів, що сприяє підвищенню жаротривкості та загального ресурсу роботи покриття. Показано перспективи використання термобар'єрних покриттів з наночастинками боридів у зовнішньому керамічному шарі. Детально описано лабораторні та промислові електронно-променеві устаткування для нанесення покриттів, які забезпечують оптимальні умови для роботи та витоПЛення матеріалів. Особливу увагу зосереджено на новітньому устаткуванні ЛІ-9, яке відрізняється від попередніх використанням електронно-променевих гармат з холодною катодою, що підвищує стабільність і тривалість їхньої роботи. Крім того, в статті описано технічні особливості устаткування, їхні конструкція та можливості використання для нанесення різних типів покриттів. Надано також інформацію щодо системи управління устаткуваннями та принципу роботи новітнього устаткування, яке може застосовуватися для осадження різних типів захисних покриттів, включаючи нові силіцидні покриття мікрошарового типу. Враховуючи цей детальний огляд технологій та устаткувань, стаття демонструє напрям досліджень і розвитку в галузі теплозахисних покриттів

для підвищення надійності й ефективності газових турбін.

The article provides a comprehensive analysis of heat-resistant coating structures, which can be implemented using the electron-beam evaporation-condensation method. The authors are examined available constructions of heat-resistant coatings on blades of various-purpose gas turbines. The analysis reveals that these coatings result in an increase in gas temperature before entering the turbines' flow path or an enhancement of the blades' operational lifespan, while maintaining the gas temperature leading to increased efficiency and fuel savings. Optimal parameters are established for different types of coatings, including the structure and compositional makeup of layers, contributing to improved heat resistance and overall coating durability. The prospects of utilizing thermal-barrier coatings with nanoparticle borides in an external ceramic layer are highlighted. Detailed descriptions of the laboratory and industrial electron-beam facilities for applying coatings are provided, ensuring optimal conditions for material workability and melting. Special attention is directed towards the latest L-9 facility distinguished from its predecessors by employing electron-beam guns with a cold cathode enhancing their stability and operational longevity. Furthermore, the article outlines the technical specifics of these facilities, their construction, and their capabilities for applying various types of coatings. Information regarding the management system of these setups and the operational principle of the cutting-edge facility capable of depositing various protective coatings, including new micro-layered silicide coatings, is also presented. Considering this detailed review of technologies and facilities, the article highlights the direction of research and development in the field of protective heat-resistant coatings, aiming to enhance the reliability and efficiency of gas turbines.

Ключові слова: електронно-променеве обладнання, метод випаровування-конденсації, пароконденсовані композиційні матеріали, теплозахисні покриття, лопатки газових турбін.

Key words: electron-beam equipment, evaporation-condensation method, vapour-condensed composite materials, thermal-barrier coatings, gas-turbine blades.

(Отримано 12 грудня 2023 р.; після доопрацювання — 26 квітня 2024 р.)

1. ВСТУП

Створення ефективних газових турбін, які працюють надійно, є складною проблемою, що виникає в ході розвитку газотурбобудування. Ключовими аспектами цієї складності є робочі та соплові лопатки турбіни, чиї матеріали та конструкція мають важливе значення для допустимої температури газу перед турбіною й, отже, впливають на техніко-економічні характеристики газотурбінних двигунів (ГТД). Нині технологічні виклики, пов'язані із подальшим розвитком конвективного охолодження лопаток і

станом металургії жароміцних стопів, свідчать про необхідність вдосконалення параметрів циклу ГТД. Це вимагає розробки нової системи захисту лопаток газових турбін і переходу від жаротривких багатокомпонентних покриттів до теплозахисних (ТЗП). Спроби створення захисних теплопокриттів для газових турбін були застосовані понад 60 років тому. Але зацікавлення в цих технологіях останнім часом значно зросло, оскільки сучасні ГТД працюють за дуже високих температур, що ставить нові виклики перед матеріалами та технологіями теплозахисту.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У НВП «Елтехмаш» захисні покриття на лопатки газових турбін наносили шляхом електронно-променевого випаровування стопів $MeCrAlY$ (де Me — $NiCoFe$), $MeCrAlYNfSiZr$ і кераміки на основі ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 та подальшої конденсації парової фази на поверхні робочих лопаток газових турбін різного призначення [1] (рис. 1).

Проведені дослідження показали, що застосування теплозахисних покриттів завтовшки у 250 мкм з теплопровідністю у $1 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ на двох щаблях турбіни дає змогу реалізувати одну з двох можливостей [2–7]: 1) за незмінної робочої температури матеріалу лопаток збільшити температуру газу перед турбіною приблизно на 100°C , що приведе до підвищення ККД й економії палива на понад 13%; 2) не змінюючи температуру газу перед турбіною, збільшити довговічність лопаток приблизно в 4 рази внаслідок пониження їхньої робочої температури.

Загальна товщина одношарових жаротривких покриттів не перевищує 150 мкм, двошарових теплозахисних — 200 мкм, тришарових теплозахисних — 300 мкм. Товщина демпфувального внутрішнього шару з пониженим вмістом Al (3–6% мас.) у тришарових теплозахисних покриттях варіюється від 30 до 50 мкм, проміжного жаротривкого шару становить 50–80 мкм, зовнішнього керамічного — 80–120 мкм. Концентрації Хрому, Алюмінію, Ітрію в жаротривкому шарі складають відповідно 18–24% мас., 10–130% мас., 0,4–1,8% мас., а Цирконію, Гафнію, Силіцію становлять від 0,05 до 0,2% мас.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Додаткове легування стопів $MeCrAlY$ Цирконієм, Гафнієм і Силіцієм уможливило, з одного боку, підвищити жаротривкість одношарових багатокомпонентних і композиційних жаротривких покриттів, а з іншого боку, за використання зазначених стопів в

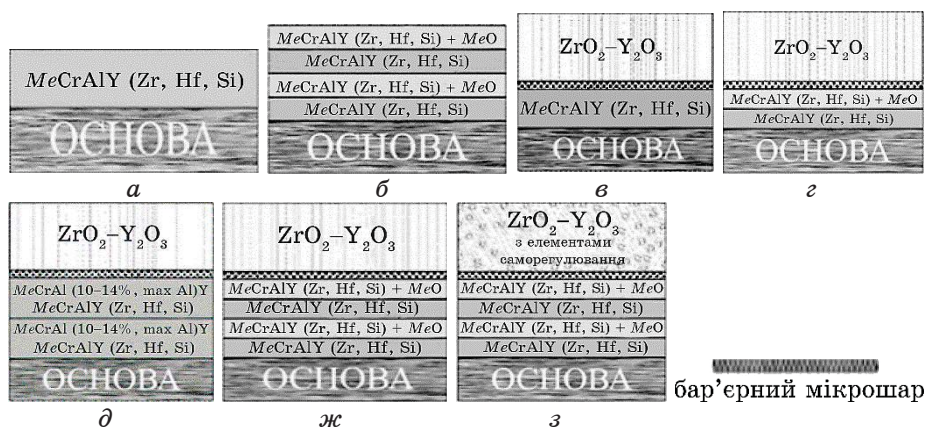


Рис. 1. Схеми жаротривких і теплозахисних покриттів, одержаних електронно-променевим осадженням: *а* — одношарові металеві типу $MeCrAlY$, $MeCrAlY(HfSiZr)$; *б* — одношарові композиційні мікрошарові типи з чергуванням шарів $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$)/ $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) + MeO , де $MeO-Al_2O_3$ або $ZrO_2 + 6-8 \text{ мас. \% } Y_2O_3$; *в* — двошарові покриття з внутрішнім металевим $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) і зовнішнім керамічним шарами; *г* — двошарові покриття з внутрішнім композиційним $MeCrAlY(MeCrAlYHfSiZr) + MeO$ дисперснозміцненого або мікрошарового типів і зовнішнім керамічним ($ZrO_2-Y_2O_3$) шарами; *д* — тришарові покриття з внутрішнім і проміжним металевими шарами на основі стопів $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) та зовнішнім шаром на основі кераміки ($ZrO_2-Y_2O_3$); *ж* — тришарові покриття з внутрішнім металевим $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$), проміжним композиційним $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) + MeO дисперснозміцненого або мікрошарового типів та зовнішнім керамічним ($ZrO_2-Y_2O_3$) шарами; *з* — тришарові покриття з внутрішнім металевим $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$), проміжним композиційним $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) + MeO дисперснозміцненого чи то мікрошарового типів і зовнішнім керамічним ($ZrO_2-Y_2O_3$) з нанодисперсними частинками боридів, які під час окиснення заліковують мікротріщини у зовнішньому керамічному шарі, що виникають через термоцикли нагріву й охолодження.¹

якості матеріалів для внутрішнього демпфувального та проміжного жаротривкового шарів уповільнити дифузійні процеси на межі основа-демпфувальний шар, проміжний жаротривкий шар-зовнішній керамічний шар і тим самим підвищити загалом ресурс роботи покриття.

Ще більше сповільнення дифузійних процесів у покритті відбувається, коли використовується проміжний жаротривкий шар у мікрошаровому варіанті. Оптимальні параметри досягаються за товщини металевих та композиційних шарів, що чергуються, від 0,5 до 1 мкм, а концентрації дисперсних тяжкотопких части-

нок $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 у композиційному мікрошарі — від 0,3 до 1% мас.

Під час конструювання теплозахисних покриттів (ТЗП) важливого значення набуває формування бар'єрного мікрошару на межі поділу проміжний жаротривкий шар–зовнішній керамічний шар. Зазвичай шар металокераміки завтовшки від 1 до 5 мкм на основі складних шпінелей з Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , CrO_3 і стопу MeCrAlY одержують за допомогою спеціальних технологічних способів. Подібний бар'єрний шар гальмує утворення оксидної (Al_2O_3) плівки на межі поділу проміжний шар–зовнішній шар теплозахисного покриття.

Якщо товщина плівки Al_2O_3 сягає 10–15 мкм, спостерігається відшарування зовнішнього керамічного шару $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$.

Двошарові покриття метал/кераміка (рис. 1, е), одержані за двостадійною технологією, широко застосовуються на підприємстві «Зоря–Машпроект» (м. Миколаїв, Україна) та забезпечують ресурс роботи лопаток першого ступеня турбіни газотурбінних агрегатів для перекачування газу до 25000 годин. В даний час проводяться роботи з оптимізації технології нанесення двошарових теплозахисних покриттів з внутрішнім композиційним шаром мікрошарового типу з чергуванням шарів $\text{CoCrAlY--CoCrAlY} + (\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3)$ та зовнішнім керамічним шаром $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. Подібні покриття наносяться за один технологічний цикл і мають забезпечити ресурс до 32000 годин.

Підвищення довговічності ТЗП доцільне за рахунок зміни конструкції покриттів, оскільки немає необхідності вносити якісь зміни в схему технологічного процесу, що пов'язано із значними енергетичними витратами.

Коригування у схемі конструкції ТЗП не обмежено можливостями електронно-променевої технології. У тришарових покриттях (рис. 1, д, ж, з), як уже зазначалося раніше, в якості внутрішнього демпфувального шару використовують стопи MeCrAlY , MeCrAlYSiHfZr із співвідношенням компонентів, що забезпечує високу пластичність (відносне подовження за розриву $\delta = 2,5\%$) і достатню жаротривкість. Цей шар служить для пониження напружень у ТЗП, а також для гальмування та блокування тріщин, що розвиваються з поверхні вглиб основи.

Проміжний шар являє собою композит підвищеної жаротривкості та термостабільності. Третій зовнішній керамічний шар сформовано на основі діоксиду Цирконію, стабілізованого оксидом Ітрію. У зовнішній керамічний шар додатково вводять один або кілька боридів з концентрацією у 5–10% мас., розмір наночастинок яких складає 10–20 нм. Зазначені наночастинки під час окиснення заліковують мікротріщини, що виникають у зовнішньому керамічному шарі.

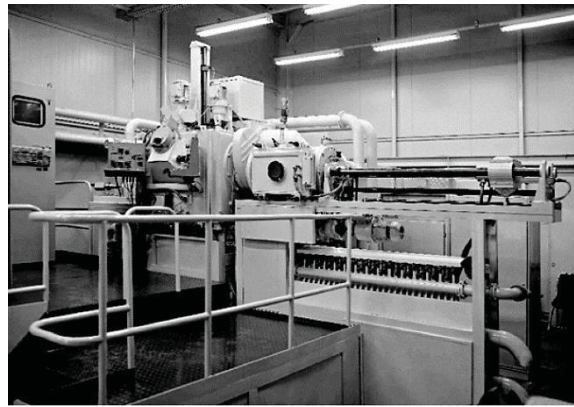


Рис. 2. Зовнішній вигляд універсального лабораторного електронно-променевого устаткування Л-2.²

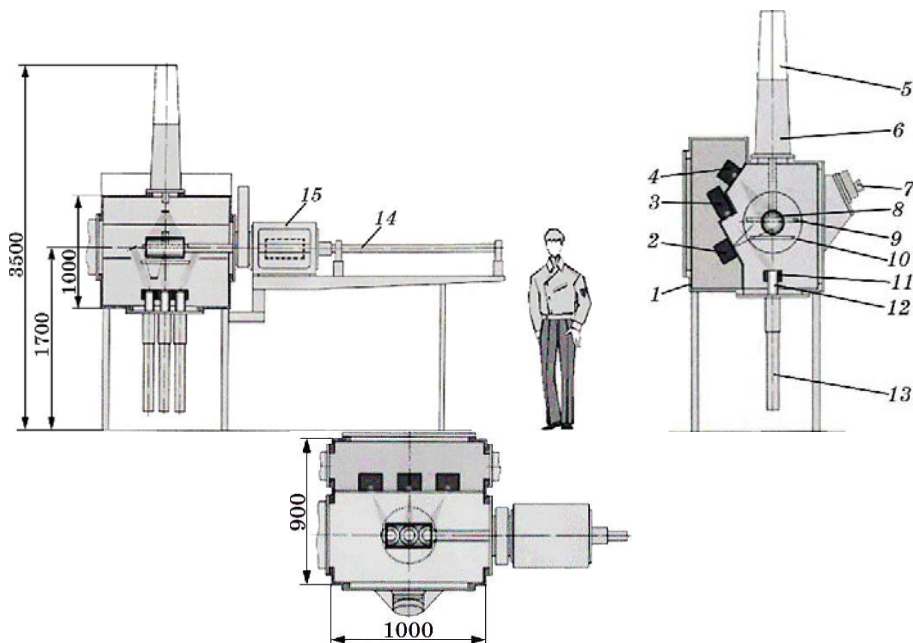


Рис. 3. Схеми технологічних процесів устаткування Л-2: 1 — робоча камера; 2 — електронно-променева (ЕП) гармата для нагрівання виробів знизу; 3 — ЕП-гармата для випаровування матеріалів; 4 — ЕП-гармата для нагрівання виробів зверху; 5 — вертикальний механізм для подачі заготовки для стоплення; 6 — механізм підвіски й обертання виробу; 7 — оглядова система; 8 — габарит циліндричного виробу; 9 — габарит дискового виробу; 10 — заслінка; 11 — тигель; 12 — зливоч; 13 — механізм подачі зливка для випаровування; 14 — горизонтальний механізм подачі виробу; 15 — шлюзова камера.³

Остання модифікація ТЗП — для захисту лопаток першої щаб-
лини турбіни військових двигунів п'ятого покоління. Такі роботи
проводяться для українських підприємств, що працюють у галузі
газотурбобудування (ДП «Івченко-Прогрес» та АТ «Мотор-Січ»,
м. Запоріжжя).

Для нанесення жаротривких і теплозахисних покриттів розро-
блено лабораторне та промислове електронно-променеве облад-
нання. На рисунку 2 показано зовнішній вигляд універсального
лабораторного електронно-променевого устаткування Л-2 для то-
плення та випаровування матеріалів у вакуумі [8]. Схеми техно-
логічних процесів представлено на рис. 3; технічні характери-
стики устаткування наведено у табл. 1.

