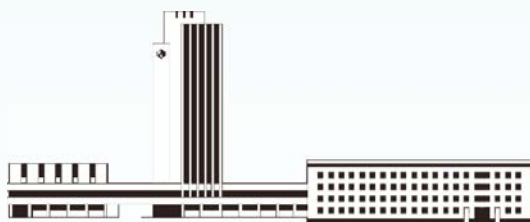


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 23, ВИПУСК 3, 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. Сузаків	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. Є. 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. Gorblyk	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

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2025

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 23, ВИПУСК 3



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2025

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 23, вип. 3. — Київ: РВВ ІМФ, 2025. — XX с. + 364 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. 3; 2025 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників	XI
	Інформація для авторів	XIII
	Видавнича етика	XVII
	Size Effects in ‘Symmetric’ Magnetically Ordered Three-Layer Films <i>O. I. MOKHONKO, Yu. M. SHABELNYK, Yu. O. KOLESNICHENKO, D. I. SALTYKOV, I. I. SLYUSARENKO, S. V. HAKHOVYCH, Yu. O. SHKURDODA, L. V. DEKHTYARUK, and A. M. CHORNOUS</i>	619
	Applications of EMI Shielding: A Review on the Role of MXenes and Their Composites <i>N. V. KRISHNA PRASAD</i>	633
	Модифікування одношарових вуглецевих нанотрубок наночастинками CdTe з використанням мікрохвильового опромінення <i>Н. А. КУРГАН, В. Л. КАРБІВСЬКИЙ, С. І. ШУЛИМА, В. О. МОСКАЛЮК, О. А. ПУЗЬКО</i>	653
	Fabrication of Cadmium Selenide (CdSe)–Porous Silicon (PSi) Solar Cell <i>N. H. MOHAMMAD, Abdulkhaliq Ayuob SULAIMAN, and Abdullah L. M. ALABDULLAH</i>	667
	A Review on Synthesis and Characterization of Some Copper-Oxide Properties and Potential Applications <i>Kenza ALMI, Maria Nor Elyakin BOUMEZRAG, and Said LAKEL</i>	677
	High Optical Transmittance of TiO ₂ Thin Films Prepared by Sol–Gel Coating Technique <i>Fouad Zuhair RAZZOQI, Mohammed S. RADHI, Hayder Abbas SALLAL, and Zainab AL-KHAFAJI</i>	719
	Features of Formation of Optically Transparent Nanostructured Spinel-Containing Glass-Ceramic Materials <i>O. V. SAVVOVA, O. H. TUR, M. M. HOZHA, O. V. BABICH,</i>	

<i>O. I. FESENKO, V. V. BIELOV, and Yu. O. SMYRNOVA</i>	733
Кобальт- і карбонатвмісні фосфати Кальцію: синтез і дослідження	
<i>Н. Ю. СТРУТИНСЬКА, О. М. БЕБКЕВИЧ, І. Д. ЖИЛЯК, М. С. СЛОБОДЯНИК</i>	749
Characteristics of the Pulse-Periodic Gas-Generating Source of Flows of Ultraviolet Radiation and Silver Sulphide Microstructures	
<i>O. K. SHUAIBOV, R. V. HRYTSAK, O. Yo. MINYA, A. O. MALININA, O. M. MALININ, M. O. MARHITYCH, O. V. ZUBAKA, and M. M. FELDII</i>	759
The Influence of Substrate and Buffer Layers on the Structure of GaN Thin Films During Radio-Frequency Sputtering	
<i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, M. V. PROTSAK, I. I. MEDVID, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. S. KUZ, A. I. TYSLYUK, R. V. PAVLIUS, and D. S. LEONOV</i>	779
Nanomodified Solutions Based on Composite Sulphoaluminate Binding Substances	
<i>H. M. HRYSHKO, Yu. L. SAVIN, D. O. SMOLIN, O. W. VATAZHYSYHN, and V. I. MOSPAN</i>	785
Вплив магнетного поля на утворення нанорозмірного вуглецю у матрицях з пірогенного діоксиду Силіцію	
<i>В. В. ГОНЧАРУК, В. М. ОГЕНКО, Л. В. ДУБРОВІНА</i>	795
Effect of Different Concentrations of Nanoparticles on the Optical Parameters of Biopolymer Blend	
<i>Shaimaa Mazhar MAHDI, Majeed Ali HABEEB, and Hoda Shaker MUSHI</i>	805
Effect of Ag Nanoparticles on the Dielectric Properties of PVA–PEG Polymer Blend	
<i>Majeed Ali HABEEB and Shaimaa Mazhar MAHDI</i>	813
Fabrication and Enhanced Dielectric Properties of PVA/NiO/Ti Nanostructures for Nanoelectronic Fields	
<i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammod ABDULLAH, and Aseel HADI</i>	823
Improvement of Dielectric Properties of PVA/MnO ₂ –SnO ₂ Nanostructures for Nanodielectric Applications	
<i>Majeed Ali HABEEB, Ali Hussein ABDEL-AMIR, and Dhay Ali SABUR</i>	831
Preparation and Exploring the Dielectric Properties of PVA/PbO ₂ /ZrO ₂ Nanocomposites for Electrical and Electronic Applications	
<i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammod ABDULLAH, and Aseel HADI</i>	841
Augmented Dielectric Properties of PVA/Si ₃ N ₄ /CoFe ₂ O ₄ Nanocomposites for Electronic Nanodevices	
<i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, and Aseel HADI</i>	851
Fabrication of PS–SiO ₂ –Si ₃ N ₄ Nanocomposites and Tailored Dielectric Features for Promising Optoelectronic Applications	
<i>Arshad Fadhil KADHIM, Ghaith AHMED,</i>	

<i>and Ahmed HASHIM</i>	859
Coordination Bonds as Information Systems of Polyvinyl Chloride–Nanodispersed Copper in an Ultrasonic Field <i>B. B. KOLUPAYEV, B. S. KOLUPAYEV, V. V. LEVCHUK, and I. S. VOITOVICH</i>	867
Si_3N_4 –TiN Wear-Resistant Composite Ceramics with a Surface Layer of 2D MoSSe Nanostructures <i>R. V. LYTUVYN, N. B. KONIH-ETTEL, I. A. POLIAKOV, I. V. KUD, O. M. MYSLYVCHENKO, V. G. KOLESNICHENKO, O. M. POSTRELKO, L. M. KULIKOV, M. Yu. BARABASH, and O. B. ZGALAT-LOZYNSKY</i>	879
Effect of Copper-Oxide-Nanoparticles’-Modified Paints to Properties of Cement-Based Mortar Exposed to Seawaters <i>Andrie HARMADI, Soleh WAHYUDI, and Rizky Febrian SUTRISNO</i>	895
Effect of TiO_2 Nanomaterials on the Fatigue Properties of Composite Materials with Cracks <i>Ruqayyah H. GHANI and Mundher A. DOOKHI</i>	905
Thermal Engineering Calculation of Saggar for Graphite-Powder Processing with Nanoscale Coating of Carbonized Pitch as Li-Ion Battery Anode <i>Evgen STRATIVNOV, Oleksandr KHOVAVKO, Anzhela PIATOVA, Andrii NEBESNYI, Denys FILONENKO, Dmytro LEONOV, and Maksym BARABASH</i>	915
Поліфункціональні магнеточутливі наноструктури та матеріали: сучасний стан і перспективи досліджень <i>П. П. ГОРБИК, С. М. МАХНО, А. П. КУСЯК, Р. В. МАЗУРЕНКО, О. М. ЛІСОВА, С. Л. ПРОКОПЕНКО, І. В. ДУБРОВІН, С. П. ТУРАНСЬКА, А. Л. ПЕТРАНОВСЬКА, О. М. ЩЕГЛОВ</i>	927
Review on Recent Developments in Carbides’ Nanoparticles for Antibacterial Applications <i>Aseel HADI, Rawaa Samir KADHIM, and Farqad Saleem MURAD</i>	965
Вплив водорозчинних C_{60} -фуллеренів на параметри гладкого тетанічного скорочення <i>muscle gastrocnemius</i> щурів після нейрогенної атрофії <i>Д. М. НОЗДРЕНКО, М. С. АНГЕЛОВ, К. І. БОГУЦЬКА, І. В. ПАМПУХА, О. Р. ДМИТРОЦА, Т. Я. ШЕВЧУК, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ</i>	973

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 25.09.2025 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*

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 23, Issue 3 (2025)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	XII
	Information for Contributors	XV
	Publication Ethics	XVIII
	Size Effects in ‘Symmetric’ Magnetically Ordered Three-Layer Films <i>O. I. MOKHONKO, Yu. M. SHABELNYK, Yu. O. KOLESNICHENKO, D. I. SALTYKOV, I. I. SLYUSARENKO, S. V. HAKHOVYCH, Yu. O. SHKURDODA, L. V. DEKHTYARUK, and A. M. CHORNOUS</i>	619
	Applications of EMI Shielding: A Review on the Role of MXenes and Their Composites <i>N. V. KRISHNA PRASAD</i>	633
	Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes with CdTe Nanoparticles Using Microwave Irradiation <i>N. A. KURGAN, V. L. KARBIVS’KYY, S. I. SHULYMA, V. O. MOSKALIUK, and O. A. PUZ’KO</i>	653
	Fabrication of Cadmium Selenide (CdSe)–Porous Silicon (PSi) Solar Cell <i>N. H. MOHAMMAD, Abdulkhaliq Ayuob SULAIMAN, and Abdullah L. M. ALABDULLAH</i>	667
	A Review on Synthesis and Characterization of Some Copper-Oxide Properties and Potential Applications <i>Kenza ALMI, Maria Nor Elyakin BOUMEZRAG, and Said LAKEL</i>	677
	High Optical Transmittance of TiO ₂ Thin Films Prepared by Sol–Gel Coating Technique <i>Fouad Zuhair RAZZOQI, Mohammed S. RADHI, Hayder Abbas SALLAL, and Zainab AL-KHAFAJI</i>	719
	Features of Formation of Optically Transparent Nanostructured Spinel-Containing Glass-Ceramic Materials <i>O. V. SAVVOVA, O. H. TUR, M. M. HOZHA, O. V. BABICH,</i>	

<i>O. I. FESENKO, V. V. BIELOV, and Yu. O. SMYRNOVA</i> Cobalt- and Carbonate-Containing Calcium Phosphates: Synthesis and Investigation	733
<i>N. Yu. STRUTYNSKA, O. M. BEBKEVICH, I. D. ZHILYAK, and M. S. SLOBODYANIK</i> Characteristics of the Pulse-Periodic Gas-Generating Source of Flows of Ultraviolet Radiation and Silver Sulphide Microstructures	749
<i>O. K. SHUAIBOV, R. V. HRYTSAK, O. Yo. MINYA, A. O. MALININA, O. M. MALININ, M. O. MARHITYCH, O. V. ZUBAKA, and M. M. FELDII</i> The Influence of Substrate and Buffer Layers on the Structure of GaN Thin Films During Radio-Frequency Sputtering	759
<i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, M. V. PROTSAK, I. I. MEDVID, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. S. KUZ, A. I. TYSLYUK, R. V. PAVLIUS, and D. S. LEONOV</i> Nanomodified Solutions Based on Composite Sulphoaluminate Binding Substances	779
<i>H. M. HRYSHKO, Yu. L. SAVIN, D. O. SMOLIN, O. W. VATAZHYSHYN, and V. I. MOSPAN</i> The Influence of a Magnetic Field on the Formation of Nanosized Carbon in Matrices of Pyrogenic Silica	785
<i>V. V. GONCHARUK, V. M. OGENKO, and L. V. DUBROVINA</i> Effect of Different Concentrations of Nanoparticles on the Optical Parameters of Biopolymer Blend	795
<i>Shaimaa Mazhar MAHDI, Majeed Ali HABEEB, and Hoda Shaker MUSHI</i> Effect of Ag Nanoparticles on the Dielectric Properties of PVA-PEG Polymer Blend	805
<i>Majeed Ali HABEEB and Shaimaa Mazhar MAHDI</i> Fabrication and Enhanced Dielectric Properties of PVA/NiO/Ti Nanostructures for Nanoelectronic Fields	813
<i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammod ABDULLAH, and Aseel HADI</i> Improvement of Dielectric Properties of PVA/MnO ₂ -SnO ₂ Nanostructures for Nanodielectric Applications	823
<i>Majeed Ali HABEEB, Ali Hussein ABDEL-AMIR, and Dhay Ali SABUR</i> Preparation and Exploring the Dielectric Properties of PVA/PbO ₂ /ZrO ₂ Nanocomposites for Electrical and Electronic Applications	831
<i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, Batool MOHAMMED, Eman Hammod ABDULLAH, and Aseel HADI</i> Augmented Dielectric Properties of PVA/Si ₃ N ₄ /CoFe ₂ O ₄ Nanocomposites for Electronic Nanodevices	841
<i>Ahmed HASHIM, Hamed IBRAHIM, and Aseel HADI</i> Fabrication of PS-SiO ₂ -Si ₃ N ₄ Nanocomposites and Tailored Dielectric Features for Promising Optoelectronic Applications	851