ТАБЛИЦЯ 1. Технічні характеристики устаткування Л-2.⁴

1	Встановлена потужність, кВт	300
2	Пришвидшувальна напруга, кВ	20
3	Розмір зливків, що випаровуються, мм: — діаметер — довжина	70 400
4	Розмір заготовок, що стоплюються, мм: — діаметер — довжина	80 390
5	Розмір зливків, що витоплюються, мм: — діаметер, перетин — довжина	70 400
6	Розмір поверхні конденсації, мм: — прямокутньої пласкої — круглий плаский (діаметер): — циліндричної — діаметер — довжина	350×350 400 150 350
7	Кількість тиглів, шт.	3
8	Внутрішній діаметер тиглів	70, 74
9	Вантажопідйомність горизонтального штока, кг	30
10	Вантажопідйомність горизонтального штока, кг	50
11	Кількість і номінальна потужність електронних гар- мат, $n \times \text{кВт}$: — для випаровування матеріалів — для нагрівання виробів — для перетоплення	3×60 2×60 (3×60)
12	Ступінь вакууму в робочій камері, Па	$6 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
13	Витрата охолоджувальної води, $\text{м}^3/\text{год}$	10
14	Площа, займана устаткуванням, м^2	100

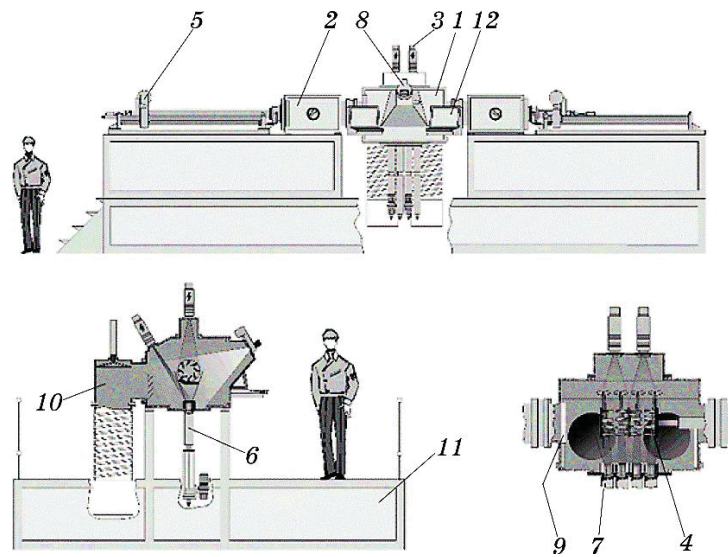


Рис. 4. Загальний вигляд устаткування Л-9 і схема нанесення покриттів: 1 — камера технологічна; 2 — камера шлюзова; 3 — електронна гармата; 4 — касета; 5 — механізм подачі касети (виробу); 6 — механізм подачі зливка; 7 — тигель; 8 — оглядова система; 9 — заслінка; 10 — вакуумна система; 11 — майданчик обслуговування; 12 — пульт керування.⁵

ТАБЛИЦЯ 2. Технічні характеристики устаткування Л-9.⁶

1	Встановлена потужність, кВт	400
2	Пришвиджувальна напруга, кВ	25
3	Розмір злиwkів, що випаровуються, мм: — діаметер — довжина	70 500
4	Розміри касети з напорошуваними лопатками, мм: — діаметер — довжина	250 500
5	Кількість тиглів, шт.	4
6	Вантажопідйомність штока подачі касети, кг	50
7	Кількість і номінальна потужність електронних гармат, $n \times \text{кВт}$	6×60
8	Ступінь вакууму в робочій камері, Па	$6 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
9	Витрата охолоджувальної води, $\text{м}^3/\text{год}$	15
10	Площа, займана устаткуванням, м^2	140

Устаткування складається з робочої та допоміжної камер для

завантаження та вивантаження виробів, що покриваються. Устаткування оснащено 5 електронно-променевими гарматами із гарячими катодами власної конструкції. Устаткування призначене для:

- перетоплення металів і стопів з метою рафінування й одержання циліндричних зливків;
- одержання спеціальних стопів, включаючи інтерметаліди, наприклад Ni_3Al , Ti_3Al , TiAl тощо;
- осадження корозійностійких, теплозахисних, конструкційних покриттів на плоскі поверхні та поверхні обертання, включаючи лопатки газових турбін;
- осадження особливо твердих зносостійких покриттів із чистих металоподібних сполук та їхніх сумішей, у тому числі покриттів мікрошарового типу;
- синтези під час осадження парових потоків тяжкотопких сполук (карбідів, боридів, силіцидів) та одержання тонких і товстих покриттів;
- одержання дисперснозміцнених мікрошарових і мікропористих матеріалів у вигляді покриттів і масивних заготовок, відокремлюваних від підкладинки;
- одержання покриттів з рівноважних фаз вуглецю.

Для промислового застосування створено універсальне електронно-променеве устаткування Л-9 [9]. Загальний вигляд устаткування та схему нанесення покриттів показано на рис. 4. Технічні характеристики наведено у табл. 2.

Устаткування являє собою блок вакуумних камер з механізмами, пристроями та системами, що забезпечують проведення технологічного процесу нанесення покриттів у вакуумі на різні вироби. До нижнього фланця робочої камери пристикувано блок тиглів, до складу яких входять чотири механізми подачі зливків, що випаровуються. Завантаження зливків матеріалів, що випаровуються, в механізми проводиться зверху через тиглі. Особливістю конструкції устаткування є оснащення її новим джерелом живлення зі стабілізацією пришвидшувальної напруги й електронно-променевими нагрівачами з холодною катодою.

Використання холодної катода з малолегованого стопу на основі алюмінію виключає будь-які його викривлення, що дає можливість одержувати стабільний електронний пучок упродовж 250 годин роботи устаткування без її заміни. З іншого боку, електронно-променеві нагрівачі з холодною катодою здатні стабільно працювати за вакууму у 10 Па, тоді як електронно-променеві нагрівачі з гарячою стрічковою катодою працюють у вакуумі не нижче $5 \cdot 10^{-2}$ Па.

Використання електронно-променевих нагрівачів з холодною катодою передбачає напускання кисню в парову хмару з діоксиду

Цирконію та забезпечує одержання стехіометричного складу зовнішнього шару теплозахисного покриття.

Чотири електронно-променеві гармати з холодною катодою служать для випаровування вихідних матеріалів з тиглів і встановлені таким чином, що кожна електронна гармата, призначена для випаровування зливка з відповідного тигля, може використовуватися також для випаровування матеріалу із сусіднього тигля. Така потреба може виникнути через зміну кількості тиглів або розташування їх за вимогами технологічного процесу. Дві синхронно працюючі заслінки призначено для екранування виробів під час розігріву випаровуваних матеріалів і виробів до стабілізації технологічного режиму. Для нагрівання виробів служать дві такі ж електронні гармати, встановлені зверху технологічної камери. Дві шлюзові камери призначено для перезавантаження виробів, що покриваються.

Роз'єднання об'ємів робочої та шлюзової камер проводиться двома вакуумними закривами. У шлюзових камерах передбачено пристрої йонної очистки виробів перед нанесенням покриттів. Наявність двох допоміжних камер збільшує продуктивність устаткування. Нанесення покриттів на вироби, що подаються по черзі зі шлюзових камер, відбувається без розвакуумування робочої камери, в якій відбуваються осадження покриттів. Механізм горизонтальної подачі служить для переміщення виробів із шлюзових камер у камеру напорошення та назад, а також для обертання виробів. Штоки забезпечено пристроями для зняття сигналів, що надходять з термодатчиків, закріплених на касетах з лопатками. У конструкції устаткування використано джерела окремо для кожної електронної гармати із пришивидшувальною напругою у 30 кВ.

Система управління устаткуванням здійснює:

- контроль технічного стану всіх систем устаткування;
- автоматичну підготовку устаткування для виконання технологічного процесу;
- керування з пульта оператора вузлами устаткування під час проведення процесу;
- обробку, відображення та зберігання в реальному масштабі часу технологічних параметрів і циклограм процесу.

В даний час продовжуються роботи з розробки конструкторської документації на принципово нове промислове електронно-променеве обладнання для осадження захисних покриттів. Устаткування (рис. 5) являє собою блок, що складається з чотирьох вакуумних камер, пов'язаних між собою: власне технологічної камери 1, перехідної камери 5 і двох шлюзових камер 3. У середині технологічної камери 1 встановлено водоохолоджувальні тиглі 11, в яких розміщують зливки 9, 10 матеріалів, що випаро-

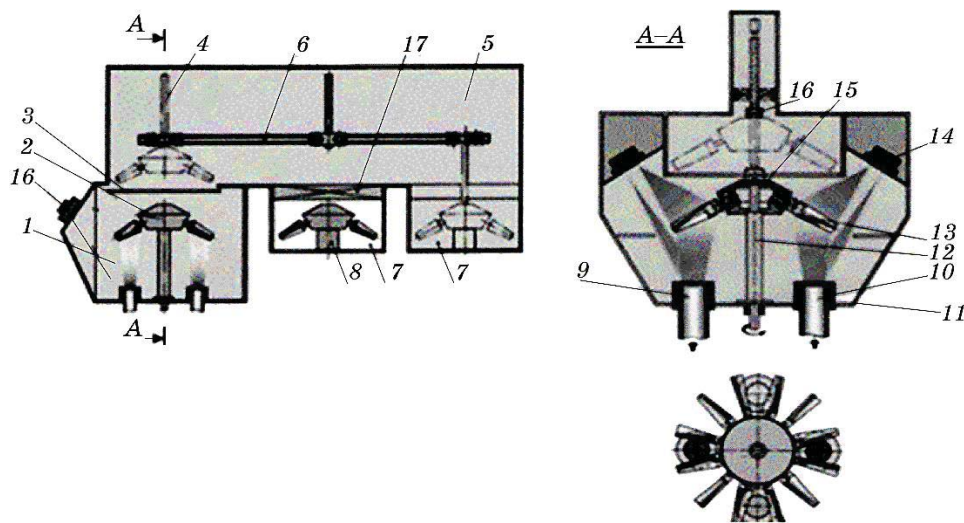


Рис. 5. Схема перспективного електронно-променевого устаткування для нанесення захисних покриттів: 1 — робоча камера; 2 — планетарний механізм обертання виробу (лопаток); 3 — заслінка; 4 — маніпулятор; 5 — перехідна камера; 6 — рейки; 7 — шлюзові камери; 8 — підставка; 9 — керамічний зливоч; 10 — металевий зливоч; 11 — тигель; 12 — обертова опора; 13 — виріб (лопатка); 14 — електронна гармата; 15 — повідний триб; 16 — захоплення; 17 — закрив.⁷

вуються. Промені електронних гармат 14 випаровують матеріал зливків, який у вигляді пари конденсується на виробах 13. Кількість використовуваних тиглів може змінюватися в залежності від необхідного складу та конструкції (дво-, тришарове, мікрошарове) покриття. На цьому устаткуванні можливе осадження всіх типів захисних покриттів, у тому числі нових типів силіцидних покриттів мікрошарового типу.

Слід зазначити, що на підприємстві реалізовано замкнутий цикл осадження покриттів на лопатки турбін, що включає витоплення всіх типів зливків на ніклевій, кобальтовій і залізній основах з використанням зливків кераміки.

4. ВИСНОВКИ

Застосування електронно-променевих устаткувань для нанесення захисних покриттів на лопатки газових турбін показує значний потенціал у поліпшенні ефективності цих двигунів. Згідно з проведеними дослідженнями, устаткування Л-9 з холодними катодами демонструє стабільну роботу впродовж 250 годин без необхідності заміни катод, що є істотним поліпшенням у порів-

нянні з попередніми моделями. Успішне впровадження цих технологій у промисловість свідчить про здатність електронно-променевих устатковань забезпечувати до 30 кВ пришивдшувальної напруги для кожної електронної гармати. Це дає змогу стабільно осаджувати покриття на поверхні лопаток турбін, забезпечуючи їхню захищеність і тривалий термін експлуатації. Уточнені технічні показники, такі як пониження вимог до вакууму на рівень 10 Па для електронно-променевих нагрівачів з холодною катодою порівняно з $5 \cdot 10^{-2}$ Па для гарячих стрічкових катод, вказують на поліпшення ефективності використання нових технологій. Це уможливорює оптимізувати процес нанесення покриттів у вакуумних умовах, забезпечуючи стабільність і якість покриття. Дослідження також показують, що електронно-променеві устаткування дають змогу осаджувати різноманітні захисні покриття, включаючи нові типи силіцидних покриттів мікрошарового типу, що відкриває широкі перспективи для підвищення надійності та терміну служби газотурбінних двигунів. Отже, результати досліджень і практичне впровадження електронно-променевих устатковань для нанесення захисних покриттів на лопатки газових турбін свідчать про їхню велику перспективу у поліпшенні технічних характеристик цих двигунів, зокрема зі збільшенням їхньої ефективності та надійності.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. A. Akrymov, I. M. Hrechaniuk, Yu. O. Smashniuk, V. H. Hrechaniuk, and M. P. Liubarenko, *Promyslova Tekhnolohiia Nanesennya Dvosharovykh Plazmovykh Teplozakhysnykh Pokryttiv na Soplovi Lopatky Hazovykh Turbin* [Industrial Technology of Applying Two-Layer Plasma Heat-Protective Coatings on the Nozzle Blades of Gas Turbines], *Sovremennaya Ehlektrometallurgiya*, **4**: 28 (2020) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.37434/sem2020.04.05>
2. 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**: 459 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11106-023-00333-0>
3. 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**: 328 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00320-x>
4. 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**: 230 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00310-z>
5. T. O. Prikhna, I. M. Grechanyuk, M. V. Karpets, M. I. Grechanyuk, G. A. Bagliuk, I. M. Grechanyuk, and V. A. Chornovol, *Powder Metallurgy*

- and *Metal Ceramics*, **61**: 70 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00296-8>
6. N. I. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk, and A. F. Manulyk, *Journal of Material Science and Technology Research*, **8**: 19 (2021); <https://doi.org/10.31875/2410-4701.2021.08.3>
 7. N. I. Grechanyuk, V. G. Grechanyuk, and A. F. Manulyk, *Journal of Material Science and Technology Research*, **8**: 24 (2021); <https://doi.org/10.31875/2410-4701.2021.08.4>
 8. N. I. Grechanyuk, G. A. Baglyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk V. G. Grechanyuk, and Y. A. Smashnyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **56**, No. 1: 113 (2017).
 9. N. I. Grechanyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, and Y. A. Smashnyuk, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **55**, Nos. 7–8: 489 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9831-y>

¹I. M. Frantsevykh Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Omeljan Pritsak Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Construction and Architecture, 31, Povitroflotsky Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Schemes of heat-resistant and thermal barrier coatings obtained by electron-beam deposition: *a*—single-layer metallic types like $MeCrAlY$, $MeCrAlY(HfSiZr)$; *б*—single-layer composite microlayered types with alternating layers of $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$)/ $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) + MeO , where MeO represents Al_2O_3 or $ZrO_2 + 6-8$ wt.% Y_2O_3 ; *в*—two-layer coatings with internal metallic $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) and external ceramic layer; *г*—two-layer coatings with internal composite $MeCrAlY(MeCrAlYHfSiZr) + MeO$ dispersed-strengthened or microlayered types and external ceramic ($ZrO_2-Y_2O_3$) layers; *д*—three-layer coatings with internal and intermediate metallic layers based on $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$) alloys and external ceramic ($ZrO_2-Y_2O_3$) layer; *ж*—three-layer coatings with internal metallic $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$), intermediate composite $MeCrAlY (MeCrAlYHfSiZr) + MeO$ dispersed-strengthened or microlayered types, and external ceramic ($ZrO_2-Y_2O_3$) layers; *з*—three-layer coating consisting of an internal metallic $MeCrAlY$ ($MeCrAlYHfSiZr$), intermediate composite $MeCrAlY (MeCrAlYHfSiZr) + MeO$ dispersed-strengthened or microlayered types, and an external ceramic ($ZrO_2-Y_2O_3$) with nanodispersed boride particles, which, during oxidation, seal microcracks in the external ceramic layer formed during thermal cycles of heating and cooling.