<i>Arshad Fadhil KADHIM, Ghaith AHMED, and Ahmed HASHIM</i>	859
Coordination Bonds as Information Systems of Polyvinyl Chloride–Nanodispersed Copper in an Ultrasonic Field <i>B. B. KOLUPAYEV, B. S. KOLUPAYEV, V. V. LEVCHUK, and I. S. VOITOVICH</i>	867
Si ₃ N ₄ –TiN Wear-Resistant Composite Ceramics with a Surface Layer of 2D MoSSe Nanostructures <i>R. V. LYTVYN, N. B. KONIH-ETTEL, I. A. POLIAKOV, I. V. KUD, O. M. MYSLYVCHENKO, V. G. KOLESNICHENKO, O. M. POSTRELKO, L. M. KULIKOV, M. Yu. BARABASH, and O. B. ZGALAT-LOZYNSKY</i>	879
Effect of Copper-Oxide-Nanoparticles’-Modified Paints to Properties of Cement-Based Mortar Exposed to Seawaters <i>Andrie HARMAJI, Soleh WAHYUDI, and Rizky Febrian SUTRISNO</i>	895
Effect of TiO ₂ Nanomaterials on the Fatigue Properties of Composite Materials with Cracks <i>Ruqayyah H. GHANI and Mundher A. DOOKHI</i>	905
Thermal Engineering Calculation of Saggar for Graphite-Powder Processing with Nanoscale Coating of Carbonized Pitch as Li-Ion Battery Anode <i>Evgen STRATIVNOV, Oleksandr KHOVAVKO, Anzhela PIATOVA, Andrii NEBESNYI, Denys FILONENKO, Dmytro LEONOV, and Maksym BARABASH</i>	915
Polyfunctional Magnetosensitive Nanostructures and Materials: State-of-the-Art and Research Prospects <i>P. P. HORBYK, S. M. MAKHNO, A. P. KUSYAK, R. V. MAZURENKO, O. M. LISOVA, S. L. PROKOPENKO, I. V. DUBROVIN, S. P. TURANS’KA, A. L. PETRANOV’S’KA, and O. M. SHCHEHLOV</i>	927
Review on Recent Developments in Carbides’ Nanoparticles for Antibacterial Applications <i>Aseel HADI, Rawaa Samir KADHIM, and Farqad Saleem MURAD</i>	965
The Effect of Water-Soluble C ₆₀ Fullerenes on the Parameters of Smooth Tetanic Contraction of the Rats’ <i>gastrocnemius muscle</i> after Neurogenic Atrophy <i>D. M. NOZDRENKO, M. S. ANGELOV, K. I. BOGUTS’KA, I. V. PAMPUKHA, O. R. DMYTROTSA, T. Ya. SHEVCHUK, and Yu. I. PRYLUTS’KYY</i>	973

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

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editors—*D. S. Leonov, I. M. Zabolotnyy*

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

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: Media Identifier R30-03169

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

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

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

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

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

у гривнях:

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

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

Код призначення платежу: 25010100

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

ПІДСТАВА: передоплата 100%

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

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067
МФО 322313

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

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

ПІДСТАВА: передоплата 100%

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

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

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

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

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в 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^б)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

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

ПІДСТАВА: передоплата 100%

№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включаючи доставку поштою)	прим.	4	40 US\$	160 US\$
Сума до сплати					160 US\$

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

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

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

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

advertises the subscription on an annual basis for this year.

Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription *via* the Private limited company 'PresCentr Kyiv' / «ПресЦентр Київ» (with address: UA-01019 Kyiv, Ukraine, P.B. 185, tel./fax: +380 44 5361180 / 44 5361175, and e-mails: podpiskal@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», «Внески співавторів», «Цитована література»), сжатым, без длинных введений, отступлений, повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков, 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 строке 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 Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

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

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (**References**) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.slovnky.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 этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4241221, +380 44 4249042), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

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

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

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

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

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

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

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

Manuscript Preparation: Papers should be typed with double spacing and wide margins on camera-ready pages of 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(s), Acknowledgement(s) (if any), Authors' Contributions (obligatory, if there is more than one), 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-*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

- 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 Editor, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010. (Word's formula editor is undesirable for typing them!)

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)

Authors' contributions to the article: _____
(Please specify the contribution of each author, if there is more than one.)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

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

Обов'язки редакції

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

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

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

Етичні принципи в діяльності рецензентів

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

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимості.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізу досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви порівнюються до неетичного поведіння 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 поведіння 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.

PACSnumbers: 72.25.Mk, 73.40.Jn, 73.61.At, 75.47.De, 75.47.Np, 81.40.Rs, 85.70.Kh

Size Effects in ‘Symmetric’ Magnetically Ordered Three-Layer Films

O. I. Mokhonko¹, Yu. M. Shabelnyk², Yu. O. Kolesnichenko³,
D. I. Saltykov⁴, I. I. Slyusarenko¹, S. V. Hakhovych¹,
Yu. O. Shkurdoda², L. V. Dekhtyaruk¹, and A. M. Chornous²

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

²*Sumy State University,
116, Kharkivska Str.,
UA-40007 Sumy, Ukraine*

³*Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine,
47, Nauky Ave.,
UA-61103 Kharkiv, Ukraine*

⁴*A. S. Makarenko Sumy State Pedagogical University,
87, Romenska Str.,
UA-40002 Sumy, Ukraine*

Size effects in the magnetoresistive properties of the magnetically ordered ‘symmetric’ $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{S}$ sandwiches obtained by the layer-by-layer metal condensation with the subsequent heat treatment in the temperature range of $(3-5) \cdot 10^2$ K are studied experimentally and theoretically using the generalized Denny formulas [1, 2]. At small (large) thickness values of the covering magnetic layer in comparison with the total thickness of the interfaces, non-magnetic interlayer, and basic magnetic layer, the numerical value of the magnetoresistance ratio δ is negligible due to the shunting of the covering-layer resistance by the resistance of the basic magnetic layer, non-magnetic layer, and interfaces (resistance shunting of the basic layer, non-magnetic interlayer, and interfaces by the covering magnetic-layer resistance). In the absence of the shunting effect, *i.e.*, when the covering magnetic-layer thickness coincides with the thickness of the interfaces, interlayer, and basic magnetic layer, the value δ in a ‘symmetric’ three-layered film acquires its maximum value. In the case of an increase in the non-magnetic-layer thickness (interface thickness between the basic magnetic layer and the spacer), provided that the magnetic-layer thickness of the metal and the interfaces (magnetic-layer thickness of the metal, spacer, and interface between the overlapping magnetic layer and the interlayer) do not change, the magnetoresistance ratio decreases monotonically with an increase in the

spacer (interface) thickness due to an increase in the scattering probability of the majority charge carriers within their volumes that leads to a decrease in the interplay between the magnetic layers due to the spin-polarized charge carriers and, as a result, to a decrease in the magnetoresistance ratio in a ‘symmetric’ magnetically-ordered sandwich.

Розмірні ефекти в магнеторезистивних властивостях магнетовпорядкованих «симетричних» сандвічів $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}/\text{S}$, одержаних методом пошарової конденсації металу з подальшим термічним обробленням у діапазоні температур $(3-5) \cdot 10^2$ К, було досліджено експериментально та теоретично з використанням узагальнених формул Дьєні [1, 2]. За малих (великих) значень товщини покривного магнетного шару порівняно із загальною товщиною міжфазних поверхонь немагнетного прошарку та базового магнетного шару числове значення коефіцієнта магнетоопору δ є незначним через шунтування опору покривного шару опором базового магнетного шару, немагнетного шару та міжфазних поверхонь (шунтування опору базового шару, немагнетного прошарку та міжфазних поверхонь опором покривного магнетного шару). За відсутності ефекту шунтування, тобто коли товщина покривного магнетного шару збігається з товщиною інтерфейсів, проміжного шару й основного магнетного шару, значення δ у «симетричній» тришаровій плівці набуває свого максимального значення. У разі збільшення товщини немагнетного шару (товщини інтерфейсу між основним магнетним шаром і спейсером), за умови, що товщина магнетного шару металу та внутрішніх інтерфейсів (товщина магнетного шару металу, спейсера й інтерфейсу між перекривальним магнетним шаром і проміжним шаром) не змінюються, відношення магнетоопору монотонно зменшується зі збільшенням товщини спейсера (внутрішнього інтерфейсу) через збільшення ймовірності розсіяння основних носіїв заряду в їхніх об’ємах, що приводить до зменшення взаємочину між магнетними шарами за рахунок спін-поляризованих носіїв заряду й, як наслідок, до зменшення відношення магнетоопору в «симетричному» магнетовпорядкованому сандвічі.

Key words: magnetically ordered ‘symmetric’ sandwich, giant magnetoresistance effect, magnetoresistance ratio, generalized Denny formula, shunting effect, interfaces, basic and covering magnetic layers, interlayer.

Ключові слова: магнетовпорядкований «симетричний» сандвіч, ефект гігантського магнетоопору, коефіцієнт магнетоопору, узагальнена формула Дьєні, ефект шунтування, інтерфейси, базовий і покривний магнетні шари, проміжний шар.

(Received 13 December, 2024)

1. INTRODUCTION

The development of modern micro- and nanoelectronics requires the development and introduction of the new functional elements based on the magnetically inhomogeneous film materials. These materials also

include three-layered and multilayered nanocrystalline structures obtained using the latest technologies, namely, periodic systems consisting of the alternately applied layers of various materials, in particular, the ferromagnetic and non-magnetic metals [3–10]. The interest in the study of the three- and multilayered films is due to the fact that they exhibit effects, which cannot be realized in the homogeneous film conductors [11, 12]. Structures, where the spin-dependent scattering of charge carriers is observed in the volume of magnetic metal layers and at the interfaces of a multilayered conductor, due to their wide application, are of particular interest [4–12].

Despite a significant number of experimental and theoretical studies of the film materials with the spin-dependent scattering of electrons, a number of questions remain unsolved. Thus, there is a need to develop and test the simple theoretical models of size effects in the magnetoresistive properties in the magnetically inhomogeneous structures. The development of theoretical models can solve the problem of predicting the behaviour of magnetoresistance values in the multilayered magnetically ordered systems with changes in the thickness of the metal magnetic layer, non-magnetic interlayer, and interfaces. The solution of such problems is possible, only if a comprehensive approach to the study of the physical properties of film systems is used.