² Fig. 2. External view of the universal laboratory electron-beam installation L-2.

³ Fig. 3. Schematics of technological processes in the L-2 installation: 1—working chamber; 2—electron-beam (EB) gun for bottom heating of products; 3—EB gun for material evaporation; 4—EB gun for top heating of products; 5—vertical mechanism for feeding the workpiece for melting; 6—suspension and rotation mechanism of the product; 7—inspection system; 8—dimensions of a cylindrical product; 9—dimensions of a disc-shaped product; 10—shutter; 11—crucible; 12—ingot; 13—mechanism for feeding the ingot for evaporation; 14—horizontal mechanism for feeding the product; 15—gate chamber.

⁴ TABLE 1. Technical specifications of the L-2 installation.

⁵ Fig. 4. General view of the L-9 installation and coating application scheme: 1—technological chamber; 2—gate chamber; 3—electron gun; 4—cassette; 5—cassette (product) feeding mechanism; 6—ingot feeding mechanism; 7—crucible; 8—inspection system; 9—shutter; 10—vacuum system; 11—service platform; 12—control panel.

⁶ TABLE 2. Technical specifications of the L-9 installation.

⁷ Fig. 5. Diagram of a prospective electron-beam installation for applying protective coatings: 1—working chamber; 2—planetary mechanism for rotating the product (blades); 3—shutter; 4—manipulator; 5—transition chamber; 6—rails; 7—gate chambers; 8—base; 9—ceramic ingot; 10—metal ingot; 11—crucible; 12—rotating support; 13—product (blade); 14—electron gun; 15—drive gear; 16—gripper; 17—gate.

PACS numbers: 62.20.mt, 62.23.Pq, 68.35.Gy, 68.60.Bs, 81.15.Pq, 81.40.Np, 82.45.Bb

Current Status and Prospects for the Use of Nanosystems as Protective Coatings: A Review

A. Denissova and M. Latypova

*Karaganda Industrial University,
30, Republic Ave.,
KZ-101400 Temirtau, Kazakhstan*

This article is concerning to a review of experimental studies of nanocomposite-coatings' formation processes with improved functional properties, as well as the study of nanocrystals' formation patterns within the bulk of binary and ternary alloys. Among the most popular materials of the present time, the main place is occupied by composite coatings, to improve functional properties of which, the structuring of the metal matrix with nanodispersed particles is used, as well as binary and ternary alloys with a nanocrystalline structure. Such coatings have found application in microelectronics, mechanical engineering, aerospace and rocketry, chemical industry and environmental technologies. Introduction of nanosize components into the coating composition makes it possible to obtain catalytic, anticorrosion, magnetic, and high-strength materials, which are in demand in aggressive environments and high temperatures.

Дана стаття стосується огляду експериментальних досліджень процесів формування нанокompозитних покриттів з поліпшеними функціональними властивостями, а також дослідження закономірностей утворення нанокристалів в об'ємі бінарних і потрійних стопів. Серед найпопулярніших матеріалів сучасності основне місце посідають композиційні покриття, для поліпшення функціональних властивостей яких використовується структурування металевої матриці нанодисперсними частинками, а також бінарні та потрійні стопи з нанокристалічною структурою. Такі покриття знайшли застосування в мікроелектроніці, машинобудуванні, аерокосмічній і ракетно-космічній техніці, хемічній промисловості й екологічних технологіях. Введення до складу покриття нанорозмірних компонентів уможливило одержати каталітичні, антикорозійні, магнетні та високоміцні матеріали, затребувані для використання в агресивних середовищах і за високих температур.

Key words: coatings, nanocomposites, structure, applying.

Ключові слова: покриття, наноккомпозити, структура, застосування.

(Received 28 March, 2024)

1. INTRODUCTION

One of the most important purposes of modern materials science is the study of patterns formation nanocomposite materials microstructures [1–9]. This is due to special attention to fundamental problems of composite systems creating and application in various fields of engineering and technology. Therefore, the development of fundamentally new physical and technological stages of multicomponent systems structures formation is one of main problems in the field of nanomaterials and nanotechnology science [10–13].

It is well known that composite materials are heterophase structures, taken from two or more elements, preserving the properties of each component. Most solid-state composites are a matrix, in the volume of which the second phase is distributed in a certain way. Matrix elements can be metals and their alloys, inorganic and organic polymers, ceramics and other materials [14, 15]. Strengthening or reinforcing components are both thread-like fibres and fine particles of various natures.

In recent years, scientists from leading countries of the world determined that nanostructured materials such like nanotubes, fullerenes and nanoparticles are the most promising in terms of improving functional properties materials by several orders of magnitude [16].

Among the most popular materials of the present time, the main place is taken by composite coatings, to improve functional properties of which, structuring is used with metal-matrices' nanodispersed particles, as well as double and triple alloys with nanocrystalline structure. Such coatings have found application in microelectronics, mechanical engineering, aerospace and rocketry, chemical industry and environmental protection technologies. Introduction to composition coatings nanosize components allows obtaining of catalytic, anti-corrosion, magnetic and high-strength materials, which are in demand in aggressive environments and high temperatures.

Thus, the study of nanosystems and their influence on the physicochemical properties patterns formation is one of the pressing problems in the production of nanostructured composite coatings.

Today, one of the promising areas for improving the performance characteristics of industrial products is modernization-using coatings based on transition metal nitrides and intermetallic compounds. An option was proposed for converting such protective

coatings into a nanostructured state, as well as the formation of multilayer structures with nanoscale architecture [17–20]. The gradient nature of multilayer structures allows for a variety of functions, such as increasing adhesion, increasing resistance to wear and corrosion, and much more. Alternating two or more layers of materials with different physical and mechanical characteristics makes it possible to change the properties of the system, including stress concentrators, and influence the propagation of cracks as a result of achieving increased fracture toughness of the material [21–23]. Multilayer compositions based on binary nitrides TiN/CrN, TiN/MoN, ZrN/CrN, ZrN/MoN, ZrN are of particular interest.

The literature typically uses hypotheses and ideas from various fields of natural sciences, namely, solid-state physics, physical materials science, chemical physics and condensed matter physics. Multilayer nanocomposite coatings are of particular interest because they have some special physical, chemical and micromechanical properties, such as high temperature stability [23], hardness and improved thermal barrier properties, which are most suitable for operation under extreme tribological conditions [24–28].

At the same time, the properties of nanocomposite materials are not always necessary in the entire volume of structure or part, but only in a thin layer of a certain thickness. In this aspect, the method of composite electrolytic coatings (CECs), which is based on the electrolytic precipitation of metals and dispersed particles, makes it possible to obtain compositions in the form of thin protective layers is promising.

The CECs' method, compared to others, is much less labour-intensive, does not require high temperatures and is economical. These advantages of the CECs' method led to the intensive development of research work in the U.S.A., Germany, the CIS, and other countries.

The growing interest in nanocomposite electrolytic coatings is evidenced by publication activity over the past 5 years and citations in both applied and basic science.

2. METHODS OF OBTAINING CEC

Methods for obtaining nano-CECs can be divided into two main ones groups. The first of them includes methods in which standard electrolytes add nanosize powders and as a result get a metal coating in which nanoparticles are embedded in the matrix. The second group includes deposition methods, in which, during the formation, electrolytic coatings use various electrolysis modes, and thus, purposefully reducing the crystal size down to obtaining an amorphous-crystalline structure.

During the process of electrolytic coatings, as a second-phase forming powders with particle sizes not more than 100 nm were used. These CECs are accepted count nanostructured coatings, and technology for their fabrication, namely, nanotechnology. For example, in work [29], a multichamber electrolyser is used for application of nanocomposite Cr_3C_2 -TaC-NiCr coatings on steel substrate A29 1044 (Fe-0.45C-0.18Si-0.6Mn). According to literary data, it was found that developed method provides conditions to form dense layer nanocompositions with porosity below 2% and microhardness $800 \pm 25 \text{ HV}_{0.3}$.

The authors' works were carried out [30, 31], in which nanocomposite Ni- Al_2O_3 coatings were prepared method jet electrodeposition and analysed influence of Al_2O_3 concentration in the electrolyte current density and speed of electrolyte stream on the content of nano- Al_2O_3 . In work [32], microstructures of composite coatings were studied using methods electron microscopy. The authors assessed the effect of Al_2O_3 nanocontent on microhardness and corrosion durability. According to the results, it was established that deposited Ni layers have nanocrystalline microstructure with average 50 nm in size. Al_2O_3 particles are well dispersed in the layer, and the content particles is up to 12.2 at.%, and also presented composite Ni- Al_2O_3 coatings, which were obtained in a new way from modified Watt type electrolyte containing Al_2O_3 nanoparticles, where instead of mechanical stirring a strong magnetic field was created in a direction parallel to the electrolytic current. The authors investigated influence of magnetic field on particle content, morphology surfaces, microhardness and wear resistance. It was discovered that strong magnetic field plays an important role in the formation of composite coatings. The number of Al_2O_3 nanoparticles in the composite coating is increased with increasing magnetic-flux density, reached its maximum values at 8 T and then decreased slightly.

Microhardness and wear resistance nanocomposite coatings also increases with increasing magnetic flux density compared to purity of Ni coating. This is because co-sedimented Al_2O_3 nanoparticles were evenly distributed in the Ni matrix and contributed significant increase of microhardness and wear resistance of composite coatings.

Nanocomposite coating Ni- Al_2O_3 obtained by electrochemical precipitation has many excellent properties and is a promising material for use as a protective coating. In this study, Ni- Al_2O_3 nanocomposite microcomponents were prepared using different electric current densities [33].

Young's module was calculated from experimental curves bending composite cantilevers. Research has shown that Young's module of Ni- Al_2O_3 nanocomposite amounts to approximately 202 GPa at 45°C

its deposition and current density of 10 mA/cm^2 , but at current density of 60 mA/cm^2 , sharply drops to 67 GPa . By compared to electrodeposited pure Ni, the Ni- Al_2O_3 nanocomposite exhibits increased elastic properties [34].

Ni- Al_2O_3 nanocomposite coating was prepared by electrolytic rubbing, and for comparison, Ni- Al_2O_3 coating was also applied by electrolysis. It was studied the morphology of surfaces, microstructure, microhardness and wear resistance coatings [35].

The results showed that Ni- Al_2O_3 nanocomposite coating, obtained by electrolytic rubbing has a smoother, fine, dense microstructure and more uniform characteristics across compared with the electrolytic nanocomposite coating Ni- Al_2O_3 .

The first demonstrated more high microhardness and better wear resistance under lubrication conditions compared to the latter at tribological tests [36].

Joint deposition Cu (Zn) and graphite powders size less than 10 nm [37]. Electrocomposite coatings were cooked with a help of electrodeposition traditional methods. The influence has been studied parameters such as stirring speed and current density, on compound electrodeposited brass, as well as the influence of graphite particles concentration in brass bath, air-mixing speed to include graphite in brass matrix and deposition efficiency.

Wear resistance and friction properties of compositional Cu (Zn)-C coatings containing different percentages of graphite particles have been studied. The presence of graphite particles improved anti-friction properties composite coatings. It has been shown that composite coating, containing approximately $3.7 \text{ vol.}\%$ graphite, has the best tribological properties.

Nanocomposite Ni-SiC coatings were received electrodeposition from nickel sulphate bath containing nanoparticles SiC with average size particles 30 nm . The characteristics of the coatings were assessed using scanning electron microscopy and test on microhardness.

Friction and wear characteristics nanocomposite Ni-SiC coatings and Ni films have been comparatively studied during the process of sliding on ceramic Si_3N_4 balls under non-lubricated conditions. The results showed that according to compared to Ni nanocomposite film Ni-SiC coating shows increased microhardness and wear resistance [38–41].

3. PROPERTIES OF MULTILAYER COATINGS

An important role in the formation of nanostructured films and coatings plays a role in controlling the crystallographic orientation and grain sizes by changing the energy of particles during deposi-

tion and mass transfer, introducing individual elements into composite solid matrix or variations of nanometer-thick layers with alternating amorphous and crystalline phases. In this case, microstructure of film is significantly affected by the temperature of the substrate and the energy of ions, which transfer their kinetic energy to the coating during deposition [42]. This specificity is characteristic primarily of the magnetron sputtering method, in which the energy of the deposited particles depends on working gas pressure in the vacuum chamber, the distance from the source to the substrate, and magnitude of the bias potential applied to the substrate.

Vacuum-arc deposition is highly ionized technology using the ion energy of about 10 eV, which makes it possible to regulate zonal temperature and kinetics of interaction with the cathode spot, from which the emission of ions and neutral particles involved in the formation of coating takes place. Consequently, the structure and substructure significantly depend on the particle collision energy, and by changing a set of parameters, it is possible to establish the preferred range of physical and mechanical properties of coatings [43]. The main criteria for nanocrystalline films desired properties obtaining grain size and crystallographic orientation, which is provided by ion bombardment during deposition. The effectiveness of ion bombardment is manifested in a decrease in crystallite sizes, relaxation of compressive stresses, compaction of grain boundaries and localization of radiation defects, which leads to changes properties coatings [44, 45]. At this optimal method for control of crystallite sizes in the direction of coating growth is the formation of a multilayer architecture with nanoscale layers. This coating structure is ensured by periodic deposition of thin layers of various compounds of a given thickness.

The work [46] presents classification of hard coatings according to the type of their connections (Fig. 1). Nitrides, carbides and carbonitrides transitional metals (especially elements from groups IVB, VB and VIB of the periodic system) are among the most favourable materials for creating wear-resistant coatings.

The structural and compositional distribution in a multilayer coating relative to individual layers, interphase boundaries, as well as their dimensional relationships allows setting the functionality of modernized surface, controlling its properties, such as hardness, strength, elasticity, *etc.*

During the deposition of a multilayer structure, the proportion of interphase boundaries increases relative to the total volume of the interfaces, which prevents propagation of dislocations and cracks, thereby raising mechanical resistance systems. However, the reduction in the thickness of resulting layers is limited to values, upon reaching which blurring of the interphase boundaries occurs [47,

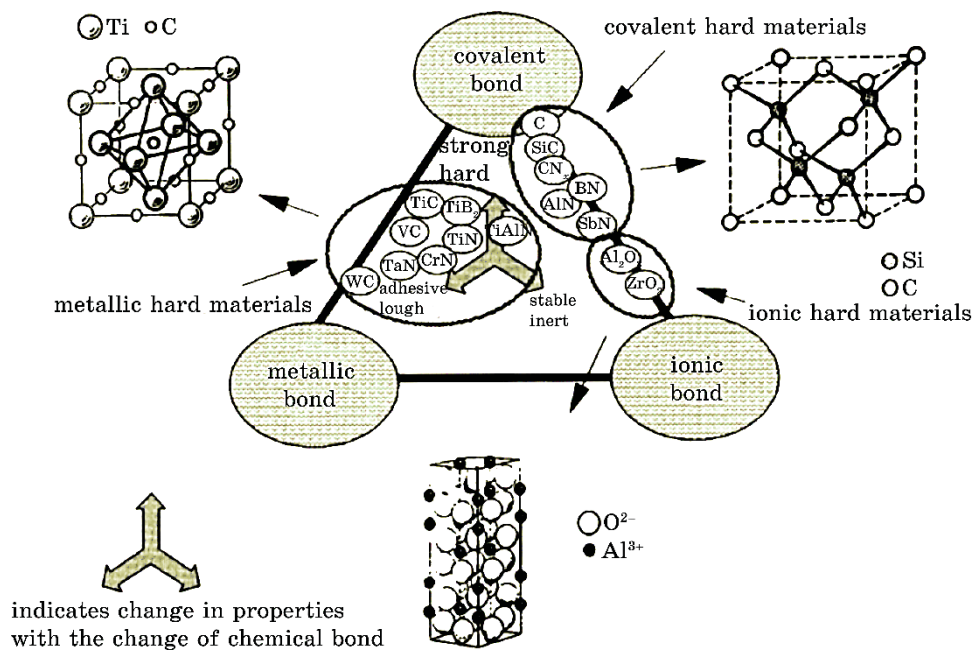


Fig. 1. Classification of different groups of hard coatings according to their bonding type and crystal structure [46].