The goal of this work is to study experimentally and theoretically the size dependence of the giant magnetoresistance (GMR) in the 'symmetric' magnetically ordered three-layered films (sandwiches) based on a ferromagnetic $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ alloy and a non-magnetic copper interlayer using generalized Dieny formulas [1, 2].

2. METHODS AND TECHNIQUES OF EXPERIMENT

Multilayered film systems with a layer thickness of 1–50 nm were obtained in a vacuum chamber at a residual atmospheric gas pressure of 10^{-4} Pa. Alternating film condensation was carried out as a result of the metal evaporation from the independent sources. The starting materials for obtaining $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ layers were massive alloys of the corresponding composition.

The study results of the chemical composition of the original alloy and the obtained films show that they coincide within the measurement error that did not exceed 2%.

Film condensation was carried out at room temperature of the substrate with a speed $v = 0.5\text{--}1$ nm/s depending on the evaporation modes. Layer thickness was controlled during the film condensation by a quartz resonator with an accuracy of 10%. An industrial resonator of the PT-08 type was used for this. The ultrathin-layers' thickness was calculated by the condensation time at a known con-

densation rate. The effective thickness of such layers was determined with an error of 10–15%.

The measurements of longitudinal and transverse magnetoresistance, as well as the thermomagnetic film processing, were carried out in a device under the conditions of ultrahigh oil-free vacuum at a residual atmospheric gas pressure of 10^{-6} – 10^{-7} Pa in a magnetic field with induction up to $B = 0.2$ T.

2. RESULTS OF EXPERIMENTAL RESEARCH

The conducted experimental studies of the field dependence of the magnetoresistance in the magnetically ordered three-layered $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{S}$ films made it possible to establish the nature of the magnetoresistive effect (Fig. 1). As can be seen in Fig. 1, the field dependence of magnetoresistance for the samples with the magnetic layer thickness $d_m = 20$ –30 nm and the nonmagnetic Cu-interlayer thickness $d_n = 5$ –15 nm are isotropic in nature. As a result of this, the mechanism of asymmetric spin-dependent electron scattering in the volume of the magnetic metal layers is implement-

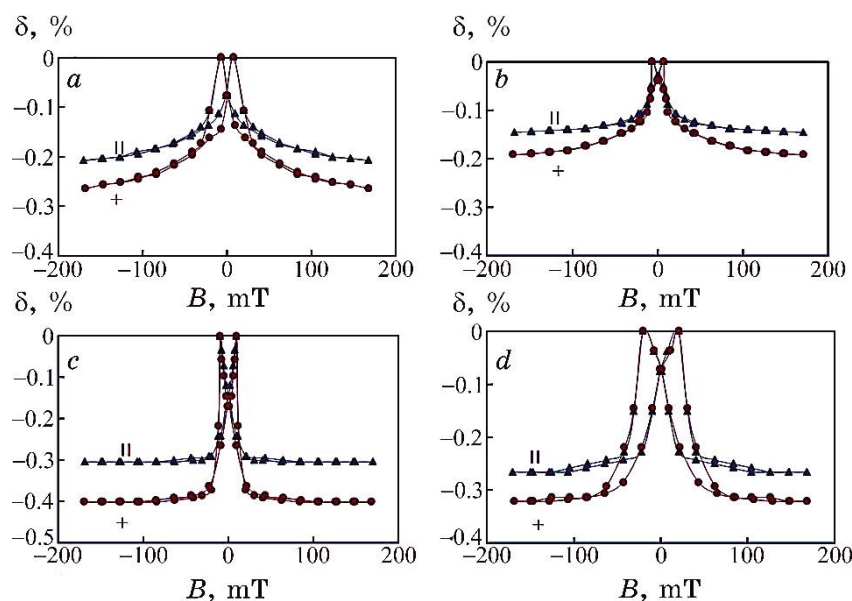


Fig. 1. Dependence of the longitudinal (||) and transverse (+) magnetoresistance ratio δ on the induction of the magnetic field B for a ‘symmetric’ three-layered structure $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{S}$ with $d_F = 20$ nm, $d_N = 6$ nm (a —as-deposited film; b — $T_{\text{ann}} = 400$ K; c — $T_{\text{ann}} = 550$ K; d — $T_{\text{ann}} = 700$ K). Measurement temperature is of 300 K.

ed (the giant magnetoresistance effect). In the investigated structures, a change in the magnetic configuration, *i.e.*, the transition from the antiferromagnetic interaction to the ferromagnetic interaction, occurs under the influence of a relatively weak external magnetic field. As a result of the change in the magnetic configuration, the sample resistance decreases, *i.e.*, the GMR effect is realized. It is also worth noting that the sample annealing at a temperature of 700 K does not lead to a change in the character of the isotropic field dependence of magnetoresistance, except for a change in the amplitude of the effect and an expansion of the magnetoresistive loops. The reason to preserve the isotropic nature of magnetoresistance is to preserve the individuality of individual layers even during the high-temperature annealing ($T_{ann} = 700$ K) that is especially important for the applied usage.

Figure 2 shows the dependence of the magnetoresistance ratio value (MRR) on the magnetic covering-layer thickness d_{m2} (the layer condenses on the non-magnetic interlayer) normalized to the basic magnetic-layer thickness $d_{m1} = \text{const}$ (the layer condenses on the substrate) in the three-layered 'symmetrical' $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{S}$ films. The specified dependence has a non-monotonic character, and the reasons for this behaviour are analysed in detail in the theoretical analysis of the corresponding size dependence (see subsection 3). At the same time, we note that, with the extremely small covering magnetic layer thickness (up to 5–10 nm), magnetic solid solutions are not formed and, accordingly, the magnetic covering layer is not formed. As a result, the giant magnetoresistance effect is not ob-

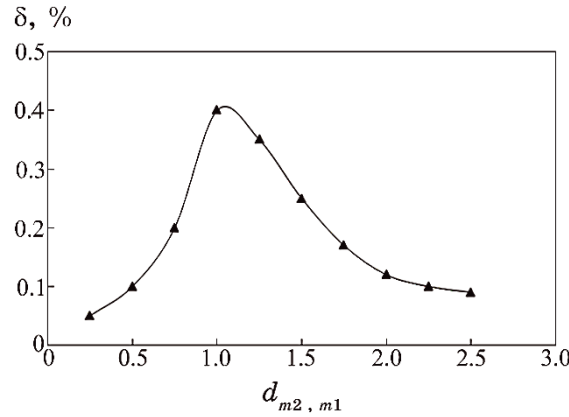


Fig. 2. Dependence of the magnetoresistance ratio δ (1) on the covering magnetic-layer thickness d_{m2} normalized to the thickness $d_{m1} = \text{const}$ of the basic-layer thickness $d_{m1} = \text{const}$ of a three-layered $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{S}$ film annealed at a temperature of 700 K. The basic magnetic-layer thickness is $d_{m1} = 20$ nm and the non-magnetic-interlayer thickness is $d_n = 6$ nm.

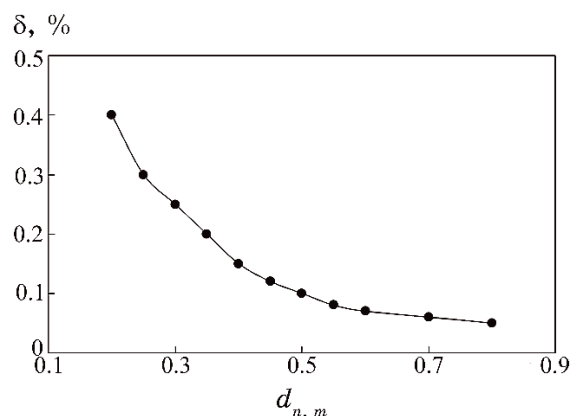


Fig. 3. Dependence of the magnetoresistance ratio δ on the non-magnetic-layer thickness normalized to the thickness $d_m = \text{const}$ of the magnetically ordered sandwich $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/S$ ($d_m = d_{m1} = d_{m2} = 20$ nm) annealed at a temperature of 700 K.

served in the ‘symmetrical’ sandwich.

Figure 3 shows the dependence of magnetoresistance ratio δ (1) on the copper-layer thickness normalized to the magnetic layer thickness $d_m = \text{const}$ of a three-layered $\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/\text{Cu}/\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}/S$ film ($d_m = d_{m1} = d_{m2} = 20$ nm) annealed at a temperature of 700 K. The maximum MRR value is observed at the minimum non-magnetic-layer thickness $d_n = 6$ nm, at which the sample remains structurally solid.

A further increase in the copper-layer thickness leads to a decrease in the MRR, caused by an increase in the probability of the spin-polarized charge carriers scattering in the interlayer volume. As a result, it leads to a decrease in the interaction between the magnetic layers and a disappearance of the GMR effect.

3. THEORETICAL ANALYSIS OF THE DIMENSIONAL DEPENDENCE OF MRR ON THE THICKNESS OF THE COVERING MAGNETIC LAYER

The effect of giant magnetoresistance [11, 12] in a magnetically ordered three-layer film is quantitatively described by the magnetoresistance ratio δ , which is determined by the change in the specific resistance $(\bar{\rho}_{ap}(0) - \bar{\rho}_p(B))$ of the sandwich as a result of its remagnetization by the external magnetic field by induction B , normalized to the resistance $\bar{\rho}_p(B)$:

$$\delta = (\bar{\rho}_{ap}(0) - \bar{\rho}_p(B)) / \bar{\rho}_p(B) = \bar{\rho}_{ap}(0) / \bar{\rho}_p(B) - 1. \quad (1)$$

Here, $\bar{\rho}_{ap}(0)$ is the specific resistivity of a conductor averaged over the sandwich thickness in the absence of an external magnetic field, *i.e.*, when the antiferromagnetic configuration is implemented in the sandwich (directions of the spontaneous magnetization vectors $\mathbf{M}$ in the magnetic-metal layers are antiparallel); $\bar{\rho}_p(B)$ is the specific resistivity of a sample averaged over the thickness of a magnetically ordered three-layered film in the presence of an external magnetic field, *i.e.*, when a ferromagnetic configuration is realized in the sandwich (directions of the spontaneous magnetization vectors $\mathbf{M}$ in the magnetic metal coincide).

It is experimentally and theoretically substantiated that the dimensional dependence of transport coefficients (conductivity, specific resistivity, magnetoresistance, *etc.*) on the metal layer thickness, both in the non-magnetic [13–15] and in the magnetic [16–19] multilayered structures, depends on the ratio between the thickness of the metal conductor layers. Thus, in particular, the nature of MRR δ behaviour depending on the change in thickness d_{m2} of the covering magnetic layer normalized to the thickness d_{m1} of the basic magnetic layer, *i.e.*, on $d_{m2,m1} = d_{m2}/d_{m1}$ ($d_{m1} = \text{const}$), depends on the inequality sign between thickness d_{m2} and total thickness $2d_i$ of the interfaces, thickness d_n of a non-magnetic layer, and thickness d_{m1} , *i.e.*, on $d_{m1} + d_n + 2d_i$.

In this case, if, for the lengths of free path electrons l_{ij}^s ($j = 1, 2$) in the transition regions between the spacer and the metal magnetic layers, the inequalities $l_{ij}^s \ll l_{mj}^s, l_n^s$ are fulfilled (l_{mj}^s, l_n^s — the lengths of free path spin-polarized electrons in the j magnetic layer and in the non-magnetic layer, respectively, $s = \pm (\uparrow\downarrow)$ — the spin indices, which determine the projection sign of the electron spin on the direction of the spontaneous magnetization vector $\mathbf{M}$ in the magnetic conductor layer) and $l_{ij}^s \cong (Dt_D)^{1/2}$ (D — diffusion coefficient, t_D — diffusion time) [20, 21], then, the separation boundaries of the metal layers can be modelled by the metal layers with a thickness d_i . Then, thickness d_{m2} of the covering magnetic layer is naturally normalized to the total thickness $d_{m1} + d_n + 2d_i$ and, accordingly, the approximating Dieny formula [1] can be written as follows:

$$\delta(d_{m2,m1}) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_{m2,m1}}{1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}}\right)}{1 + \frac{d_{m2,m1}}{1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}}}, \quad (2)$$

where $d_{n,m1} = d_n/d_{m1}$ and $d_{i,m1} = d_i/d_{m1}$ are thickness d_n of the non-magnetic layer and thickness d_i of the separation boundary between the magnetic layer and the spacer, respectively, normalized to thickness d_{m1} of the basic magnetic layer.