48]. Therefore, studies of the phase state, structure and physical and mechanical properties data nanosize complexes present special scientific and practical interest.

According to the reverse Hall–Petch effect [49], in nanocrystalline materials with grain sizes of about 10 nm, maximum hardness values are achieved. Grain strengthening is happening behind due to intercrystalline processes, such as absorption by the grain boundary of the dislocation core and interaction with point defects [21, 50].

In works [51, 52], the influence on the mechanisms hardening size nanograins and near-surface effects at the film–substrate boundaries was investigated. There is also a strong dependence of the structure and properties of coating on technological parameters of its production, which complicates the unambiguous interpretation of the nature of grown structures. At interphase boundaries, atoms of various thin layers crystal lattices in multilayer films can be replaced, which in turn leads to the appearance of additional deformation energy proportional to the shear modulus of material. Layers with different shear module prevent the movement of dislocations. In addition, trajectory deviations or redistribution of dislocations and cracks at grain boundaries help to increase the re-

sistance of coatings to fracture. Periodic alternation of nanometer-scale layers with different physical and mechanical characteristics makes it possible to change significantly such properties of a multilayer architecture as the concentration of internal stresses, crack propagation and, consequently, an increase in viscosity destruction (crack resistance) of the structure [44].

Particular attention should be paid to the issue of existing mechanisms and their modified versions. During research, a series of experimental works was carried out to study the mechanical, elastic, and plastic properties of multilayer systems using the example of formation and propagation of cracks and energy dissipation [46, 52].

Mechanical loads produce multiple effects on the multilayer structure, which are divided into surface effects (cracking), deformation of the internal layers of interphase boundaries, as well as changes at the grain boundaries and response of the entire coating. A crack begins on the surface, can branch and change its trajectory at grain boundaries (strengthening due to grain boundaries), similar processes also occur at the interfaces between layers (strengthening due to interphase boundaries). On the other hand, local delamination may occur at the interfaces due to occurrence nanosize cavities, which lead to local relaxation of internal stresses and an increase plasticity on nanolevel. In addition, there is an interaction between cracks and periodic deformations at the interfacial nanoscale boundaries multilayer structures, as well as the interaction of through cracks with the substrate material. These mechanisms are shown schematically in Fig. 2 [46].

If we look at this process from the dislocation motion point of view, then, due to the presence of a large number of grain boundaries in the nanocomposite coating, dislocations, which propagate through the grains, begin to slow down their movement at the grain boundaries, which leads to their accumulation. Consequently, for their further movement, increased voltage is required, which leads to an increase in hardness [53]. The dislocation density increases with decreasing grain size, which means the hardness increases proportionally size nanograins. However, it is extremely important to note that with very small grain sizes (less than 2–3 nm) the universal mechanism accumulation of dislocations is unacceptable because dislocations cannot be generated in small grains. It is believed that grain-boundary sliding and grain-boundary migration play an important role in the reduction of hardness at small grain sizes, better known as the Hall–Petch inverse effect [49].

Internal interphase boundaries demonstrate a positive effect on the micro- and macroscopic properties of the entire coating, when their number is carefully selected relative to the total volume of coating.

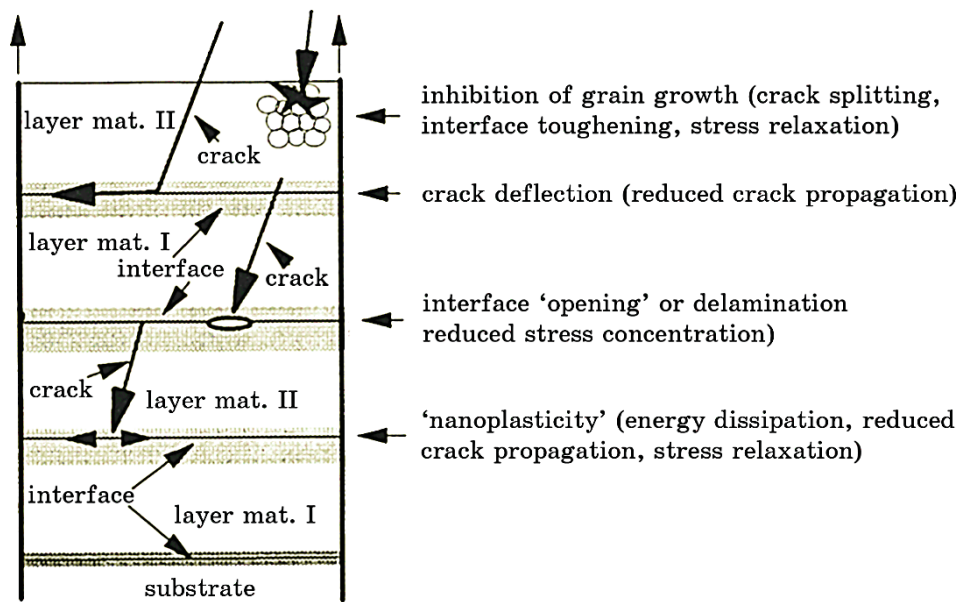


Fig. 2. Conditional mechanism of crack propagation in multilayer systems and their distribution at interfacial boundaries [46].

In addition to grain geometry, significant influence on physical and mechanical properties is determined by their crystallographic orientation. In the case of applying single-layer coatings, orientation of grains is largely determined by the material and orientation of substrate [18, 54]. In nanocomposite structures, there is an increased interfacial region, which makes the contribution of surface and interfacial energy dominant. This improves hardness, strength, and wear-resistance compared to single-layer counterparts [55]. By manipulating the ratio of layer thicknesses and grain size, tendency to change the surface energy can appear, therefore, transition to one or another preferred orientation is possible. In this case, the first (template) layer will determine orientation subsequent recrystallizing during the process layer growth. For example, in work [56], dedicated to NbN/MoN nanocomposites, crystallographic orientation switched from (111) to (200), which has a lower surface energy, as soon as the thickness of molybdenum template layer exceeded 2.1 nm. In Ref. [57], it was revealed that in coatings TiN/Si₃N₄ at decrease grain size from 50 to 20 nm or less, which was achieved by increasing the silicon concentration, the structure changed from (111) to randomly oriented, which made it possible to regulate the wear resistance and hardness of resulting coatings.

As a result, several approaches can be proposed to explain mech-

anisms effect superhardness, including blocking dislocations at interfaces, differences in the nature of internal deformations in individual layers and an increase in the reverse Hall–Petch effect. Moreover, all the considered models have common premises to achieve superhardness. First, two composite layers must have different shear moduli and, therefore, different dislocation line energies. Secondly, layers must be thin enough to limit the formation and movement of dislocations in individual layers. Finally, and most importantly, two modulation levels must form consistent interfaces [58–62]. In the case of a multilayer coating that meets these criteria, to increase hardness, significant internal stress is required to move the dislocation along the interface.

4. MECHANISMS OF COATING FORMATION

Analysis of literature data allowed classifying the nanocoatings developed to date as follow [63–67].

1. Coatings with nanosize grains and crystals, unlike classic ones, have increased microhardness and plasticity. The behaviour of nanocrystalline materials with grain sizes of 10 nm or less is determined mainly by processes in the boundary regions, since the number of atoms in grains is comparable or less than in their boundaries. This circumstance significantly changes the nature of the interaction between neighbouring grains, for example, it inhibits the generation of dislocations and prevents propagation of cracks due to the strengthening of grain boundaries. Under these conditions, there are no dislocations in nanograins.

2. Nano-CECs are characterized as a solid nanocrystalline phase, which consists of grains with a thin layer of an amorphous phase. Consequently, solid grains of strengthening phase are separated from each other by thin layers of another-phase atoms. Such coatings have ultra-high hardness, high elastic return coefficients, and high heat resistance.

3. Nanolayer coatings are highly crack resistant. Conditions for their production appeared in recent decades, when multilayer coatings containing titanium nitride/niobium nitride, titanium nitride/vanadium nitride, aluminium nitride/chromium nitride with alternating metal and composite nanolayers were synthesized. Such coatings differ in elastic modulus and thermal expansion coefficients. The thickness of layers should be so small that new dislocations cannot arise within one layer. At the same time, linear defects accumulate at the boundaries of soft layers of coatings and form elastic stresses in harder layers. Total number of layers in nanocoatings is calculated, depending on the technological tasks, and, in some cases, can reach up to two hundreds.

In work [71], Ukrainian specialists of the Kharkiv National University showed an analysis of the current state of research into the structure and properties of solid (hardness $H_{\mu} = 40$ GPa) and superhard ($H_{\mu} > 40$ GPa) nano-CECs. The review examines physical principles of thin coatings hardness increasing (< 10 nm), methods for their creation, possible uses and the scope of further development of this nanotechnology area. The authors emphasize that information about the hardness of certain nano-CECs exceeding the hardness of diamond and boron nitride needs to be confirmed, as they may be the result of methodological errors, and emphasize the need to develop new non-destructive hardness measurement techniques. They also present a set of experiments to explain the physical factors involved in increasing the hardness of nanocoatings.

Micrograined coating structure based on the principles of compounds of refractory metals is explained by high hardness and wear resistance. Nowadays, methods are emerging for producing modern vacuum nanocoatings with grain sizes of no more than 100 nm; this type of coating has increased mechanical characteristics [72].

Over the past few years, the influence of nanostructure on the properties materials was often discussed and some synthesis results were shown as volumetric reinforced materials nanostructured elements, and surface layers. Nanostructured pure and alloyed superficial Ti–Ni layers for medical tools were developed. It is common knowledge that alloying Ti–Ni with various components allows controlling temperature and martensitic transformation for subsequent use [73–77]. Due to the content alloying element, phase transformation sequence and possibility of repeated temperature cycles ternary Ti–Ni–Cu alloys occupy special place among all multicomponent alloys. Results studying impact nanodispersed phases on features of compositional materials with shape-memory effect (SME) make it possible to obtain fundamentally new results to improve performance properties superficial layers nanostructured memory effect materials forms.

Nanodispersed powders are widely used for structuring of metal matrix apply that obtained by mechanical and mechanochemical activation methods. Authors have chosen two-component Ti–Ni and Ni–Al powders' plasma method as a way of surface layers materials functional characteristics increasing, because it allows the formation of amorphous–crystalline layers, has high performance and versatility.

Experimental setup for plasma electrolytic deposition (PED) made it possible to control all stages of surface modification, including temperature and mechanical processing. Based on analysis and generalization of experimental results optimized design of the VPS-3D installation was developed, allowing to obtain specified technical

and structural characteristics of coatings.

It is noteworthy that in this method of nanocomposite coatings deposition defining properties are both dimensions and nanodispersed powders energy intensity.

Because of crushing, local tensions, which in the process of further relaxation ultimately change the properties of the dispersed phase as a whole. According to modern ideas, the main reason for modifying powder characteristics is to increase temperature and dislocation energy, as well as an increase in interphase boundaries.

Original size of dispersed TiNi particles was of 2.0–12.0 microns. Because of mechanical activation during four hours, average size of nickelide-titanium powder particles decreased up to 50–100 nm.

Based on the analysis of experimental data, it was found that the average size of ПН55Т45 powder components after 2.5 hours of grinding is 0.9–7.0 nm, 93% of which are up to 5.0 nm in size in the form of flat disks with a thickness-to-diameter ratio of 1:7. Thus, more than 90% of the ground powder is nanosize dust. Analysis of the morphology of the composite coating obtained by plasma spraying of microsize and nanosize Ti–Ni and Ti–Ni–Cu powders made it possible to establish that the use of mechanically activated dispersed phase leads to a significant reduction in porosity and improvement in adhesion by 7.51–10.78 times. Obviously, this is due to the accumulation of energy by the particles, which contributes to their better penetration into the surface layers of the material, which ultimately leads to the formation of a monolithic, almost pore-free microstructure with improved mechanical properties [74].

During the grinding process, particles undergo intense plastic deformation, which ultimately leads to the formation of defects, which in turn become centres for the formation of nanocrystals. Chamber grinding attritors are accompanied by increase temperature. Mechanical activator camera cools down flow-through water to room temperature. Rapid cooling in the area of contact of powders with the working fluid contributes to increased fragility and formation nanocrystals. This process of nanoparticles' formation occurs until nanograins' dimensions achieved critical sizes, at which further plastic deformation will not affect the process. Analysis of experimental-studies' results led to the conclusion that as a result of the formation of numerous defects, accumulation occurs energy inside nanopowder particles, which stands out in the process plasma spraying and promotes the best adhesion of nanostructured compositional coatings [75–80].

5. CONCLUSION

In the presented review, class of nanosize coatings with nanolayer

architecture, consisting of both binary and multielement (of 3–6 elements) nitrides, carbides and their combinations, was considered. It was shown, that extremely fine-scale structural ordering on nanolevel is prerequisite for the design of new multifunctional hard surfaces. The review does not pretend to be a complete analysis of numerous works (the number of which reaches several thousand); however, we believe that the main patterns that appear in these structures (systems) have been considered, and we can briefly outline them. Regarding further progress in the development of multilayer coatings with alternating nanolayers of various functional purposes with understanding the role of the selected materials, growth conditions, microstructure and required properties, a systematic approach is required. Changes in the columnar structure and grain shape, as well as coherence between layers, can lead to significant changes in physical and mechanical properties.