Let us investigate formula (2) for the boundary values of thickness d_{m2} of the magnetic layer. In the area of small values of thickness d_{m2} of the covering layer compared to the total thickness of the interfaces, spacer and basic magnetic layer, *i.e.*, when the inequality

$$d_{m2,m1} \ll 1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}, \quad (3)$$

holds, the magnetoresistance ratio δ increases linearly with an increase in thickness d_{m2} of the covering magnetic layer (Fig. 2):

$$\delta(d_{m2,m1}) \cong \frac{d_{m2,m1}}{1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}} \cong d_{m2,m1}(1 - d_{n,m1} - 2d_{i,m1}), \quad (4)$$

and the giant magnetoresistance effect, as follows from the asymptotic formula (4), is insignificant. This is due to the fact that, in the indicated thickness interval (3) of the covering magnetic layer, its resistance is shunted by the basic magnetic layer, interfaces, and non-magnetic interlayer. As thickness d_{m2} increases, the current value in the covering magnetic layer increases that leads to an increase in the MRR (Fig. 2). It also follows from expression (4) that, if the thickness of the covering and basic magnetic-metal layers is fixed (unchanged), the MRR value decreases linearly with the increasing thickness of the non-magnetic layer (interface thickness d_i) (for more details, see subsection 4 and 5).

In the case of fulfilment of the opposite inequality compared to expression (3),

$$d_{m2,m1} \gg 1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}, \quad (5)$$

the asymptotic formula for $\delta(d_{m2,m1})$:

$$\delta(d_{m2,m1}) \simeq \frac{1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}}{d_{m2,m1}} \cong \frac{d_{m1} + d_n + 2d_i}{d_{m2}}, \quad (6)$$

only if inequality $d_{m2,m1} > 1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}$, correctly describes the size dependence $\delta(d_{m2,m1})$, *i.e.*, the MRR decreases. This is due to the fact that, with an increase in thickness d_{m2} of the covering layer, the opposite situation is observed, namely, the resistance of the basic magnetic layer, non-magnetic layer, and interfaces are shunted by the resistance of the covering magnetic layer (Fig. 2). In fact, as experimentally established [4, 8, 23, 24], in the specified region of thickness of the covering magnetic layer, the magnetoresistance ratio δ decreases exponentially with the increasing value of d_{m2} . Such a discrepancy between the results of experimental studies and the corresponding theoretical calculations is due to the fact that, in the case of performing a ‘strong’ inequality (5), the covering mag-

netic-metal layer becomes thick, *i.e.*, the length of free path $l_{m_2}^s$ of the spin-polarized charge carriers becomes significantly less than thickness d_{m_2} of the covering magnetic layer ($l_{m_2}^s \ll d_{m_2}$). As a consequence, the covering and basic magnetic-metal layers become 'independent' in the sense that there will be no interaction between them through the spin-polarized charge carriers (electrons do not pass from one magnetic layer to another) and, as a result, the giant magnetoresistance effect will not be observed.

Considering the opposite behaviour of the MRR δ (increase in the area of small thickness d_{m_2} , decrease in the area of large values d_{m_2}) for the boundary values of d_{m_2} , it is advisable to investigate expression (2) for the presence of an extremum. In other words, we will find thickness d_{m_2} , at which the GMR effect will be either maximum or minimum. To do this, we differentiate expression (2) by d_{m_2,m_1} and equate the obtained result to zero. As a result, we get the transcendental equation:

$$e^{-\frac{d_{m_2,m_1}}{1+d_{n,m_1}+2d_{i,m_1}}} \left(2 + \frac{d_{m_2,m_1}}{1+d_{n,m_1}+2d_{i,m_1}} \right) - 1 = 0, \quad (7)$$

whose approximate solution is as follows:

$$d_{m_2,m_1}^{extr} \cong 1.146(1 + d_{n,m_1} + 2d_{i,m_1}). \quad (8)$$

If equality (8) is fulfilled, the MRR δ value acquires an extreme value, and according to the sign of the second derivative with respect to d_{m_2,m_1} from the MRR (2),

$$\frac{d^2\delta}{dd_{m_2,m_1}^2} = - \frac{e^{-\frac{d_{m_2,m_1}}{1+d_{n,m_1}+2d_{i,m_1}}} \left\{ \left(\frac{d_{m_2,m_1}}{1+d_{n,m_1}+2d_{i,m_1}} + 2 \right)^2 + 1 \right\} - 2}{\left(1 + \frac{d_{m_2,m_1}}{1+d_{n,m_1}+2d_{i,m_1}} \right)^3}, \quad (9)$$

at the extreme thickness (8),

$$\frac{d^2\delta}{dd_{m_2,m_1}^2}(d_{m_2,m_1}^{extr}) \cong -0.148, \quad (10)$$

we can confirm that the magnetoresistance ratio (2) reaches its maximum (amplitude) value.

Analysing expression (8), we see that, when equality $d_{m_1} = \text{const}$ is fulfilled, an increase in either the interlayer thickness, d_n , or the interface thickness, d_i , or both d_n and d_i values, leads to a shift of the magnetoresistance ratio maximum towards the larger values of

thickness d_{m2} of the covering magnetic-metal layer. At the same time, an increase in thickness d_{m1} of the basic magnetic layer, under the condition that the thicknesses d_i and d_n are constant, shifts the MRR maximum towards the smaller values d_{m2} .

4. THEORETICAL ANALYSIS OF MRR DEPENDENCE ON NON-MAGNETIC-LAYER THICKNESS

In the experimental study of the magnetoresistance ratio δ depending on the change in the non-magnetic-interlayer thickness d_n , in order to avoid the shunting effect, the magnetic layer thicknesses are usually chosen to be equal to each other ($d_{m1} = d_{m2} = d_m$). Therefore, it is natural to normalize the interlayer thickness d_n in the Dieny formula [1, 2] by twice the magnetic layer thickness and twice the interface thickness, *i.e.*, the MRR can be written in the following form:

$$\delta(d_{n,m}) = \frac{\exp\left(-\frac{d_{n,m}}{2(1+d_{i,m})}\right)}{1 + \frac{d_{n,m}}{2(1+d_{i,m})}}, \quad (11)$$

where $d_{n,m}$ is the non-magnetic-layer thickness d_n normalized to the magnetic-layer thickness d_m , and $d_{i,m}$ —the interface thickness d_i normalized to the thickness d_m .

In case of the inequality fulfilment as follows:

$$d_{n,m} \ll 2(1+d_{i,m}), \quad (12)$$

formula (11) can be presented approximately in the form

$$\delta(d_{n,m}) \cong 1 - \frac{d_{n,m}}{1+d_{i,m}}, \quad (13)$$

i.e., MRR $\delta(d_{n,m})$ decreases linearly with the increasing non-magnetic layer thickness (Fig. 3). This decrease is due to the fact that, with an increase in the non-magnetic-layer thickness, the probability of the spin-polarized charge-carriers' scattering in the volume of the non-magnetic layer increases. It leads to a decrease in the interaction between the magnetic-metal layers through the spin-polarized charge carriers and, as a result, to a decrease in the giant magnetoresistance value.

In the case of the opposite, in comparison with (12), inequality $d_{n,m} \gg 2(1+d_{i,m})$, *i.e.*, when the spacer is thick enough, the magnetic metal layers become independent in the sense that the spin-

polarized charge carriers do not pass from one magnetic layer to another through a non-magnetic interlayer. Therefore, in formula (11), the exponent will asymptotically go to zero, the MRR δ will also go to zero ($\delta \rightarrow 0$) and, accordingly, the giant magnetoresistance effect will be absent due to the lack of interaction between the magnetic layers due to the spin-polarized charge carriers.

5. THEORETICAL ANALYSIS OF MRR DEPENDENCE ON INTERFACE THICKNESS

In the case of an experimental study of the magnetoresistance-ratio (δ) dependence on the interface thickness, the following should be done. After obtaining a two-layered film comprising a basic magnetic layer (deposited on a substrate) and the non-magnetic interlayer, the obtained sample should be diffusion-annealed over a certain period of time. Subsequently, the spacer should be coated with a covering magnetic layer, and the resistance of the resulting sandwich should be measured in the antiparallel and parallel sample configurations.

By increasing the time of diffusion annealing, it is possible to obtain the separation boundaries of different thickness d_{i1} between the non-magnetic layer and the basic magnetic layer. This allows us to study the MRR dependence on the interface thickness d_{i1} , provided that the interface thickness d_{i2} between the overlaying magnetic layer and the interlayer does not change ($d_{i2} = \text{const}$).

Within the limits of this model, assuming that the magnetic metal layer thicknesses in the magnetically ordered sandwich coincide again, the MRR $\delta(d_{i1,i2})$ can be written in the following form:

$$\delta(d_{i1,i2}) = \frac{\exp\left\{-\frac{d_{i1,i2}}{1 + 2d_{m,i2} + d_{n,i2}}\right\}}{1 + \frac{d_{i1,i2}}{1 + 2d_{m,i2} + d_{n,i2}}}, \quad (14)$$

where $d_{i1,i2} = d_{i1}/d_{i2}$ is the interface thickness d_{i1} between the basic magnetic layer and the non-magnetic interlayer normalized to the thickness $d_{i2} = \text{const}$, $d_{m,i2} = d_m/d_{i2}$, and $d_{n,i2} = d_n/d_{i2}$, the magnetic-metal layer thickness d_m and the non-magnetic-interlayer thickness d_n are normalized to the interface d_{i2} thickness, respectively.

If the inequality

$$d_{i1,i2} \ll 1 + 2d_{m,i2} + d_{n,i2} \quad (15)$$

is met, formula (14) can be written approximately as follows:

$$\delta(d_{i1,i2}) \cong 1 - \frac{2d_{i1,i2}}{1 + 2d_{m,i2} + d_{n,i2}}, \quad (16)$$

i.e., the MRR decreases linearly with an increase in the interface thickness d_{i1} . This decrease is caused, as in the case of an increase in the layer thickness, by the fact that, with an increase in the interface thickness, the interaction between the magnetic-metal layers through the spin-polarized electrons decreases and, as a result, this leads to a decrease in the giant magnetoresistance value.

In the case of the opposite, in comparison with inequality (15), inequality $d_{i1,i2} \gg 1 + 2d_{m,i2} + d_{n,i2}$, *i.e.*, when the interface is thick enough, the magnetic-metal layers become independent. For this reason, in formula (14), the exponent will asymptotically go to zero. As a result, the MRR $\delta(d_{i1,i2})$ will also go to zero ($\delta \rightarrow 0$), and the GMR effect will be absent due to the lack of interaction between the magnetic layers due to the spin-polarized charge carriers.

6. CONCLUSIONS

Thus, it was established experimentally and theoretically that the effect the giant magnetoresistance effect in a magnetically ordered 'symmetrical' three-layered film in the region of small thickness d_{m2} of the covering magnetic layer, in comparison with the thickness of the basic magnetic layer, interlayer, and interfaces, *i.e.*, when inequality $d_{m2,m1} \ll d_{n,m1} + 2d_{i,m1}$ is fulfilled, is negligible due to the resistance shunting of the covering layer by the resistance of the basic layer, interfaces, and non-magnetic layer.