REFERENCES

1. G. G. Kurapov, E. P. Orlova, I. E. Volokitina, and A. Turdaliev, *J. Chem. Technol. Metall.*, **51**: 451 (2016).
2. Nurlan Zhangabay, Islambek Baidilla, Askhat Tagybayev, Ulanbator Suleimenov, Zhangeldi Kurganbekov, Medetbek Kambarov, Alexandr Kolesnikov, Gulnaz Ibraimbayeva, Khassen Abshenov, Irina Volokitina, Bakhytzhann Nsanbayev, Yermek Anarbayev, and Pavel Kozlov, *Case Stud. Constr. Mater.*, **18**: e02161 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02161>
3. I. E. Volokitina, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 3: 593 (2023); <https://doi.org/10.15407/ufm.24.03.593>
4. A. Bychkov and A. Kolesnikov, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **12**, No. 3: 564 (2023); <https://doi.org/10.1007/s13632-023-00966-y>
5. I. E. Volokitina, A. V. Volokitin, M. A. Latypova, V. V. Chigirinsky, and A. S. Kolesnikov, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 1: 132 (2023); <https://doi.org/10.15407/ufm.24.01.132>
6. A. Denissova, T. Fedorova, D. Lawrinuk, A. Kolesnikov, A. Yerzhanov, Y. Kuatbay, and Y. Liseitsev, *Case Stud. Constr. Mater.*, **18**: e02346 (2023); <https://doi.org/10.3390/ma15072584>
7. I. Volokitina, A. Volokitin, and D. Kuis, *J. Chem. Technol. Metall.*, **56**: 643 (2021).
8. A. V. Volokitin, I. E. Volokitina, and E. A. Panin, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 3: 411 (2022); <https://doi.org/10.15407/ufm.23.04.684>
9. V. D. Sitdikov, I. V. Alexandrov, M. M. Ganiev, E. I. Fakhretdinova, and G. I. Raab, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **41**: 44 (2015); https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14115/05_14115_sitdikov.pdf
10. B. Sapargaliyeva, A. Agabekova, G. Ulyeva, A. Yerzhanov, and P. Kozlov, *Case Stud. Constr. Mater.*, **18**: e02162 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02162>
11. S. Lezhnev and E. Panin, *Advanced Materials Research*, **814**: 68 (2013).
12. M. Murugesan, D. Won, and J. Johnson, *Materials* **12**: 609 (2019);

- <https://doi.org/10.3390/ma12040609>
13. I. Volokitina, *J. Chem. Technol. Metall.*, **57**: 631 (2022).
 14. E. Panin, T. Fedorova, D. Lawrinuk, A. Kolesnikov, A. Yerzhanov, Z. Gelmanova, and Y. Liseitsev, *Case Stud. Constr. Mater.*, **19**: e02609 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02609>
 15. A. Naizabekov and E. Panin, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **28**, No. 3: 1762 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11665-019-3880-6>
 16. J. Padgurskas, V. Snitka, V. Jankauskas, and A. Andriušis, *Wear*, **17**: 260 (2019).
 17. M. I. Yousaf, V. O. Pelenovich, B. Yang, C. S. Liu, and D. J. Fu, *Surf. Coat. Technol.*, **282**: 94 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.018>
 18. S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **31**: 050822 (2013); <https://doi.org/10.1116/1.4818590>
 19. I. E. Volokitina, *Metal Science and Heat Treatment*, **63**, Nos. 3–4: 163 (2021).
 20. A. B. Naizabekov and S. N. Lezhnev, *Metal Science and Heat Treatment*, **57**, Nos. 5–6: 254 (2015); <https://doi.org/10.1007/s11041-015-9870-x>
 21. Q. Zhou, P. Huang, M. Liu, and F. Wang, *J. Alloy. Compd.*, **698**: 906 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.254>
 22. J. Musil, *RSC Advances*, **5**: 60482 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5RA09586G>
 23. J. Musil, J. Vlcek, and P. Zeman, *Adv. Appl. Ceram.*, **107**: 148 (2008); <https://doi.org/10.1179/174367508X306460>
 24. Q. Wang, F. Zhou, and J. Yan, *Surf. Coat. Technol.*, **285**: 203 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.040>
 25. A. Naizabekov, A. Arbuz, S. Lezhnev, and E. Panin, *Physica Scripta*, **94**, No. 10: 105702 (2019); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab1e6e>
 26. I. E. Volokitina and A. V. Volokitin, *Metallurgist*, **67**: 232 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11015-023-01510-7>
 27. Y. Kravchenko, L. Coy, B. Peplińska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, M. Kempinski, V. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga, and A. D. Pogrebnjak, *J. Alloys Compd.*, **767**: 483 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.090>
 28. A. Bagdasaryan, A. Pshyk, C. Emerson, P. Konarski, M. Miśnik, V. Ivashchenko, M. Kempinski, N. Mediukh, A. Pogrebnjak, V. Beresnev, and S. Jurga, *Composites B*, **146**: 132 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.015>
 29. J. Vickerman and I. Gilmore, *Surface Analysis: The Principal Techniques* (Chichester: Wiley: 2019), p. 423–428.
 30. A. Dobrowolska and W. Wieleba, *Tribologia*, **14**: 45 (2021).
 31. J. Padgurskas, V. Snitka, V. Jankauskas, and A. Andriušis, *Wear*, **5**: 153 (2019).
 32. L. David, *Journal of The Minerals*, **59**: 21 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0111-7>
 33. X. Dong, A. Oganov, V. Brazhkin, Q. Wang, J. Zhang, M. Davari, X.-F. Zhou, F. Wu, and Q. Zhu, *Phys. Rev. B*, **98**: 174 (2019).
 34. Gulmira Sh. Yar-Mukhamedova, N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Yu. Yermolenko, and S. I. Zyubanova, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **213**: 012019 (2019); [doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019](https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012019)

35. M. Ved, N. Sakhnenko, I. Yermolenko, and G. Yar-Mukhamedova, *Chemico-Technological Journal*, **8**: 147 (2021); <https://doi.org/10.18321/ectj697>
36. Gulmira Yar-Mukhamedova, Maryna Ved', Nikolay Sakhnenko, and Tetiana Nenastina, *Applied Surface Science*, **445**: 298 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.171>
37. G. Yar-Mukhamedova, N. Sakhnenko, and M. Ved, *Applied Surface Science*, **421**: 68 (2017); <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.196>
38. S. Lezhnev and T. Koinov, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **49**, No. 6: 621 (2014).
39. I. Volokitina, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **55**, No. 2: 479 (2020).
40. M. Latypova, V. Chigirinsky, and A. Kolesnikov, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 1: 132 (2023); <https://doi.org/10.15407/ufm.24.01.132>
41. R. Orr, H. Godfrey, C. Broan, D. Goddard, G. Woodhouse, P. Durham, A. Diggle, and J. Bradshaw, *Alloys Compd.*, **3**: 856 (2020).
42. O. Maksakova, O. Pogrebnyak, and V. Beresnev, *Prog. Phys. Met.*, **19**: 25 (2018); <https://doi.org/10.15407/ufm.19.01.025>
43. W. Chen, Y. Lin, J. Zheng, S. Zhang, S. Liu, and S. Kwon, *Surf. Coat. Technol.*, **265**: 205 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.023>
44. S. Çölmekçi, A. Karpuz, and H. Köçkar, *Korean J. Chem. Eng.*, **39**: 1946 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0998-7>
45. A. Pogrebnyak, V. Rogoz, V. Ivashchenko, O. Bondar, V. Shevchenko, and S. Jurga, and E. Coy, *J. Alloys Compd.*, **718**: 260 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.136>
46. H. Holleck and V. Schier, *Surf. Coat. Technol.*, **76**: 328 (1995).
47. A. Vereschaka, S. Grigoriev, N. Sitnikov, J. Bublikov, and A. Batako, *Proceed. CIRP*, **77**: 549 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.08.236>
48. Y. Liu, W. Shi, L. Tian, T. Li, C. Wang, F. Liua, Z. Pei, and D. Fan, *J. Alloys Compd.*, **788**: 729 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.188>
49. C. Carlton and P. Ferreira, *J. Acta Mater.*, **55**: 3749 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.021>
50. G. Rane, W. Ren, M. Seifert, T. Gemming, and S. Menzel, *Mater. Sci. Eng. B*, **243**: 96 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.04.003>
51. M. Balci and S. Dag, *Int. J. Solids Struct.*, **161**: 267 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2018.11.020>
52. P. Carpio, M. Salvador, A. Borrell, and E. Sánchez, *Ceram. Int.*, **43**: 4048 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.178>
53. S. Veprek, R. F. Zhang, M. G. J. Veprek-Heijmana, and H. Shenga, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1898 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.033>
54. O. Maksakova, R. Webster, R. Tilley, V. Ivashchenko, B. Postolnyi, and O. Bondar, *J. Alloys Compd.*, **831**: 154808 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154808>
55. A. Abadias, A. Michel, C. Tromas, C. Jaouen, and S. Dub, *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 844 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.068>
56. T. Wang, Y. Jin, L. Bai, and G. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **729**: 942 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.218>
57. J. Patscheider, T. Zehnder, and M. Diserens, *Surf. Coat. Technol.*, **146**: 201 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01389-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01389-5)

58. F. Wang, D. Holec, M. Odén, F. Mücklich, I. Abrikosov, and F. Tasnádi, *Acta Mater.*, **127**: 124 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.017>
59. L. Chen and Y. Xu, *Mater. Des.*, **106**: 1 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.082>
60. I. E. Volokitina, *Metal Science and Heat Treatment*, **62**: 253 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00544-x>
61. I. E. Volokitina, A. V. Volokitin, and E. A. Panin, *Prog. Phys. Met.*, **23**, No. 4: 684 (2022); <https://doi.org/10.15407/ufm.23.04.684>
62. A. Naizabekov, A. Volokitin, and E. Panin, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **28**, No. 3: 1762 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11665-019-3880-6>
63. H. Capel, P. Shipway, and S. Harris, *Wear*, **10**: 917 (2019).
64. Jesus Marino Falcyn-Roque, Tiago Sawczen, and Idalina Aoki, *Frontiers in Materials*, **2**, No. 11: Article 69 (2015); doi:10.3389/fmats.2015.00069
65. A. Nayzabekov and I. Volokitina, *Physics of Metals and Metallography*, **120**, No. 2: 177 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0031918X19020133>
66. I. E. Volokitina, *Prog. Phys. Met.*, **24**, No. 3: 593 (2023); <https://doi.org/10.15407/ufm.24.03.593>
67. I. Volokitina, A. Volokitin, and D. Kuis, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **56**: 643 (2021).
68. S. Lezhnev, A. Naizabekov, E. Panin, and I. Volokitina, *Procedia Engineering*, **81**: 1499 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.180>
69. S. Lezhnev and A. Naizabekov, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **52**, No. 4: 626 (2017).
70. S. Lezhnev, A. Naizabekov, A. Volokitin, and I. Volokitina, *Procedia Engineering*, **81**: 1505 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.181>
71. G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, and M. Koziar, *Applied Surface Science*, **421**, Pt. A: 68 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.196>
72. A. Firouzi, A. Bianco, and G. Montesperelli, *EUROCORR 2020. Improving Materials Durability: from Cultural Heritage to Industrial Applications (7th–11th September, 2020)*, vol. 7, p. 51.
73. A. A. Eliseev and A. V. Lukashin, *Functional Nanomaterials: Textbook for Universities* (Moskva: Infra-Engineering: 2019) (in Russian).
74. L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Capri, and G. Gulli, *EUROCORR 2022 (28th August–1st September, 2022, Berlin)*, p. 767.
75. S. Lezhnev, E. Panin, and I. Volokitina, *Advanced Materials Research*, **814**: 68 (2013); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.814.68>
76. A. Volokitin, I. Volokitina, and E. Panin, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **11**, No. 4: 673 (2022).
77. I. E. Volokitina, *Metal Science and Heat Treatment*, **61**: 234 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11041-019-00406-1>
78. S. N. Lezhnev and A. V. Volokitin, *Physics of Metals and Metallography*, **118**, No. 11: 1167 (2017); <https://doi.org/10.1134/S0031918X17110072>
79. I. E. Volokitina and G. G. Kurapov, *Metal Science and Heat Treatment*, **59**, Nos. 11–12: 786 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0227-0>
80. G. Kurapov, E. Orlova, and A. Turdaliev, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **51**, No. 4: 451 (2016).

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.20.fg, 81.05.Rm, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 83.60.La, 83.80.Fg

Деградаційні властивості титанового стопу Ti–6Al–4V в процесі селективного лазерного спікання

М. Ю. Єфіменко, О. О. Дмитриченко, Я. Б. Головенько, Д. С. Леонов,
М. Ю. Барабаш, Ю. І. Богомол

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

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

З'ясовано вплив багаторазового використання порошку титанового стопу Ti–6Al–4V у процесі селективного лазерного топлення (SLM) на його фізико-хімічні властивості й якість одержаних виробів. Проведено комплексне дослідження гранулометричного складу, мікроструктури, хімічного складу та механічних властивостей порошку на різних етапах його експлуатації. Виявлено деградаційні процеси, такі як утворення оксидів, морфологічні зміни частинок, зростання вмісту Оксигену й агломерація, що призводять до погіршення механічних характеристик друкованих виробів. Проаналізовано методи регенерації порошку, зокрема просіювання та додавання нового матеріалу, що дають змогу частково відновити його властивості. Представлено рекомендації щодо оптимальних умов використання та регенерації порошку, які спрямовані на підвищення ефективності адитивного виробництва. Результати дослідження є корисними для промислових і медичних застосувань, де критичним є баланс між економічністю й якістю продукції.

The impact of multiple reuse of titanium Ti–6Al–4V-alloy powder in the selective laser melting (SLM) process on its physicochemical properties and the quality of the fabricated wares is revealed. A comprehensive study is concerned to the particle-sizes' distribution, microstructure, chemical composition, and mechanical properties of the powder at various stages of its usage. Degradation processes, including oxide formation, particle-morphology changes, increased oxygen content, and particle agglomeration, are identified as factors deteriorating the mechanical properties of printed products. Methods for powder regeneration, such as sieving and adding new material, are analysed and shown to restore partially its

properties. Recommendations on optimal conditions for the powder use and regeneration are provided, aiming to enhance the efficiency of additive manufacturing. The study findings are valuable for the industrial and medical applications, where a balance between cost-effectiveness and product quality is critical.

Ключові слова: Ti-6Al-4V, селективне лазерне топлення, повторне використання порошку, деградація, мікроструктура, механічні властивості, утворення оксидів, адитивне виробництво.

Key words: Ti-6Al-4V, selective laser melting, powder reuse, degradation, microstructure, mechanical properties, oxide formation, additive manufacturing.

(Отримано 24 грудня 2024 р.; після доопрацювання — 5 лютого 2025 р.)

1. ВСТУП

Адитивне виробництво, зокрема селективне лазерне топлення (SLM), активно використовується для виготовлення виробів зі стопу Ti-6Al-4V завдяки його високим механічним властивостям, корозійній стійкості та біосумісності [1, 2]. Цей титановий стоп є ключовим матеріалом для аерокосмічної, медичної й автомобільної промисловостей [3]. Однак значна вартість порошку Ti-6Al-4V зумовлює необхідність його багаторазового використання, що є важливим економічним чинником для масштабного виробництва [4].

Багаторазове використання порошку в процесі SLM призводить до деградації його характеристик, що може вплинути на:

- гранулометричний склад (розподіл розмірів частинок) [5];
- морфологію частинок (форму, поверхневі дефекти) [6];
- хемічний склад, зокрема зростання вмісту Оксигену [7];
- механічні властивості надрукованих виробів (міцність, пластичність) [8].

Накопичення оксидних плівок, агломерація частинок і порушення однорідності розподілу розмірів понижують якість і довговічність виробів [4, 9]. Відсутність чітких рекомендацій щодо обмеження циклів використання порошку та методів його регенерації створює практичну проблему у промислових умовах [10].

Метою даної роботи є дослідження впливу багаторазового використання порошку Ti-6Al-4V на його гранулометричний склад, мікроструктуру, хемічний склад і механічні властивості виробів, виготовлених методом SLM.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні завдання:

1. провести гранулометричну аналізу порошку на різних етапах використання;

2. дослідити мікроструктуру частинок за допомогою СЕМ для виявлення дефектів та агломерації;
3. оцінити вміст Оксигену та його вплив на якість порошку;
4. проаналізувати механічні властивості зразків після різної кількості циклів повторного використання;
5. розробити рекомендації щодо кількості циклів використання порошку та методів його регенерації.

Адитивне виробництво, зокрема селективне лазерне топлення (SLM), активно використовується для виготовлення виробів зі стопу Ti-6Al-4V завдяки його винятковим властивостям: високій питомій міцності, стійкості щодо корозії та сумісності з біологічними тканинами [11, 12]. Технологія SLM уможливорює виробляти складні деталі з високою точністю, але стабільність властивостей порошку залишається важливим чинником, особливо за його багаторазового використання [13].

В процесі повторного використання порошку Ti-6Al-4V спостерігаються такі основні зміни: збільшення вмісту Оксигену, морфологічні зміни порошку, порушення ґранулометричного складу та пониження механічних властивостей надрукованих виробів. Під впливом високих температур у камері друку відбувається поверхневе окиснення частинок, що підвищує вміст Оксигену [14, 15]. У дослідженнях Pedrazzini та ін. було встановлено, що вміст Оксигену підвищується з 0,11% до 0,15% після 20 циклів використання порошку [16]. Це призводить до утворення оксидів на поверхні частинок і пониження пластичності та міцності на розтяг.