In the case of implementation of the opposite inequality $d_{m2,m1} \gg 1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1}$, *i.e.*, in the area of large thickness of the covering layer, the opposite effect is observed, namely the effect of resistance shunting of the basic layer, non-magnetic interlayer, and interfaces by the resistance of the covering magnetic layer and, accordingly, the value of the MRR will also be very small.

If equality $d_{m2,m1} \cong 1.146(1 + d_{n,m1} + 2d_{i,m1})$ is fulfilled, the MRR δ acquires a maximum value due to the absence of the shunting effect that shifts towards the larger values of thickness d_{m2} with an increase in thickness d_n of the interlayer and thickness d_i of the interfaces, provided that $d_{m1} = \text{const}$. In the case of an increase in thickness d_{m1} , under the condition of constant values d_i and d_n , the maximum MRR shifts towards the smaller values of thickness d_{m2} .

With an increase in the non-magnetic-interlayer thickness d_n (interface thickness d_n), provided that the thickness of the basic and magnetic-metal layers, the interface thickness d_i (layer thickness d_n and interface thickness d_{i2}) do not change, the magnetoresistance ratio monotonically decreases due to a decrease in the interaction

between the magnetic-metal layers due to the spin-polarized charge carriers.

Note that the above formulas can be used to substantiate the size dependence of the MRR on the metal-layer thickness in the magnetically ordered multilayer structures.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by the grant of the Ministry of Education and Science of Ukraine for 2022–2024 (No. 0122U000785), the WPI fellowships program for Ukrainian researchers (2023/2024), and funded by the IEEE Magnetics Society (STCU Project No. 9918).

REFERENCES

1. B. Dieny, P. Humbert, V. S. Speriosu, S. Metin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and H. Lefakis, *Phys. Rev. B*, **45**, No. 2: 806 (1992); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.806>
2. V. S. Speriosu, B. Dieny, P. Humbert, B. A. Gurney, and H. Lefakis, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 10: 5358 (1991); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5358>
3. I. Bakonyi and L. Péter, *Prog. Mater. Sci.*, **55**: 107 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.07.001>
4. O. I. Tovstolytkin, M. O. Borovyy, V. V. Kurylyuk, and Yu. A. Kunyts'kyy, *Fizychni Osnovy Spintroniky* (Vinnytsya: Nilan-LTD: 2014) (in Ukrainian).
5. Yu. O. Shkurdoda, A. M. Chornous, Yu. M. Shabelnyk, and V. B. Loboda, *J. Magn. Magn. Mater.*, **443**: 190 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.078>
6. Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Modern Phys.*, **76**, No. 2: 323 (2004); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>
7. V. H. Dorohan and F. V. Motsnyi, *Ukr. J. Phys.*, **49**, No. 12: 1174 (2004) (in Ukrainian).
8. E. Y. Tsymbal and D. G. Pettifor, Perspectives of giant magnetoresistance. *Solid State Physics* (Ed. by H. Ehrenreich and F. Spaepen) (San Diego, CA: Academic Press: 2001).
9. A. M. Pohorilyi, S. M. Riabchenko, and O. I. Tovstolytkin, *Ukr. Fiz. Zh. Ohtlady*, **6**, No. 1: 37 (2010) (in Ukrainian).
10. D. I. Saltykov, Yu. O. Shkurdoda, and I. Yu. Protsenko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **10**, No. 4: 04031 (2018); [https://dx.doi.org/10.21272/jnep.10\(4\).04031](https://dx.doi.org/10.21272/jnep.10(4).04031)
11. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B*, **39**, No. 7: 4828(R) (1989); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>
12. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**: 2472 (1988); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
13. A. Chornous, L. Dekhtyaruk, M. Marszalek, and I. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.*, **41**, No. 4: 388 (2006); <https://doi.org/10.1002/crat.200510592>

14. R. Dimmich and F. Warkusz, *Thin Solid Films*, **102**, No. 2: 103 (1983); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90130-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90130-X)
15. F. Khater, *Acta Physica Slovaca*, **33**, No. 1: 43 (1983); http://www.physics.sk/aps/pubs/1983/aps_1983_33_1_43.pdf
16. Yu. O. Shkurdoda, L. V. Dekhtyaruk, A. G. Basov, A. M. Chornous, Yu. M. Shabelnyk, A. P. Kharchenko, and T. M. Shabelnyk, *J. Magn. Magn. Mater.*, **477**: 88 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.040>
17. Yu. O. Shkurdoda, L. V. Dekhtyaruk, A. M. Chornous, A. G. Basov, and A. P. Kharchenko, *Proc. Int. Conf. Nanomater.: Appl. Prop. (Sept. 14–19, 2016, Lviv)* (Sumy: 2016), vol. 5, No. 2, p. 02MFPM03; <https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757282>
18. L. V. Dekhtyaruk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 2: 219 (2008) (in Ukrainian).
19. Yu. O. Shkurdoda, L. V. Dekhtyaruk, A. G. Basov, A. P. Kharchenko, A. M. Chornous, and Yu. M. Shabelnyk, *Eur. Phys. J. B*, **91**: 300 (2018); <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90315-2>
20. L. V. Dekhtyaruk and Yu. A. Kolesnichenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **75**, No. 5: 21 (1993) (in Russian).
21. L. V. Dekhtyaruk, I. M. Pazukha, S. I. Protsenko, and I. V. Cheshko, *Phys. Solid State*, **48**, No. 10: 1831 (2006); <https://doi.org/10.1134/S1063783406100015>
22. Yu. M. Shabelnyk, I. O. Shpetny, A. P. Kharchenko, L. V. Dekhtyaruk, A. M. Chornous, D. I. Saltykov, Yu. O. Shkurdoda, V. I. Virchenko, and V. I. Virchenko, *Proc. Int. Conf. Nanomater.: Appl. Prop. (Sept. 5–11, 2021, Odesa)* (Sumy: 2021), p. NMM07; <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568401>
23. *Magnetoelectronics* (Ed. by M. Johnson) (Elsevier–Academic Press: 2004).
24. S. S. P. Parkin, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**: 357 (1995); <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.25.080195.002041>

PACS numbers: 28.41.Qb, 61.82.Rx, 78.40.Ha, 78.67.Sc, 81.05.Je, 87.50.-a, 87.85.jf

Applications of EMI Shielding: A Review on the Role of MXenes and Their Composites

N. V. Krishna Prasad

*Department of Physics (GSS),
GITAM Deemed to be University,
562163 Bangalore, India*

MXenes are emerging materials that find significant applications in EMI shielding. Ferrites, carbon, cotton fabrics, and polymer composites of MXenes are said to improve EMI shielding. These composites are flexible with low weight exhibiting high conductivity and large surface area. The shielding effectiveness depends on parameters like reflection and absorption. Hence, the shielding efficiency may be enhanced by tailoring the MXenes' composite to suitable absorption and multiple reflections. MXenes are two-dimensional materials, which are rapidly expanding in view of their high conductivity, thermal stability, water dispersibility, and easy-process ability. Their effective EMI shielding makes them more significant in electromagnetic applications. This review aims to discuss the shielding effectiveness (SE) obtained by MXenes and their composites. The shielding parameters related to total attenuation (SE_T), attenuation due to absorption (SE_A), attenuation due to reflection (SE_R), and attenuation due to multiple reflections (SE_M) of an electromagnetic wave are discussed. These values determine shielding effectiveness of a given material. If the value of $SE_T \geq 30$ dB, it signifies best efficiency; if $SE_T < 10$ dB, no shielding exists, while, if SE_T is between 10 dB and 30 dB, it denotes minimum effective range of shielding.

Максини є новітніми матеріалами, які знаходять значне застосування у захисті від електромагнетних завад (ЕМЗ). Вважається, що ферити, вуглець, бавовняні тканини та полімерні композити на основі максинів поліпшують захист від ЕМЗ. Ці композити є гнучкими, легкими та мають високу електропровідність і велику площу поверхні. Ефективність захисту залежить від таких параметрів, як відбивання та вбирання. Тому ефективність захисту може бути підвищена шляхом оптимізації композиту максинів для відповідного вбирання та багаторазового відбивання. Максини є двовимірними матеріалами, які швидко набирають популярності завдяки високій провідності, термічній стабільності, здатності диспергуватися у воді та легкості оброблення. Їхній ефе-

ктивний захист від ЕМЗ робить їх більш значущими у електромагнетних застосуваннях. Цей огляд має на меті обговорити ефективність екранування (SE), одержану за допомогою максінів та їхніх композитів. Розглядаються параметри екранування, пов'язані із сукупним загасанням (SE_T), загасанням через вбирання (SE_A), загасанням через відбивання (SE_R) та загасанням через багаторазове відбивання (SE_M) електромагнетної хвилі. Ці значення визначають ефективність екранування конкретного матеріалу. Якщо значення $SE_T \geq 30$ дБ, це означає найвищу ефективність; якщо $SE_T < 10$ дБ, екранування відсутнє, а якщо SE_T знаходиться між 10 дБ і 30 дБ, це означає мінімально ефективний рівень екранування.

Key words: MXenes, MXenes' composites, EMI shielding, shielding effectiveness.

Ключові слова: максіни, композити максінів, екранування від електромагнетних завад, ефективність екранування.

(Received 5 March, 2024)

1. INTRODUCTION

High-frequency electromagnetic waves in the range of gigahertz harm commercial IT devices and defence devices due to interference with devices input signal [1]. This type of interference is called electromagnetic interference (EMI), which leads to EMI pollution. This phenomenon affects the efficiency and durability of the device. Besides this, human health will be affected by EMI pollution that includes cancer. It is inevitable to save humankind and electronic devices from this EMI pollution. Hence, shielding of electromagnetic interference using certain materials is of prime importance. Shielding materials may be classified into metals, which exhibit reflection, as well as absorption ferrites, which have absorption only [2, 3]. Shielding by reflection utilizes Faraday's cage principle and by absorption dealing with permeability [4, 5]. The main principle behind EMI shielding is to design an effective material (shield) that reflects incoming electromagnetic waves or to absorb energy in the form of heat. Figure 1 shows the mechanism of EMI shielding [6]. As shown in this figure, the incident electromagnetic waves are reflected by the shields' surface.

The extent of reflection depends on the electron density (availability of free electrons) and conductivity. It is reported that the EM waves will be reflected, if the shielding material is highly conductive with large number of charge carriers [7]. If a shield with reflection dominance is used, the effectiveness will be reduced due to creation of secondary waves. To overcome this drawback, shields

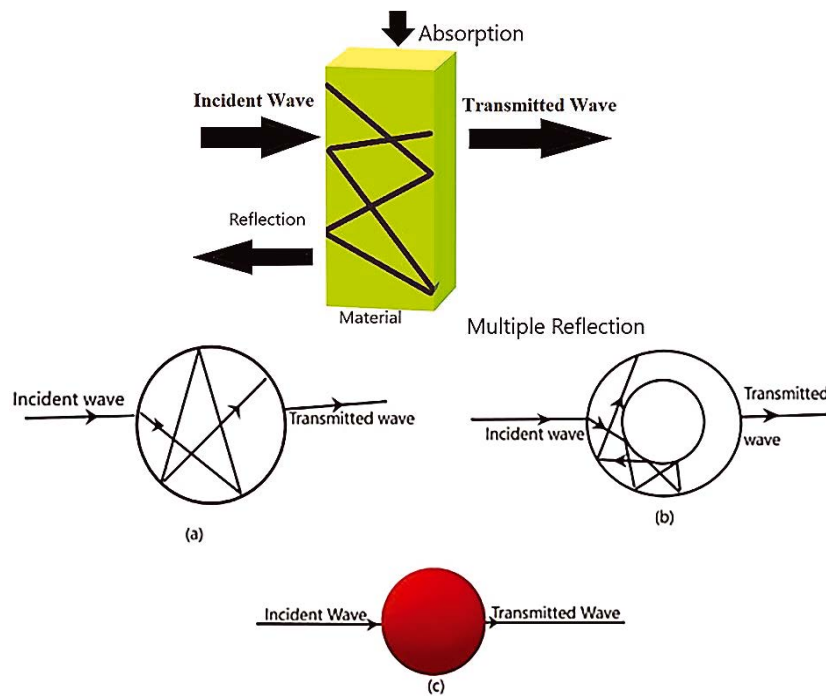


Fig. 1. EMI-shielding mechanism (a, b) [6].

with absorption dominance with varying dielectric and magnetic losses are preferred [8–10]. Graphene and MXenes prove to be potential materials for EMI shielding [11, 12]. It is reported that foaming materials (foamed polymers blended with carbon nanotubes (CNTs)) effectively enhance dispersion, which improves shielding efficiency [3]. Highly conductive MXenes lead the race due to limited usage of graphene/carbon-based materials [13, 14].

High metallic conductivity, mechanical flexibility, and customizable surface chemistry of MXenes made them rapidly growing [15–17]. The path travelled by electromagnetic waves in the shield and the energy dissipated prior to transmission depend on the structural design [18–20]. Apart from this, heat dissipation may affect stability and duration of the device [21]. This drawback can be minimised by using MXenes having layered structure and high temperature stability [22]. In addition, secondary reflections affect environment that can be overcome through green EMI shielding. In this context, development of green $M\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/hydroxyethyl cellulose composite film was of importance. This film exhibited good shielding performance confirming absorption-dominant EMI shielding [23]. Hence, absorption dominated MXenes' composites are pre-

ferred for EMI shielding over secondary reflections. Based on the above brief introduction, we provided a comprehensive analysis regarding the role of MXenes and their composites in EMI shielding with focus on high-frequency devices.

2. PARAMETERS OF EMI SHIELDING

EMI-shielding effectiveness (SE) is given by the ratio of transmitted power P_t and incident power P_i : $SE = 10\log P_t/P_i$. It is reported that the total EMI-shielding effectiveness (SET) is purely a function of SE_A (absorption loss), SE_R (reflection loss) and SE_M (multiple reflection loss) of electromagnetic waves, which propagate through the shielding material (Schelkunoffs theory). The total shielding effectiveness is given by $SE_T = SE_A + SE_R + SE_M$.

3. STRUCTURE OF MXenes

MXenes (pronounced as ‘max-eens’) are 2D nanomaterials discovered in 2011. They belong to ceramics class within the 2D materials. MXenes are made of bulk crystal MAX. Their structure consists of molecular sheets derived from titanium nitrides and titanium carbides making them exhibit high conductivity and volumetric capacitance inherently. MXenes are known for various applications in medicine, sensing, and energy storage, *etc.* MXenes can be easily structured by ordering millions of carbon, transition metals, and nitrogen with emphasis on stable arrangement. These ceramics produce 3D materials, when substituted with Ti_3AlC_2 powder in hydrofluoric acid through selective removal of aluminium. Two-dimensional Ti_3C_2 nanosheets (MXenes) can be derived through exfoliation. MXene is similar to graphene with different properties. MXene was first demonstrated in 2011 by transforming the three-dimensional Ti_3AlC_2 materials representing MAX phase into a 2D material [24]. Figure 2 displays the journey of MXenes during 2011–2021.

MXenes gained prominence with high conductivity and mechanical flexibility as compared to other materials. They can be moulded into nanoparticles, nanosheets of single layer and multilayers. MXenes easily form composites with other materials. The structure of MXenes enhances their mechanical flexibility and stretch ability making them feasible for EMI shielding.

MXenes are derived from MAX phases, whose formula is given by $M_{n+1}AX_n$, where ‘ n ’ = 1, ..., 4; ‘ M ’ represents early transition metal, ‘ A ’ represents A-group element, ‘ X ’ represents nitrogen or carbon.

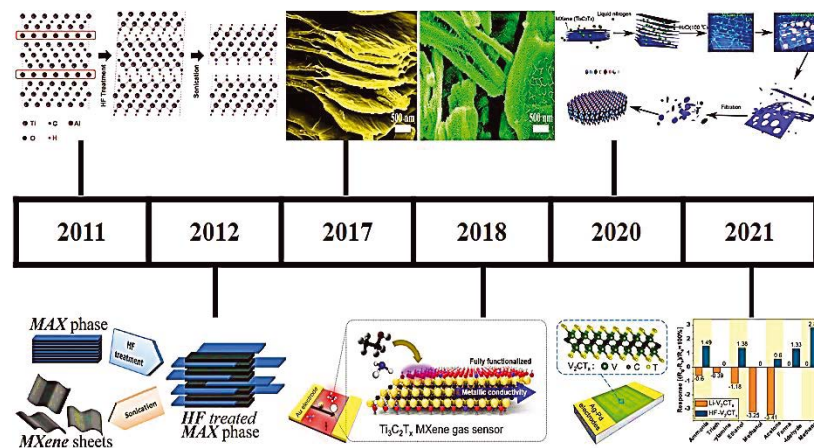


Fig. 2. Journey of MXenes from 2011 to 2021 [25].

They have edge-sharing structure with distorted XM_6 octahedral loaded by single planar layers of A -group element [26]. 3D MAX-phase structure is displayed in Fig. 3.

MXenes are derived from MAX phases through selective etching of A layers (Fig. 4). Different preparation methods for MXenes are reported in Ref. [28].

4. MXenes in EMI Shielding

High electrical conductivity is required for any material to be used as EMI shield. 2D MXenes can be processed to have large surface area and low density as compared to heavy metals, stretch ability (foldable devices), and easy-process ability [29]. Conductivity of two-dimensional MXenes ranges between 5 to 20 000 S/cm based on composition with least conductivity required being 1 S/cm [30]. MXene films possess high electrical conductivity with multilayered 2D MXene sheets. This structure helps them to absorb the incident electromagnetic wave as compared to conventional shielding materials. Various forms of MXene films are available and are capable of attenuating the energy with efficient shielding. MXene with a single layer having 2.3 nm thickness could prevent EM interference [31]. With suitable modification of MXenes' structure by adding pores or dielectric domains, reflections from multiple interfaces in the shield can be enhanced that reduces the strength of electromagnetic waves. In addition, electromagnetic-waves' absorption can be achieved by increasing polarization losses through chemical composition. Using the technique of capacitive loss, dipoles can be produced by negatively charged surface on applying electromagnetic

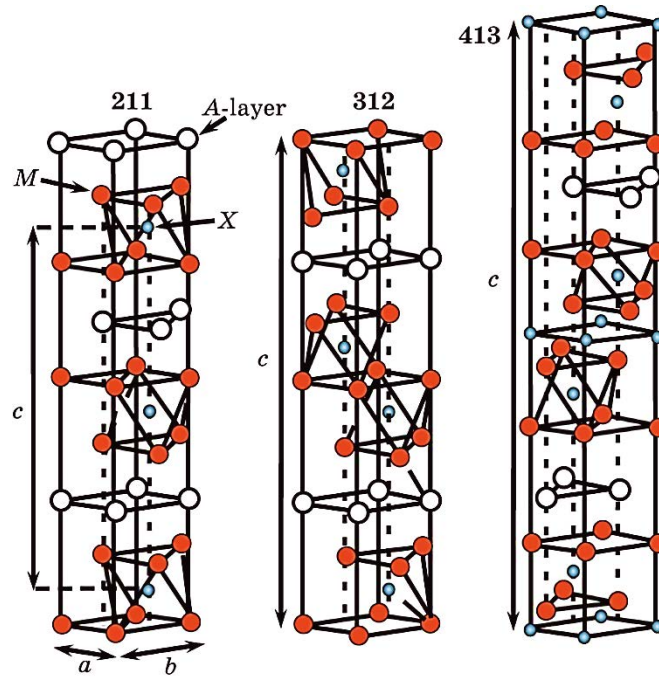


Fig. 3. Crystal structure of MAX phases [27].

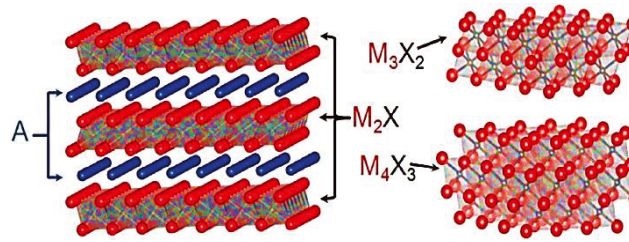


Fig. 4. Representation of MAX phase [6].

field to reduce its energy [32, 33]. This is due predominance of dipolar polarization gigahertz-frequency range. These characteristics signify MXenes as potential materials for EMI shielding in electronic devices.

The impact of heat treatment after etching on dielectric and wave absorption on MXene was reported. Fifty percent annealed MXenes exhibit a minimum reflection loss of -48.4 dB at 11.6 GHz with good absorbance and shielding. MXenes of unit thickness exhibited 76.1 dB, when untreated, and 67.3 dB, when annealed. Absorbing and total shielding effectiveness values were found to be 24.2 dB

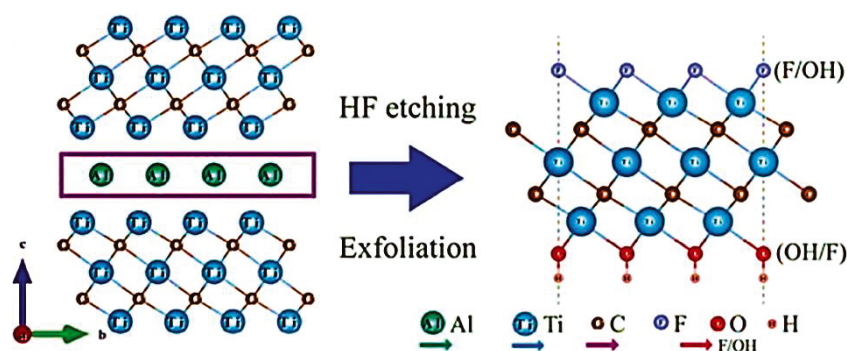


Fig. 5. MXenes with various functional groups [6].

and 32 dB [34]. MXene of 0.8 mm-thickness with sandwich structure demonstrated EMI-shielding effectiveness above 70 dB in X-band [35]. MXene with large area, smooth surface, and high electrical conductivity exhibited the mean and absolute shielding effectiveness equal to 55.7 dB and $48.800 \text{ dB}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$. These results indicate that EMI-shielding effectiveness of MXenes may be enhanced with different manufacturing techniques [36]. Hence, it can be inferred that MXenes can be considered EMI shields. As *per* the mentioned examples, large surface area, multilayered structure, and high electrical conductivity of MXenes significantly contribute to increase EMI shielding.