Морфологічні зміни є ще однією істотною проблемою, що впливає на властивості порошку. За багаторазового використання порошок втрачає сферичну форму через утворення агломератів і супутників [16]. Lutter-Günther та ін. показали, що після 10 циклів кількість агломератів збільшується на 15–20%, що призводить до нерівномірного укладання порошкових шарів і пониження якості надрукованих виробів [14]. Ґранулометрична аналіза підтвердила, що у новому порошку середній розмір частинок (D50) становить 30–35 мкм; однак після кількох циклів повторного використання частка великих частинок збільшується через об'єднання й агломерацію [8]. У свою чергу, просіювання порошку дає змогу понизити D50 до 28 мкм і поліпшити однорідність розподілу частинок (SPAN < 1,0) [12].

Зміни у властивостях порошку безпосередньо впливають на механічні властивості надрукованих виробів. Moridi та ін. показали, що багаторазове використання порошку понижує міцність на розтяг на 5–10% після 30 циклів використання (з 1100 МПа до 1030 МПа), а подовження зменшується з 14% до 12% через утворення внутрішніх оксидних включень і дефектів структури

[11]. Регулярне просіювання порошку та додавання нового матеріалу компенсує часткову деградацію властивостей [6].

Одним із ефективних методів регенерації порошку є просіювання, особливо через дрібні сита (40–50 мкм), що уможлиблює видалити великі агломерати та дефектні частинки. Tang та ін. продемонстрували, що просіювання дає змогу понизити SPAN з 1,1 до 0,97 і поліпшити сипучість порошку [7]. Додавання нового порошку методом «топ-ап» (10–20% нового матеріалу після 5–7 циклів) показує позитивний вплив на відновлення механічних властивостей [12].

Попри наявність численних досліджень, що стосуються багаторазового використання порошків Ti–6Al–4V у SLM, залишаються невирішеними наступні питання. Відсутня систематична аналіза деградації порошку на різних етапах використання, включно з гранулометриєю, СЕМ-зображеннями та хемічною аналізою. Недостатньо вивчено вплив зростання вмісту Оксигену на втомну міцність виробів, а також ефективність комбінованих методів регенерації, таких як просіювання та додавання нового порошку.

Дана робота вирішує вищезазначені прогалини шляхом комплексної аналізи порошку Ti–6Al–4V на різних етапах багаторазового використання. Особливу увагу приділено змінам у гранулометричному складі, мікроструктурі та механічних властивостях надрукованих виробів, а також визначенню оптимальних умов для регенерації порошку.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

У цьому дослідженні використовувався порошок стопу Ti–6Al–4V Eli Grade 23, сертифікованого для медичних застосувань. Виробник заявив гранулометричний склад порошку із середнім розміром частинок (D50), що становив близько 35 мкм. Порошок застосовувався в процесі селективного лазерного топлення (SLM), яке виконувалося на установці Concept Laser M2 із постійними параметрами, зазначеними виробником. Аналізі підлягали зразки нового порошку, порошку після 30 циклів використання, а також порошку, який був визнаний непридатним для подальшого використання, тобто відсіву.

Друк зразків виконувався в умовах захисної атмосфери аргону, у якій концентрація кисню не перевищувала 0,3% під час роботи принтера. Температура платформи підтримувалася на рівні 200°C, а висота шару становила 50 мкм. У процесі багаторазового використання порошку його властивості регулювали шляхом просіювання та періодичного додавання нового порошку в об'ємі від 3 до 6 кг на кожні 3–5 циклів друку. Для оцінки впливу повторного використання порошку кожен другий запуск принтера

використовувався для виготовлення механічних зразків.

Для вивчення змін у морфології частинок порошку використовувався сканувальний електронний мікроскоп (СЕМ). Знімки виконувалися із збільшеннями у діапазоні від 50 до 1000 разів, що уможливлювало аналізувати форму частинок, наявність дефектів поверхні, супутників і агломератів. Це забезпечувало глибоке розуміння змін, які відбуваються під час багаторазового використання порошку.

Фазовий склад порошку оцінювався за допомогою рентгенофазного дифрактометра Rigaku Ultima-IV. Дослідження виконувалися в діапазоні кутів від 20 до 80°, що уможливлювало ідентифікувати основні фази, такі як α -фаза (гексагональна щільнопакована структура), β -фаза (кубічна об'ємноцентрована структура), а також можливі оксиди Титану (TiO_2). Цей метод забезпечує точну характеристику кристалічної структури матеріалу та її змін у процесі використання [11, 12].

Випробування механічних властивостей зразків проводилися відповідно до стандарту ISO 6892. Зразки для випробувань мали циліндричну форму з діаметром у 4,86 мм і висотою у 30 мм. Під час випробувань визначали міцність на розтяг (UTS) і подовження до руйнування, що дало змогу оцінити вплив змін у структурі порошку на властивості готових виробів [13, 14].

Гранулометрична аналіза виконувалася за допомогою Better-sizer S3 Plus. Порошок диспергували в ізопропіловому спирті з попереднім роз'єднанням частинок в ультразвуковій ванні. Це дало змогу уникнути агломерації та забезпечило точність вимірювань розмірів частинок. Параметри розподілу розмірів, такі як D10, D50, D90 та SPAN, використовувалися для оцінки якості порошку після кожного етапу регенерації [15, 16].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Фазовий склад

Рентгенофазна аналіза порошоків Ti-6Al-4V (рис. 1) уможливила оцінити фазовий склад нового порошку, порошку після 30 циклів використання та відсіву. Дослідження показали істотні зміни у структурі частинок залежно від кількості циклів використання.

Новий порошок складався переважно з α -фази, яка характеризується гексагональною щільнопакованою структурою. Ця фаза забезпечує оптимальні механічні властивості стопу Ti-6Al-4V, що робить його придатним для медичних і промислових застосувань. Рентгенофазна аналіза не виявила β -фази чи оксидів Титану, що підтверджує високу чистоту матеріалу. Основні піки на дифрактограмі відповідають α -фазі титану, зокрема площинам

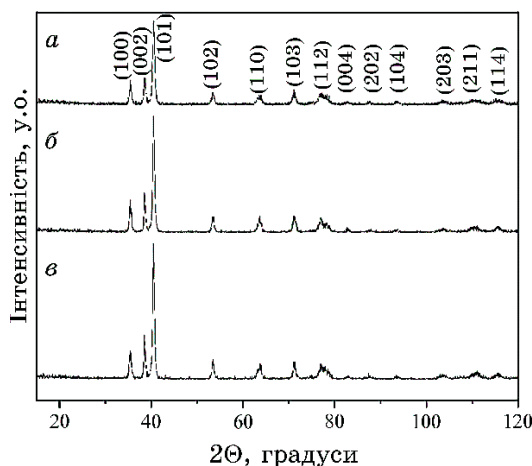


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми порошків Ti-6Al-4V: *а* — відсів; *б* — 30 циклів; *в* — новий.¹

(100), (002) та (101). Параметри елементарної комірки становлять $a = 2,9278(8) \text{ \AA}$, $c = 4,6646(14) \text{ \AA}$, а об'єм — $V = 34,627(16) \text{ \AA}^3$. Це свідчить про відповідність нового порошку стандартам ASTM F136, що забезпечує його придатність для використання в процесах селективного лазерного топлення (SLM).

Порошок після 30 циклів використання демонструє істотні зміни у фазовому складі. Основною зміною є поява β -фази, яка раніше була відсутня. Аналіза інтенсивності піків свідчить про те, що частка β -фази зросла до 5–8%, що вказує на структурну трансформацію під впливом термічного навантаження. Крім того, з'явилися оксиди Титану, зокрема у формі рутилу (TiO_2), що свідчить про окиснення матеріалу через залишковий кисень у камері під час багаторазового використання порошку. Параметри α -фази теж зазнали змін: $a = 2,9284(11) \text{ \AA}$, $c = 4,6638(19) \text{ \AA}$, а об'єм елементарної комірки збільшився до $V = 34,64(2) \text{ \AA}^3$. Такі зміни можуть бути зумовлені розчиненням Оксигену в α -фазі та накопиченням мікроефектів у кристалічній структурі. Хоча ці зміни погіршують властивості матеріалу, порошок після 30 циклів ще може використовуватися за умови суворого контролю якості.

Відсів порошку, який не використовується в процесі друку, демонструє найгірші результати серед усіх досліджених зразків. Основну частину його фазового складу становлять оксиди Титану (TiO_2), тоді як α -фаза збереглася у деградованій формі. Об'єм елементарної комірки α -фази зменшився до $V = 34,603(14) \text{ \AA}^3$, що свідчить про значну деградацію структури. Крім того, ширина піків рентгенограм вказує на підвищену мікроефектацію та зменшення розміру кристалітів, що є ознакою значної дефектно-

сти матеріалу. Такі зміни роблять відсів непридатним для повторного використання у процесах SLM.

Результати рентгенофазної аналізи показують, що новий порошок відповідає стандартам, необхідним для SLM, тоді як багаторазове використання порошку (30 циклів) спричиняє накопичення β -фази й оксидів, що впливають на механічні властивості. Порошок відсіву є повністю деградованим і непридатним для подальшого використання. Ці висновки підкреслюють важливість регенерації та контролю якості порошку під час його багаторазового використання.

3.2. Мікроструктура

На рисунку 2 представлено мікроструктуру порошків Ti-6Al-4V у різних станах. Новий порошок має сферичну форму із гладкою поверхнею; після 30 циклів використання спостерігається наявність супутників і дефектів; просіювання через сита (80 мкм і 50 мкм) поліпшує форму частинок, зменшуючи кількість дефектів; відсів демонструє нерівномірну форму частинок із великою кількістю агломератів, що робить його непридатним для використання.

Новий порошок (рис. 2, а) продемонстрував високу якість із переважно сферичною формою частинок і гладкою поверхнею. Відсутність дефектів, агломератів або супутників свідчить про його однорідність і придатність для використання в адитивних технологіях, забезпечуючи оптимальні умови для рівномірного укладання шарів під час друку.

Порошок після 30 циклів використання до просіювання (рис. 2, б) показав істотні морфологічні зміни. На поверхні частинок з'явилися супутники, що виникають через адгезію дрібних частинок до більших, а також ознаки пористості та шерсткості. Агломерація частинок спостерігалася значно частіше, що погіршує сипучість порошку й ускладнює його рівномірне укладання під час друку. Ці зміни можуть приводити до збільшення пористості у готових виробах.

Просіювання через стандартне сито з розміром осередків у 80 мкм (рис. 2, в) дало змогу видалити великі агломерати та значно поліпшити сферичність частинок. Проте дрібні дефекти та нерівності залишалися, що обмежувало можливість повного відновлення якості порошку лише за допомогою цього методу.

Просіювання через дрібне сито (40–50 мкм) (рис. 2, г) дало істотно ліпші результати. Кількість агломератів і супутників значно зменшилася, а поверхня частинок стала більш гладкою й однорідною. Цей метод регенерації уможливив відновити сипучість

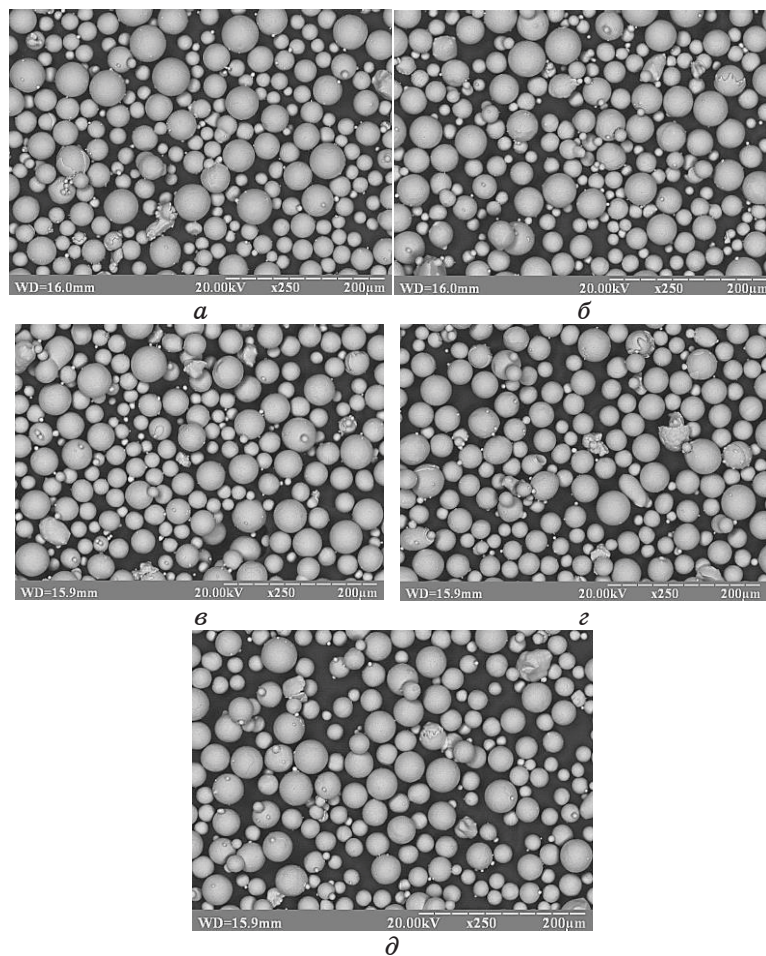


Рис. 2. Мікроструктура порошків *а* — новий порошок; *б* — після 30 циклів використання; *в* — просіяний порошок (80 мкм); *г* — просіяний порошок (50 мкм); *д* — відсів (непридатний до використання порошок).²

порошку та понизити ризик утворення дефектів у готових виробках.

Поєднання просіювання через дрібне сито з додаванням нового порошку продемонструвало найліпші результати. Частинки набули сферичної форми, майже без супутників і з мінімальними поверхневими дефектами. Такий підхід уможливив максимально наблизити якість порошку до рівня нового, поліпшивши його сипучість і зменшивши ризик утворення пористості.

Порошок (рис. 2, *д*), що був відсіяний як непридатний до подальшого використання, характеризувався великою кількістю

агломератів, пористих частинок і нерівною поверхнею. Ця морфологія вказує на значну деградацію матеріалу, що унеможливує його повторне використання в адитивних процесах.

Мікроструктурна СЕМ-аналіза підтвердила ефективність методів регенерації, таких як просіювання та додавання нового порошку, для підтримання якості порошку під час багаторазового використання. Результати показують, що комбінований підхід уможливує мінімізувати дефекти та забезпечити стабільність властивостей порошку.

3.3. Гранулометрія

Гранулометрична аналіза дала змогу дослідити розподіл розмірів частинок порошків за різних умов використання та регенерації. Основні результати наведено у табл.

Новий порошок характеризується найліпшими показниками, включаючи вузький діапазон розподілу частинок і низький SPAN (1,0). Порошок після 30 циклів має ширший розподіл розмірів через агломерацію частинок, тоді як просіювання зменшує середній розмір частинок (D50) і поліпшує їхню однорідність. Комбінація просіювання та додавання нового порошку забезпечує відновлення якості матеріалу до рівня, наближеного до нового порошку. Натомість порошок відсіву демонструє найгірші характеристики через переважаючі великих агломератів і дефектів.

3.4. Механічні властивості

Межа пропорційності є початковим параметром пружної поведінки матеріалу. Графік залежності $\sigma_{\text{пл}}$ від порядкової кількості циклів використання демонструє загальну тенденцію до підвищення значень у діапазоні 940–950 МПа. Ця стабільність свід-

ТАБЛИЦЯ. Гранулометрична аналіза порошків Ti-6Al-4V.³

Категорія порошку	D10, мкм	D50, мкм	D90, мкм	SPAN
Новий порошок	15	35	50	1,0
Після 30 циклів	20	36,5	55	1,1
Просіяний (80 мкм)	12	30,2	42	1,0
Просіяний (50 мкм)	10	25,7	35	0,97
Просіяний (50 мкм) + новий порошок	13	28	40	0,98
Відсів (непридатний порошок)	30	50	70	1,2

чить про однорідність матеріалу, що забезпечує передбачувану пружну деформацію без руйнування структури.