4.2. MXenes and Polymer Composites in EMI Shielding

Conductive polymer composites (CPCs) with conductive fillers are highly considered for EMI shielding. They are of lightweight, economical, resistive to corrosion and can be easily processed [37–40]. Even though these materials exhibit high electrical conductivity, increased impedance mismatch and dielectric loss act as major drawback [41, 42]. In addition, CPCs filled with fillers are thick and not adaptable to use and lose their mechanical strength. Hence, MXene and polymer composites, wherein the polymer acting as binder increases the mechanical strength, make them suitable for EMI-shielding materials [43]. This combination was first tested in 2018. An ultrathin MXene/cellulose nanofibres-composite paper with excellent mechanical property reported tensile strength of 135.4 MPa and strain near to 16.7% [44]. These materials can be used in robot joints, weapon equipment, and flexible electronics. Similarly, a composite of polyvinylidene fluoride, MXene and nickel was synthesized and reported with good EMI-shielding properties [45]. In addition, multilayered films of MXene, polydimethylsilox-

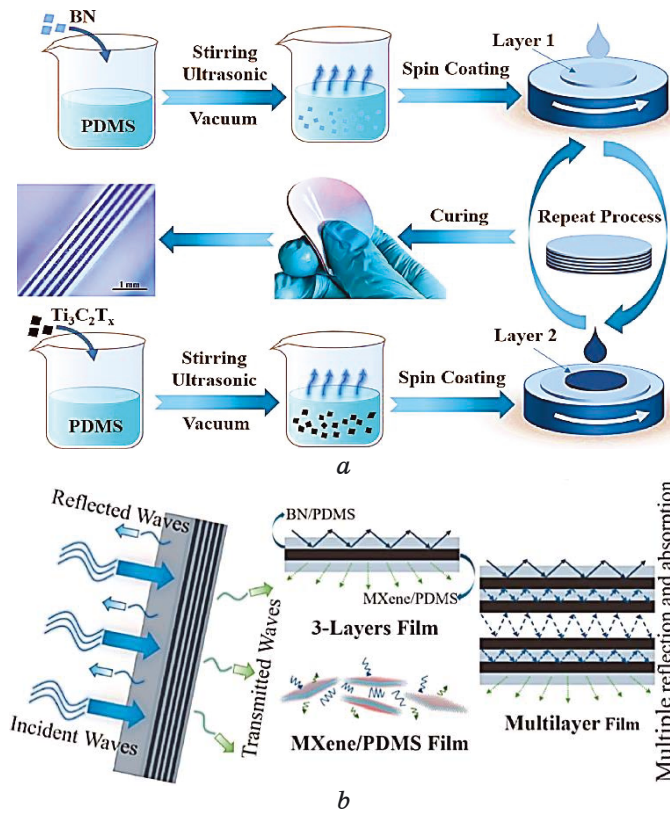


Fig. 6. Synthesis (*a*) and shielding (*b*) mechanism of MXene, PDMS and BN composites [6, 44].

ane (PDMS) and boron nitride were synthesized with spin-coating method.

Figure 6, *a* [46] shows the synthesis and Fig. 6, *b* shows the shielding mechanism of the prepared film. These films reported SE of 35.2 dB for an 11-layered material with thermal conductivity of 3.29 kV/mm at 10.9 GHz. In addition, SE_A was greater than SE_R .

Figure 6, *b* explains the mechanism behind this effect. As shown in this figure, electromagnetic waves, which are incident on BN/PDMS layer, are penetrated directly. The waves, which strike PDMS/MXene, are divided into two beams, in which one beam reflects back and the remaining part transmits through the interior layer. The existence of alternative multilayer enhances the quantity of reflection and scattering, which attenuates the waves continuously. Hence, it is inferred that SE depends on the number of MXene/PDMS layers. Considering this, fabrication of less-layered $Ti_3C_2T_x$ /epoxy composites using casting method, was reported [47].

In addition, SE was of 41 dB with 15% loading, when annealed. This was by 37% higher as compared to without annealing. This can be attributed to formation of large number of dipoles post annealing.

4.3. MXenes and Cotton Fibre Composites in EMI Shielding

Cotton and their composites are becoming prominent in view of their advantages over synthetic textiles [48–50]. Electronic equipment with conductive cotton fabrics has the ability of blocking electromagnetic radiation [51, 52]. However, the main drawback of cotton is its flammability, when used in electronic equipment. Hence, it is preferable to use materials, which are flame resistant for EMI shielding. In this context, EMI-shielding cotton textiles developed with aqueous impregnation and dip coating are of importance [53]. Three-layered combination of MXene, ammonium phosphate and polyacetimide could increase conductivity from unity to 670 S/m by increasing MXenes. This addition of MXene sheets to cotton fibre makes the fibre to act as a conducting body. In extension to this, a conductive network of cotton fabrics was reported [54].

As shown in Fig. 7, MXenes are modified by adhering fabric surfaces. These fabrics exhibit high conductivity, Joule heating capability at 150°C with 6 V supply and are reported to block EM interference. In addition, they can be used as strain sensors to track the activity of humans. In this sequence, waste fibres of cotton were

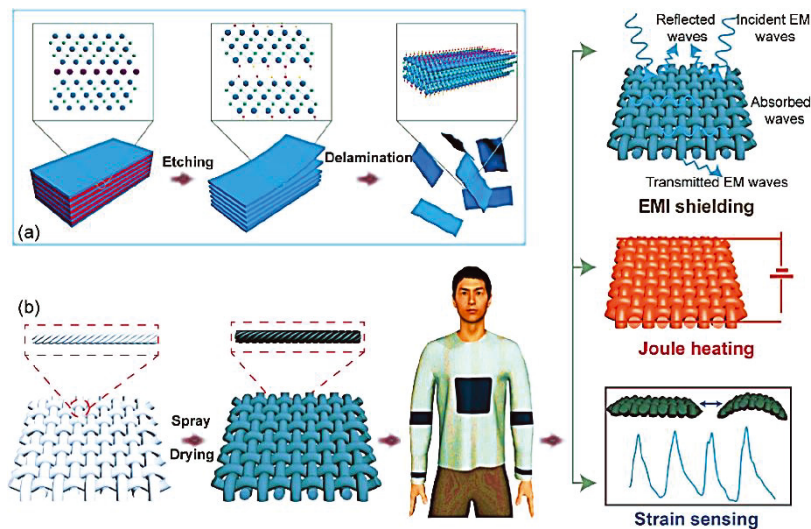


Fig. 7. Preparation of modified cotton fabrics and its applications [6, 52].

converted to aerogels by dissolving them in aqueous solution of NaOH/urea. These aerogels were combined with MXene nanosheets through dip coating to develop the woven carbon fibres/MXene composites [55].

These composites exhibit an effectiveness of 39-to-48 dB between 2 GHz and 18 GHz. As mentioned earlier to avoid flammable issues, a combination of MXene with inflammable aramid non-woven fabric was developed [56]. In this order, composites of MXene, polyaniline (PANI) and cotton fabric were developed that increased shielding effectiveness by 54 dB [57]. Similar developments include lightweight non-woven fabrics combined with MXenes, which were absorption dominant [58]. Based on the number of fabric layers, conductivity increased from 5.04 S/m to 13.45 S/m with optimum effectiveness of 25.26 dB at 12.4 GHz [59].

Even though cotton fabrics show increase in ohmic loss because of being porous and absorb incoming radiation; their poor heat resistance and low mechanical-strength challenge their EMI-shielding characteristics.

4.4. MXenes and Carbon-Derivatives' Composites in EMI Shielding

Carbon and its derivatives play an important role in EMI shielding [60–62]. 3D structure and other characteristics made these materials significant. However, porous nature and weak hydrogen bonding make these materials to have low mechanical strength [63]. To avoid this drawback, porous carbon composites using very thin aerogel of MXene and wood were designed [64]. This enhanced the required mechanical strength and SE_T was found to be of 69.4 dB. This could achieve a shielding effectiveness of 71.3 dB. In continuation, spin layered-composite films with MXene and CNTs were reported [65]. Similarly, a lightweight-layered fabric with MXene and PANI polymer was prepared and checked for shielding effectiveness and Joule heating. SE_A and SE_R are reported to increase with assembly cycles [66]. MXene and CNTs composite of 100- μ m thickness prepared with facile electron deposition demonstrated an effectiveness of 60.5 dB in X-band [67]. SE decreases to 50.4 dB, if the thickness was reduced to 15 μ m. The mechanism behind this high shielding is due to reflection of EM waves on reaching the high-conductive hybrid surface, as shown in Fig. 8.

2D composites of MXene and graphene nanoplatelets of 1.75-m thickness exhibited 64 dB electromagnetic absorbance between 60–80 GHz) [68]. MXenes being highly potential for EMI shielding and, as graphene, exhibit good electrical conductivity, low density, and corrosion resistant; their combination leads to excellent applications in EMI shielding.

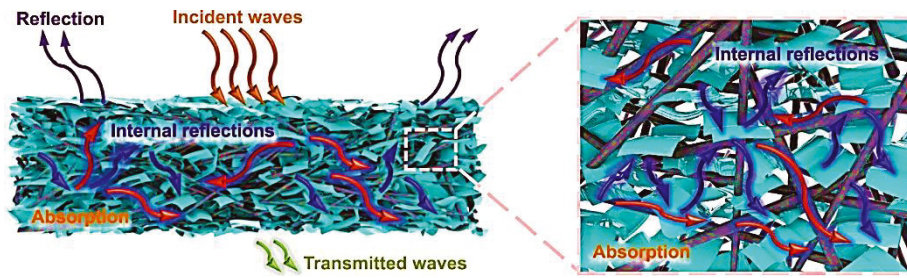


Fig. 8. EMI-shielding mechanism for MXene and CNTs composites [6, 65, 95].

4.5. MXenes and Ferrite Composites in EMI Shielding

Low magnetic losses in MXenes make them poor electromagnetic-wave absorbers. Hence, magnetic losses need to be enhanced [69–72]. This can be achieved with the help of magnetic nanoparticles [73]. Observations indicated that spinel ferrites possess superior magnetic properties and, if coupled with MXenes, yield good results [74–78]. MXene and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites prepared with co-precipitation method yielded saturation magnetization of 27.08 emu/g. MXene and Ni–Zn ferrite composites were reported to be effective shields [79]. Different composites of this combination with excellent absorption that could be used in 5G networks were reported [80–88]. MXene and $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) nanocomposites with reflection loss ($\text{RL}_{\min}$) of 66.2 dB at frequency of 15.2 GHz and 4.74 GHz bandwidth were reported. These composites simulate the properties of double-loss electromagnetic absorbing material with strong reflection loss [89]. This loss was attributed to impedance matching. The mechanism behind this was shown in Fig. 9. As

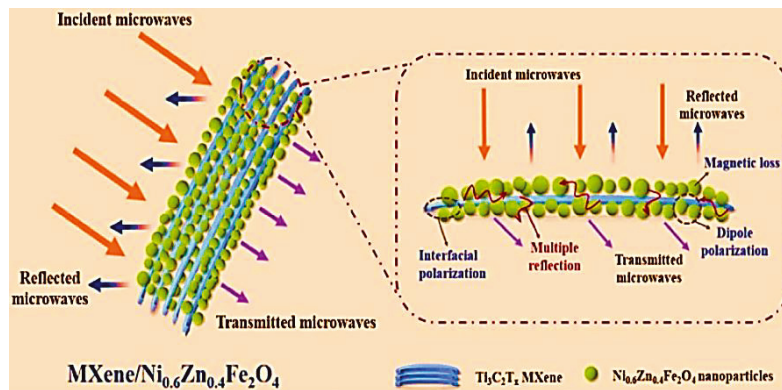


Fig. 9. EMI-shielding mechanism for MXene/NZFO composites [6].

shown in this figure, impedance matching favours reflection of incident waves. Various interfaces between MXene layers improve interfacial polarization contributing to dielectric relaxation. Numbers of dipoles are generated due to large number of MXene-surface termination groups leading to dipolar polarization and, finally, interaction between magnetic and dielectric losses that enhances electromagnetic-wave absorption. Hence, combination of MXenes with ferrite nanoparticles improves EMI shielding.