Як показано на рис. 3, залежність $\sigma_{\text{пц}}$ від кількості циклів використання демонструє стабільність у межах 940–950 МПа.

Умовна межа плинності залишається стабільною з тенденцією до незначного підвищення; значення варіюються в межах 990–1017 МПа. Це свідчить про стійкість матеріалу до пластичних деформацій під навантаженням. Така поведінка є важливою для конструкцій, які зазнають постійних навантажень.

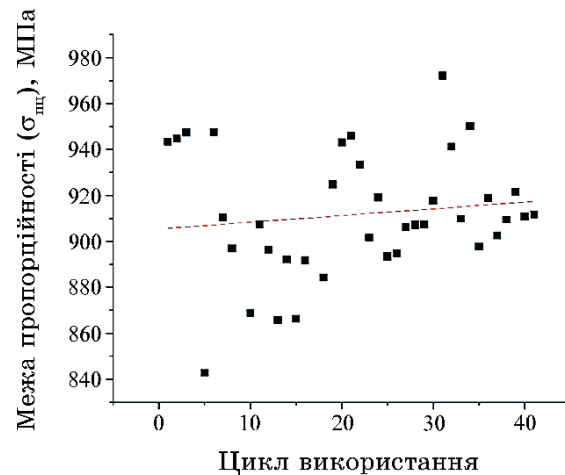


Рис. 3. Залежність межі пропорційності від кількості циклів використання.⁴

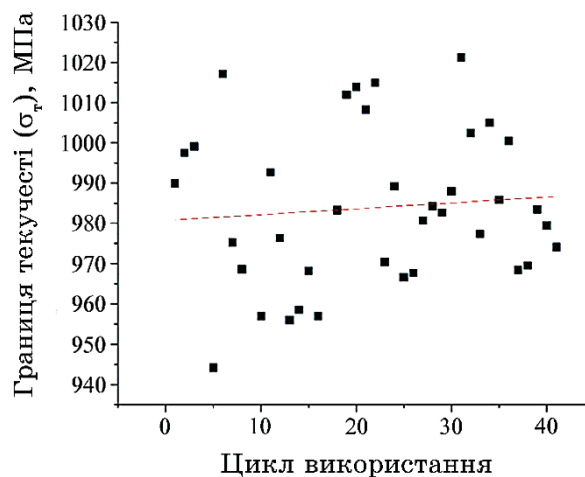


Рис. 4. Залежність межі плинності від кількості циклів використання.⁵

На рисунку 4 показано залежність σ_t від кількості циклів використання, що залишається стабільною з незначним підвищенням. На рисунку 5 зображено залежність σ_b від кількості циклів використання, що демонструє стабільність у діапазоні 1040–1070 МПа.

Загальне видовження демонструє тенденцію до пониження зі збільшенням міцності матеріалу. Значення варіюються в межах 10–14%, що є типовим для Ti-6Al-4V. Ця залежність підтверджує загальновідому обернену кореляцію між міцністю та пластичністю матеріалу.

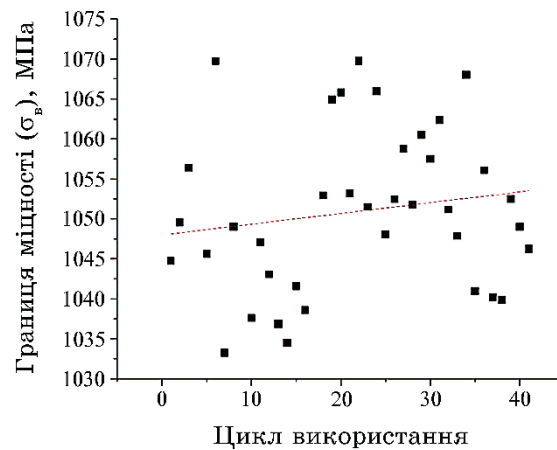


Рис. 5. Залежність межі міцності від кількості циклів використання.⁶

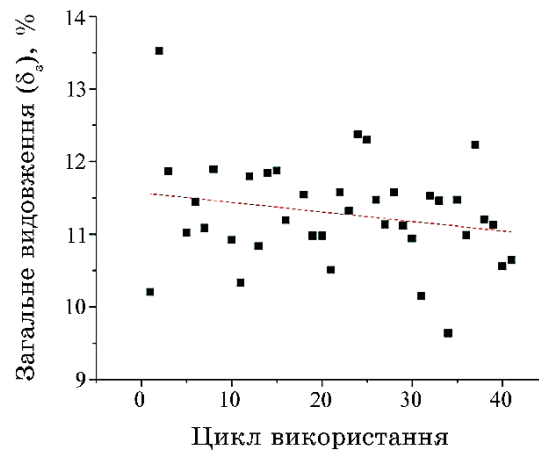


Рис. 6. Залежність загального видовження від кількості циклів використання.⁷

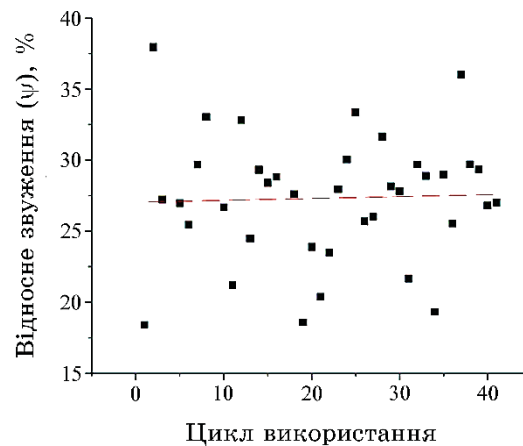


Рис. 7. Залежність відносного звуження від кількості циклів використання.⁸

На рисунку 6 наведено графік залежності δ_z від кількості циклів використання, який демонструє тенденцію до пониження зі збільшенням міцності.

Відносне звуження (ψ) є показником здатності матеріалу до адаптації під час руйнування. Значення варіюються в межах 26–38%, залишаючись стабільними. Це свідчить про високий рівень пластичності, який є важливим для уникнення крихкого руйнування у реальних умовах експлуатації.

Як показано на рис. 7, залежність ψ від кількості циклів використання залишається стабільною в межах 26–38%.

Одержані результати підтверджують стабільність і передбачуваність механічних властивостей стопу Ti-6Al-4V. Підвищення міцності супроводжується пониженням пластичності, що відповідає відомим з матеріалознавства закономірностям. Матеріал демонструє високу придатність для застосування у медичних і технічних галузях, забезпечуючи оптимальний баланс між міцністю та пластичністю.

4. ВИСНОВКИ

У дослідженні проаналізовано вплив багаторазового використання порошку Ti-6Al-4V у процесі селективного лазерного топлення (SLM) на його властивості та якість одержаних виробів. Виявлено, що основними чинниками деградації є зростання вмісту Оксигену, зміни морфології частинок, агломерація й утворення оксидів, які негативно впливають на механічні властивості друкованих деталей. Застосування методів регенерації, таких як про-

сіювання та додавання нового порошку, дає змогу частково відновити властивості матеріалу та підвищити ефективність процесу друку. Результати роботи мають практичне значення для промислових і медичних застосувань, де важливим є збереження балансу між економічністю виробництва та якістю продукції.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Naeem Eshawish, Savko Malinov, Wei Sha, and Patrick Walls, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 5290 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05753-w>
2. Ian Gibson, David Rosen, and Brent Stucker, *Additive Manufacturing Technologies* (New York: Springer Science + Business Media: 2015); <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>
3. M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, and C. Leyens, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications* (Eds. C. Leyens and M. Peters) (Wiley-VCH Verlag, GmbH & Co.-KGaA: 2003).
4. Tejas Koushik, Haopeng Shen, Wen Hao Kan, Mu Gao, Junlan Yi, Chao Ma, Samuel Chao Voon Lim, Louis Ngai Sum Chiu, and Aijun Huang, *Sustainability*, **15**, No. 21: 15582 (2023); <https://doi.org/10.3390/su152115582>
5. Stephanie Hall, Evripides Loukaides, Stephen T. Newman, and Alborz Shokrani, *Procedia CIRP*, **86**: 139 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.028>
6. O. Sanchez-Mata, J. A. Muñoz-Lerma, X. Wang, S. E. Atabay, M. Attarian Shandiz, and M. Brochu, *Mater. Sci. Eng. A*, **780**: 139177 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139177>
7. H. P. Tang, M. Qian, N. Liu, X. Z. Zhang, G. Y. Yang, and J. Wang, *JOM*, **67**: 555 (2015); <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1300-4>
8. Atieh Moridi, Ali Gökhan Demir, Leonardo Caprio, A. John Hart, Barbara Previtali, and Bianca M. Colosimo, *arXiv:1905.12754v2 [physics.app-ph]*; <https://doi.org/10.48550/arXiv.1905.12754>
9. Alireza Dareh Baghi, Shahrooz Nafisi, Heike Ebendorff-Heidepriem, and Reza Ghomashchi, *Metals*, **12**: 1465 (2022); <https://doi.org/10.3390/met12091462>
10. A. V. Gusarov, I. Yadroitsev, Ph. Bertrand, and I. Smurov, *J. Heat Transfer*, **131**: 072101-1 (2009); <https://doi.org/10.1115/1.3109245>
11. Y.-J. Zhang, G. Miyamoto, K. Shinbo, and T. Furuhashi, *Acta Mater.*, **128**: 166 (2017); <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.020>
12. T. DebRoy, H. L. Wei, J. S. Zuback, T. Mukherjee, J. W. Elmer, J. O. Milewski, A. M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, and W. Zhang, *Prog. Mater. Sci.*, **92**: 112 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>
13. S. V. Adzhamsky, H. A. Kononenko, and R. V. Podolsky, *Autom. Svarka*, **10**: 14 (2020); <https://doi.org/10.37434/as2020.10.03>
14. Oscar A. Quintana, Jorge Alvarez, Roderick Mcmillan, Weidong Tong, and Charles Tomonto, *JOM*, **70**: 1863 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3011-0>
15. Hui-ping Duan, Hong-xia Xu, Wen-huang Su, Yu-bin Ke, Zeng-qian Liu, and Hong-hai Song, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **19**: 1128 (2012);

<https://doi.org/10.1007/s12613-012-0681-4>

16. Arash Soltani-Tehrani, Mahdi Habibnejad-Korayem, Shuai Shao, Meysam Haghshenas, Nima Shamsaei, *Addit. Manuf.*, **51**: 102584 (2022);
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102584>

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

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

- ¹ Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ti-6Al-4V powders: *a*—sittings; *б*—30 cycles; *в*—new.
- ² Fig. 2. Microstructure of powders: (*a*) new powder; (*б*) after 30 usage cycles; (*в*) sieved powder (80 μm); (*г*) sieved powder (50 μm); (*д*) discarded powder (unsuitable for further use).
- ³ TABLE. Granulometric analysis of Ti-6Al-4V powders.
- ⁴ Fig. 3. Graph of the dependence of the proportional limit on the number of usage cycles.
- ⁵ Fig. 4. Graph of the dependence of the yield strength on the number of usage cycles.
- ⁶ Fig. 5. Graph of the dependence of the ultimate strength on the number of usage cycles.
- ⁷ Fig. 6. Graph of the dependence of total elongation on the number of usage cycles.
- ⁸ Fig. 7. Dependence of relative contraction on the number of usage cycles.

PACS numbers: 68.37.Hk, 75.50.Bb, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 81.40.Rs

Structural, Morphological, and Magnetic Properties of the Binary $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ Alloy Synthesized by Mechanical Alloying Processing

Ahmed Y. Khidhaeir¹, I. K. Jassim², and Raed H. AL-Saqa¹

¹*College Education of Pure Science,
Department of Physics,
Tikrit University,
Tikrit, Iraq*

²*College of Medical Techniques,
AL-Kitab University,
AL-Kitab, Iraq*

Nanocrystalline of $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ powders are prepared by mechanical alloying using ball milling technique (BMT) under several milling times (of 0, 1, 3, 5 hrs). Structural diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), element dispersive spectroscopy (EDS), and the vibrating sample magnetometry (VSM) are used for investigation of the structural changes, magnetic and morphological properties during the milling times. XRD analysis suggests the face-centred cubic (f.c.c.) phase formed successfully after initial milling time. The particle sizes are decreased significantly with the milling time. The SEM results show that particles of all practical sizes are approximately of spherical shapes with uniform sizes. The EDS results show no strange elements in the milling media. The magnetic properties appear to be sensitive to milling times. The saturation magnetization (M_s) is found to increase with increasing milling time, but the coercivity (H_c) is found to decrease, so that the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ -nanoalloy powder exhibits a soft ferromagnetic character.

Нанокристалічні порошки $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ було одержано шляхом механічного стоплення за допомогою техніки кульового млину за кілька часів розмелювання (0, 1, 3, 5 годин). Використано рентгенівську дифрактометрію (XRD), сканувальну електронну мікроскопію (SEM), елементну дисперсійну спектроскопію (EDS) та вібраційну магнетометрію (VSM) для ретельного дослідження структурних змін, морфологічних і магнетних властивостей під час розмелювання. XRD-аналіза показала, що гранецентрована кубічна (ГЦК) фаза успішно утворилася після початкового часу розмелювання. Розмір частинок значно зменшувався з часом розмелювання. Результати SEM показали, що частинки усіх практичних розмірів є приблизно сферичної форми з однаковими розмірами. Ре-

зультати EDS не показали дивних елементів у розмелювальному середовищі. Магнетні властивості виявилися чутливими до часу розмелювання. Було виявлено, що намагнетованість насити (M_s) збільшується зі збільшенням часу розмелювання, але коерцитивність (H_c) зменшується, так що порошок наностопу $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ демонструє м'який феромагнетний характер.

Key words: $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy, nanostructures, saturation magnetization, coercivity.

Ключові слова: наностоп $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, наноструктури, намагнетованість насити, коерцитивність.

(Received 25 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanoalloys present an intriguing theoretical problem, in fact, the presence of two distinct atom types increases the complexity of bimetallic nanoalloys, opening the door to the possibility of isomers based on the permutation of unlike atoms as well as regular geometrical isomers (with different skeletal structures), (A_mB_n) alloy cluster structures with a fixed number of atoms ($N = m + n$) and composition (m/n ratio) are referred to as 'homotopic' because they have the same geometrical arrangement of atoms but differ in the arrangement of A- and B-type atoms [1].

Because of their many uses in magnetic separation, microwave absorbers, magnetic fluids, magnetic sensors, and magnetic recording systems, magnetic nanomaterial are a subject of growing research [2, 3].

There is a wide range of literature studies of magnetic transition elements and alloys such as nickel (Ni), cobalt (Co), iron (Fe), or composites [4, 5]. These nanomaterials have become the subject of large-scale research due to their high saturation magnetization (M_s), relatively low coercive field (H_c), and fairly large Curie temperature (T_c) [6].

Several specific techniques and development approaches have been adopted to synthesize nanostructured Fe–Ni, Ni–Co, and Fe–Ni–Cr alloys [7].

One of the most widely used methods for preparation is mechanical alloying (MA), as well as the powder technique (PT) method [8]. During the MA process, the powder particles are subjected to severe mechanical deformation, leading to their gradual refinement at the nanoscale [9]. Therefore, we investigate the structural, magnetic, and morphological powder properties of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy prepared by the mechanical alloying process after 0, 1, 3, and 5 hrs

milling times.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Commercial Fe and Co powders with particle sizes of 40 μm were milled using a planetary ball miller. Pluck initial elemental iron and nickel of highly 99.93% purity have been used as starting materials with particle sizes around 40 μm for both elements, and they were mixed at the desired composition of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ alloy.

The milling practical was conducted using 40 hardened balls with a diameter of 10 mm at room temperature. The weight ratio of the ball to powder was set at 40:1 grams. We employed the variable milling times of 0, 1, 3, and 5 hours. 135 rpm was the rotation speed. Energy dispersive spectrometry (EDS) equipped scanning electron microscopy (SEM) with Model Philips (XL30) was used to assess morphology and conduct elemental analysis. The powdered powders' precisely defined structure and phase changes were observed. The magnetization properties are derived from the hysteresis loops by using a vibrating sample magnetometry (VSM) device. Finally, the structure was characterized by x-ray diffraction (XRD) using a Philips (PW 1820) diffractometer equipped with a CuK_α radiation source (wave length = 1542 $\text{\AA}$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD patterns of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy with varying milling times (0, 3, and 5 hrs). As revealed from XRD pat-

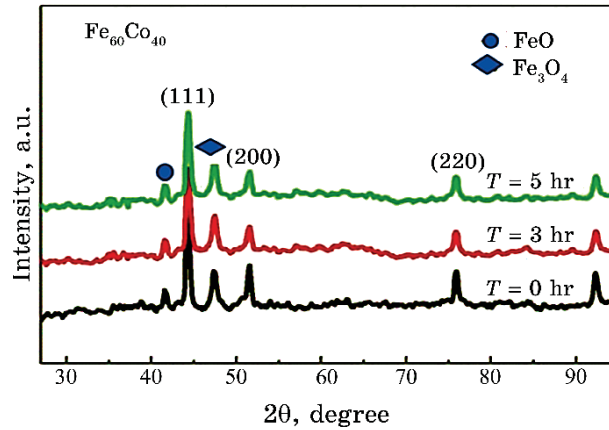


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ alloy with various milling times (0, 3, 5 hours).

terns, the peaks at 44.32° , 51.80° , and 76.20° correspond to the crystal planes of (111), (200), and (220), respectively, of face-centred cubic (f.c.c.) lattice, which are in closer agreement with the reported articles [10, 11]. In addition, the diffraction peaks of 41.5° and 47.5° may represent FeO and Fe_3O_4 , respectively [12]. This may be due to the exposure of heat through the mechanical alloying that generated the oxide layers [11]. No diffraction peaks related to the h.c.p. phase are detected for cobalt (Co) at milling times. The other result shows that, by using the Scherrer equation for the calculation of particle size, we found all values to be close to 19.30 nm for all samples at various milling times [12].

These results mean that the size of the nanocrystalline $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ is nondependent on the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ -nanoalloy composition through the milling time [13].

The magnetic properties results of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy were measured using VSM at room temperature (RT) to determine the values of saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c), as shown in Fig. 2. It shows the M - H curves at various milling times of 1, 3, and 5 hrs measured in an external magnetic field, ranging from -10 to 10 kOe. The results show that the saturation magnetization (M_s) increases with the increase in milling time, but the coercivity (H_c) decreases with the increase in milling time. Their maximum (M_s) and minimum (H_c) were found to be close to 104.88 emu/gm and 56.95 Oe for the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy, respectively (Fig. 3). The present results show a clearer agreement than those reported in the literature [13, 14].

Finally, the results obtained from the magnetic properties of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy can indicate that the sample has soft magnetic behaviour and can be used for various practical applications [15].

The SEM-images' results for the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy are presented in Fig. 4, *a-d* for 1, 3, and 5 hours milling times. It shows clearly in Fig. 4, *a*, after 1 hour of milling, the particles were no longer uniform and began to combine. After 3 hours of milling, a changeable structure was observed, indicating that the two elements are probably alloyed completely and formed [16]. All particle sizes in Fig. 4, *b, c* are approximately spherical in shape and uniform in size. The composite ($\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$) particles are formed completely (Fig. 4, *b, c*) with a spherical shape morphology and aggregated themselves into a cluster of particles. The agglomeration is probably due to the high cold-welding rate that occurs during the milling process [17].

Latterly, as seen in Fig. 5, elemental mapping by (EDS) coupled to the (SEM) displays the spectroscopy of Fe and Co distribution for the sample areas, which were chosen at the 5-h milling period. It is made abundantly evident that iron and cobalt are still easily distin-

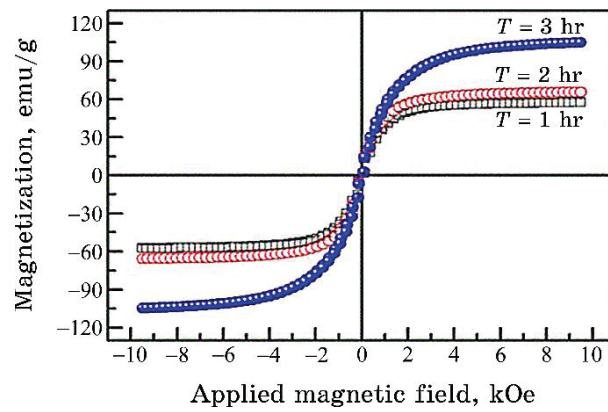


Fig. 2. The magnetic properties at various milling times (1, 2, 3 hours).

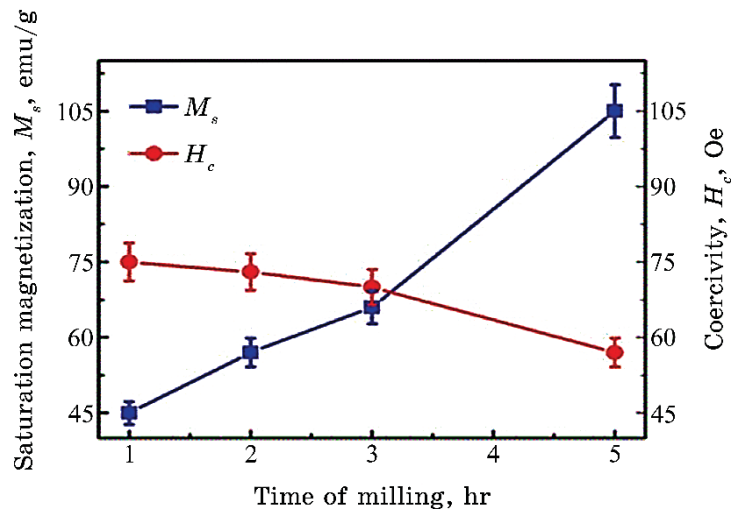


Fig. 3. The magnetic properties of $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy at various milling times.

guished from one another. This means that Fe and Co are a completely alloying processed. These EDS results actually match and are consistent with the XRD study. They both observed that there was no elemental contamination.

4. CONCLUSION

XRD, SEM, EDS, and VSM experiments were used to examine the impact of mechanical alloying on the structural, morphological, and

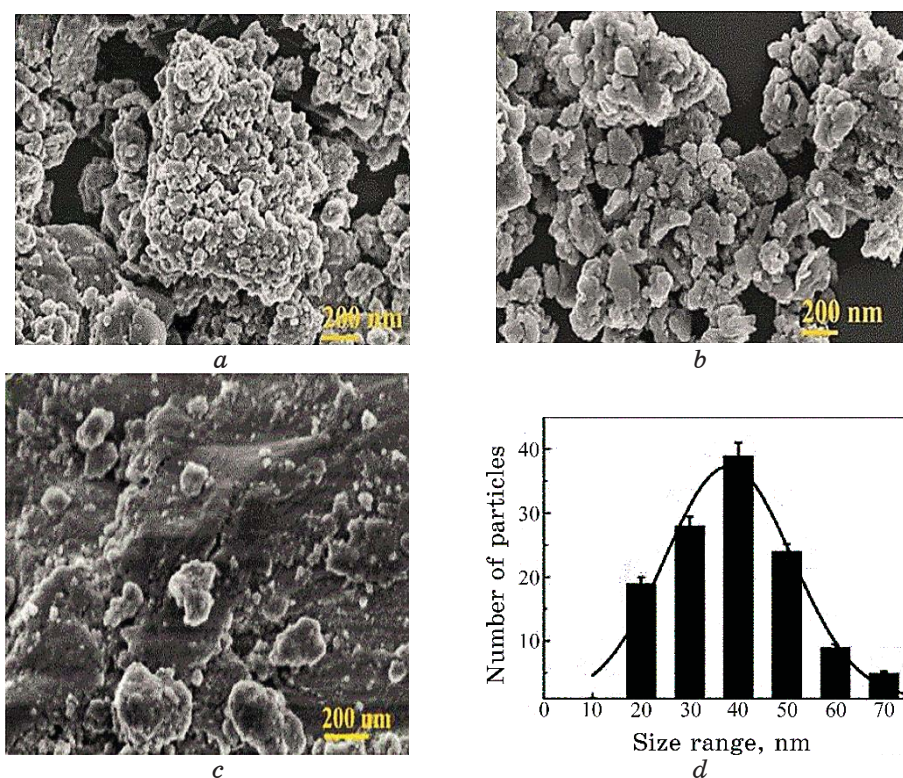


Fig. 4. SEM images for $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy at various milling times: *a*—1 hr, *b*—3 hr, *c*—5 hr; *d*—particle size distribution.

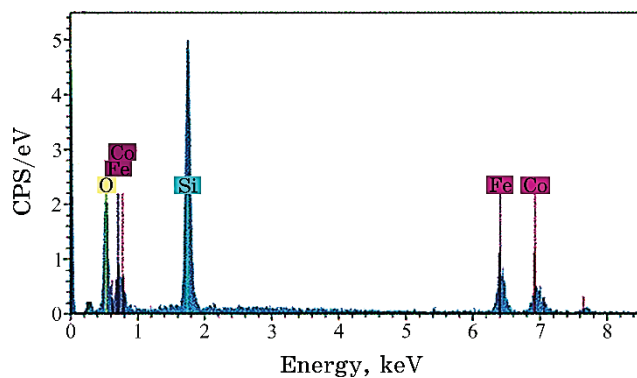


Fig. 5. EDS spectra for $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy at 5-hours milling time.

magnetic properties of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ nanoalloy, which was created from pure elemental Co and Fe powders.

XRD analysis indicates the formation of a main face-centred cubic (f.c.c.) structure of Fe–Co solid phase.

SEM micrographs reveal spherical-shaped particles and a homogeneous size distribution.

EDS results show no strange element during milling times.

The magnetic properties of the Fe₆₀Co₄₀ nanoalloy powder show that they are sensitive to milling times and exhibit soft ferromagnetic behaviour.

ACKNOWLEDGMENT

First and foremost, we would like to express our gratitude to the faculty and staff of the Universities of Tikrit (Iraq) and Al-Kitab (Iraq) for their significant contributions, insightful conversations, and ongoing support during our quest.

REFERENCES

1. R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, *Chemical Reviews*, **108**, No. 3: 845 (2008); doi:10.1021/cr040090g
2. Hosam M. Saleh and Amal I. Hassan, *Sustainability*, **15**, No. 14: 10891 (2023); <https://doi.org/10.3390/su151410891>
3. M. L. Silva, M. A. Morales, J. F. M. L. Mariano, J. A.H. Coaquira, and J. H. de Araújo, *Journal of Alloys and Compounds*, **963**, No. 10: 171285 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171285>
4. L. A. Frolova and T. Ye. Butyrina, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 0263 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.263>
5. O. M. Berdnikova, Yu. M. Tyurin, O. V. Kolisnichenko, O. S. Kushnarova, Ye. V. Polovetskiy, E. P. Titkov, and L. T. Yermeyeva, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 97 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.097>
6. L. Aymard, B. Dumont, and G. Viau, *Journal of Alloys and Compounds*, **242**, Nos. 1–2: 108 (1996); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02285-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02285-2)
7. I. K. Jassim, K.-U. Neumann, D. Visser, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck, *Physica B: Condensed Matter*, **180–181**, No. 1: 145 (1992); [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(92\)90688-O](https://doi.org/10.1016/0921-4526(92)90688-O)
8. A. Mukhtar, T. Mehmood, and K. M. Wu, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering (Online)*, **239**, No. 1: 5 (2017); doi:10.1088/1757-899X/239/1/012017
9. B. Neelima, N. V. Rama Rao, V. Rangadhara Chary, and S. Pandian, *Journal of Alloys and Compounds*, **661**, No. 72: 76 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.186>
10. Ahmed Y. Khidhaeir and Ismail K. Jassim, *International Journal of Scientific Research in Science and Technology (IJSRST)*, **10**, No. 5: 391 (2023); <https://doi.org/10.32628/IJSRST52310528>
11. H. Shokrollahi, *Materials & Design*, **30**, No. 9: 3374 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.03.035>

12. A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. Nieminen, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**: 2017 (1999); doi [10.1088/0953-8984/11/8/014](https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/8/014)
13. K. Ibrahim, S. Khalid, and K. Idrees, *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, No. 7: 908 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
14. E. Michael, D. McHenry, and E. Laughlin, *Physical Metallurgy*, **1881**: 2008 (2014); <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00019-8>
15. M. Mhadhbi and W. Polkowski, *Crystals*, **12**: 1280 (2022); <https://doi.org/10.3390/cryst12091280>
16. A. F. Al-Falahi and A. Hameed, *Al-Kitab Journal for Pure Sciences*, **3**, No. 1: 15 (2023); <https://doi.org/10.32441/kjps.03.01>
17. R. Raimundo, V. Silva, L. Ferreira, F. Loureiro, D. Fagg, D. Macedo, U. Gomes, M. Soares, R. Gomes, and M. Morales, *Magnetochemistry*, **9**, No. 8: 201 (2023); <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9080201>

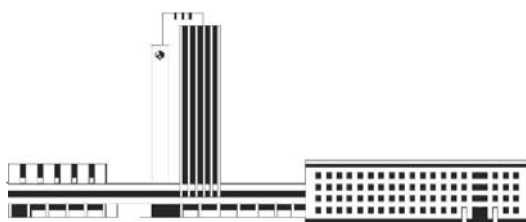
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 23
випуск 1
(2025)

Підписано до друку 01.05.2025. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 26,33. Обл.-вид. арк. 24,22.
Наклад 55 прим. Зам. № 1

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

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) повідомляє читачів про передплату (що починається з поточного кварталу випуску). Цей збірник входить за індексом 94919 до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату:

1) через ТОВ «ПресЦентр Київ» / LLC 'PresCentr Kyiv' / (01019 Київ, Україна, а/с 185; тел./факс: +380 44 5361180 / +380 44 5361175; e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) чи то через Internet:

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (prescentr.kiev.ua) (Product Code: 14724);

2) через передплатну агенцію «Меркурій» / Subscription agency 'Mercury' (49000 Дніпро, Слобожанський проспект, буд. 10, корп. 2, кв. 51; 03056 Київ, вул. Вадима Гетьмана, буд. 27, оф. 74; тел.: +380 93 3935740 / +380 44 2210557; e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com);
3) безпосереднім перерахуванням від 390 грн. за один примірник випуску до 1560 грн. за один том (4 випуски у рік):

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

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЄДРПОУ): 05417331

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

Свідоцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

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

ПІДСТАВА: передоплата 100%

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

Editorial Board of a Quarterly Collected Scientific Transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii' (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) advertises the subscription on an annual basis. Orders should be placed through one of the methods described below. Besides 1) the subscription *via* the LLC 'PresCentr Kyiv' / «ПресЦентр Київ» (with address: UA-01019 Kyiv, Ukraine, P.B. 185; tel./fax: +380 44 5361180 / +380 44 5361175; e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) or *via* Internet:

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (prescentr.kiev.ua) (Product Code: 14724),

as well as besides 2) the subscription *via* Subscription agency 'Mercury' / «Меркурій» (with juridical address: UA-49000 Dnipro, Slobozhansky Ave., Bldg. 10/2, apt. 51; postal address in Kyiv: UA-03056 Kyiv, Vadym Hetman Str., Bldg. 27, off. 74; tel.: +380 93 3935740 / +380 44 2210557, e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com),

3) the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our collected scientific transactions, the persons and institutions interested in this title should make the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

The periodical frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii' is 160 USD (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' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11th Bulvarno-Kudryavska 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.

Prepayment is 100%.

Address of the Editorial Board: 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 'NNN')

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

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

The Editorial Board of this journal hopes for effective co-operation with its present and future readers and requests to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2025