4.6. MXenes and MOF Composites in EMI Shielding

In view of the limitations exhibited by MXene over its own composites, a composite of MXene with metal-organic frameworks (MOFs) was considered. MOFs have metal-ion terminals connected with organic ligands. They benefit from high porosity and large specific surface area, which make them suitable for energy storage [90–92]. Co/ZnO/Ti₃C₂T_x MXene/MOFs composites were prepared. They reported improvement in morphology due to interaction of MOFs with MXene possessing excellent dielectric and magnetic losses [93]. Similarly, an intertwined one-dimensional heterostructure with MXene and cobalt-nickel MOFs was reported. Three-dimensional structures with CNTs with a matching thickness of 1.6 mm could exceed RL_{min} by 51.6 dB and 4.6 GHz for embedded array blocks (EAB) [94]. The mechanism behind these absorption properties was shown in Fig. 10. As shown in this figure, interaction between MXene, MOFs and CNTs lead to good attenuation and impedance matching promoting interface polarization improving microwave absorption. Porous structure of this combination enhances scattering and multiple reflections of incident EM waves.

5. CONCLUSIONS

EMI shielding has gained significance in protecting human beings and electronic devices from pollution due to electromagnetic radiation. Even though various materials are used for EMI shielding, MXenes gained prominence in recent times. High conductivity, good thermal stability, surface chemistry, and simple-process ability of these materials make them crucial in EMI-shielding applications. Since MXenes alone could not satisfy the criteria required by EMI shielding, combination of MXenes with other shielding materials was in the radar of researchers. Keeping this in mind, an attempt was made to review the reported publications, which analysed the role of MXenes and their composites in EMI shielding in a nutshell. It was observed that, among the cotton fabrics, fabrics made of

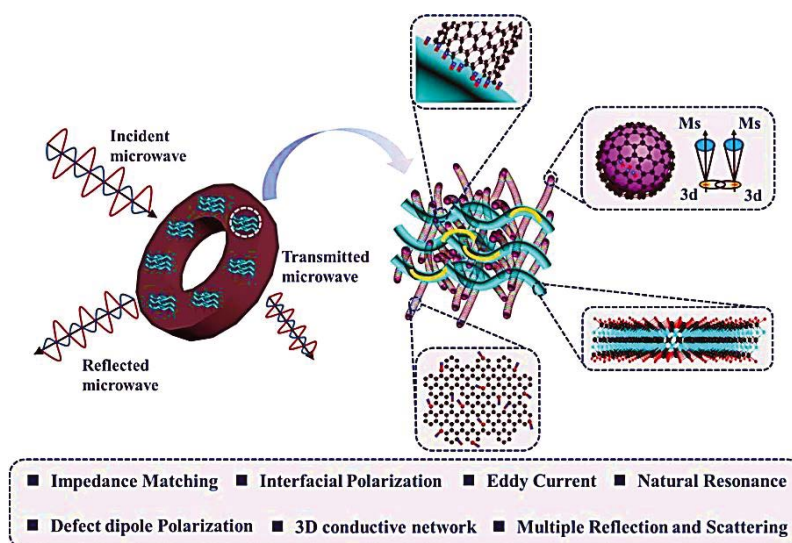


Fig. 10. Schematic mechanism of EMI-shielding performance of Co–Ni-bimetal MOFs/MXene [6, 94].

MXenes and wood pulp show highest SE of 90.2 dB. Improved shielding was seen in case of MXenes combined with cotton fabrics, polymers, and ferrite nanoparticles. Hence, they may be used in IT and defence sectors. In addition, various composites in combination with MXenes suitable for EMI shielding were discussed.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author sincerely acknowledges Ritesh Verma *et al.* (2023) for giving the copyright to use the images in this review article.

REFERENCES

1. S. Geetha, K. K. S. Kumar, C. R. K. Rao, M. Vijayan, and D. C. Trivedi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, Iss. 4: 2073 (2009); doi:10.1002/app.29812
2. Meikang Han and Yury Gogotsi, *Carbon*, **204**: 17 (2023); doi:10.1016/j.carbon.2022.12.036
3. Yue-Yi Wang, Feng Zhang, Nan Li, Jun-Feng Shi, Li-Chuan Jia, Ding-Xiang Yan, and Zhong-Ming Li, *Carbon*, **205**: 10 (2023); doi:10.1016/j.carbon.2023.01.007
4. Khalid Muajsam Batoo, Muhammad Hadi, Ritesh Verma, Ankush Chauhan, Rajesh Kumar, Mahavir Singh, and Omar M. Aldossary, *Ceram. Int.*, **48**, Iss. 3: 3328 (2022); doi:10.1016/j.ceramint.2021.10.108
5. Khalid Muajsam Batoo, Muhammad Hadi, Ankush Chauhan, Ritesh Verma,

- Mahavir Singh, Omar M. Aldossary, and Gagan Kumar Bhargava, *Appl. Phys. A*, **128**: Article No. 283 (2022); doi:10.1007/s00339-022-05423-1
6. Ritesh Verma, Preethi Thakur, Ankush Chauhan, Rohit Jasrotia, and Atul Thakur, *Carbon*, **208**: 170 (2023); doi:10.1016/j.carbon.2023.03.050
7. Y. S. Choi, Y. H. Yoo, J. G. Kim, and S. H. Kim, *Surf. Coating. Technol.*, **201**: 6 (2006); doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.040
8. Aamir Iqbal, Faisal Shahzad, Kanit Hantanasirisakul, Myung-Ki Kim, Jisung Kwon, Junpyo Hong, Hyerim Kim, Daesin Kim, Yury Gogotsi, and Chong Min Koo, *Science*, **369**, Iss. 6502: 446 (2020); doi:10.1126/science.aba7977
9. Seung Hwan Lee, Seunggun Yu, Faisal Shahzad, Woo Nyon Kim, Cheolmin Park, Soon Man Hong, and Chong Min Koo, *Nanoscale*, **36**: 13432 (2017); doi:10.1039/C7NR02618H
10. Hongtao Guan and D. D. L. Chung, *Carbon*, **157**: 549 (2020); doi:10.1016/j.carbon.201910.071
11. Aamir Iqbal, Pradeep Sambyal, and Chong Min Koo, *Adv. Funct. Mater.*, **30**: Iss. 47: 2000883 (2020); doi:10.1002/adfm.202000883
12. Ji Liu, Hao-Bin Zhang, Renhui Sun, Yafeng Liu, Zhangshuo Liu, Aiguo Zhou, and Zhong-Zhen Yu, *Adv. Mater.*, **29**: Iss. 38: 1702367 (2017); doi:10.1002/adma.201702367
13. Pradip Kumar, Seunggun Yu, Faisal Shahzad, Soon Man Hong, Yoon-Hyun Kim, and Chong Min Koo, *Carbon*, **101**: 120 (2016); doi:10.1016/j.carbon.2016.01.88
14. Pradip Kumar, Faisal Shahzad, Seunggun Yu, Soon Man Hong, Yoon-Hyun Kim, and Chong Min Koo, *Carbon*, **94**: 494 (2015); doi:10.1016/j.carbon.2015.07.032
15. Jizhen Zhang, Na Kong, Simge Uzun, Ariana Levitt, Shayan Seyedin, Peter A. Lynch, Si Qin, Meikang Han, Wenrong Yang, Jingquan Liu, Xungai Wang, Yury Gogotsi, and Joselito M. Razal, *Adv. Mater.*, **32**, Iss. 23: 2001093 (2020); doi:10.1002/adma.202001093
16. Min Su Kim, Seongyeon Cho, Se Hun Joo, Junsang Lee, Sang Kyu Kwak, Moon Il Kim, and Jinwoo Lee, *ACS Nano*, **13**, Iss. 4: 4312 (2019); doi:10.1021/acsnano.9b04088
17. Pradeep Sambyal, Aamir Iqbal, Junpyo Hong, Hyerim Kim, Myung-Ki Kim, Soon Man Hong, Meikang Han, Yury Gogotsi, and Chong Min Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, Iss. 41: 38046 (2019); doi:10.1021/acsnano.9b12550
18. Wen-Tao Cao, Fei-Fei Chen, Ying-Jie Zhu, Yong-Gang Zhang, Ying-Ying Jiang, Ming-Guo Ma, and Feng Chen, *ACS Nano*, **12**, Iss. 5: 4583 (2018); doi:10.1021/acsnano.8b00997
19. Guo-Ming Weng, Jinyang Li, Mohamed Alhabeb, Christopher Karpovich, Hang Wang, Jason Lipton, Kathleen Maleski, Jaemin Kong, Evyatar Shaulsky, Menachem Elimelech, Yury Gogotsi, and André D. Taylor, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, Iss. 44: 1803360 (2018); doi:10.1002/adfm.201803360
20. Mao-Sheng Cao, Jin-Cheng Shu, Bo Wen, Xi-Xi Wang, and Wen-Qiang Cao, *Small Structures*, **2**, Iss. 11: 2100104 (2021); doi:10.1002/sstr.202100104
21. Maosheng Cao, Xixi Wang, Wenqiang Cao, Xiaoyong Fang, Bo Wen, and Jie Yuan, *Small*, **14**, Iss. 29: 1800987 (2018); doi:10.1002/sml.201800987
22. Xi-Xi Wang, Jin-Cheng Shu, Wen-Qiang Cao, Min Zhang, Jie Yuan, and Mao-Sheng Cao, *Chem. Eng. J.*, **369**: 1068 (2019);

- doi:10.1016/j.cej.2019.03.164
23. Peng He, Mao-Sheng Cao, Yong-Zhu Cai, Jin-Cheng Shu, Wen-Qiang Cao, and Jie Yuan, *Carbon*, **157**: 80 (2020); doi:10.1016/j.carbon.2019.10.009
 24. Michael Naguib, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum, *Advanced Materials*, **23**, Iss. 37: 4248 (2011); doi:10.1002/adma.201102306
 25. Qixun Xia, Yulong Fan, Shiwen Li, Aiguo Zhou, Nanasaheb Shinde, and Rajaram S. Mane, *Diamond and Related Materials*, **131**: 109557 (2023); doi:10.1016/j.diamond.2022.109557
 26. Grayson Deysher, Christopher Eugene Shuck, Kanit Hantanasirisakul, Nathan C. Frey, Alexandre C. Foucher, Kathleen Maleski, Asia Sarycheva, Vivek B. Shenoy, Eric A. Stach, Babak Anasori, and Yury Gogotsi, *ACS Nano*, **14**, Iss. 1: 204 (2019); doi:10.1021/acsnano.9b07708
 27. Martin Magnuson and Maurizio Mattesini, *Thin Solid Films*, **621**: 108 (2017); doi:10.1016/j.tsf.2016.11.005
 28. Rahele Meshkian, Lars-Eke Näslund, Joseph Halim, Jun Lu, Michel W. Barsoum, and Johanna Rosen, *J. Scr. Mater.*, **108**: 147 (2015); doi:10.1016/j.scriptamat.2015.07.003
 29. Faisal Shahzad, Mohamed Alhabeb, Christine B. Hatter, Babak Anasori, Soon Man Hong, Chong Min Koo, and Yury Gogotsi, *Science*, **353**, Iss. 6304: 1137 (2016); doi:10.1126/science.aag2421
 30. Meikang Han, Christopher Eugene Shuck, Roman Rakhmanov, David Parchment, Babak Anasori, Chong Min Koo, Gary Friedman, and Yury Gogotsi, *ACS Nano*, **14**, Iss. 4: 5008 (2020); doi:10.1021/acsnano.0c01312
 31. Hailong Xu, Xiaowei Yin, Xinliang Li, Minghang Li, Shuang Liang, Litong Zhang, and Laifei Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, Iss. 10: 10198 (2019); doi:10.1021/acsaami.8b21671
 32. Yuan Tong, Man He, Yuming Zhou, Xi Zhong, Lidan Fan, Tingyuan Huang, Qiang Liao, and Yongjuan Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **434**: 283 (2018); doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.140
 33. Meikang Han, Xiaowei Yin, Heng Wu, Zexin Hou, Changqing Song, Xinliang Li, Litong Zhang, and Laifei Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, Iss. 32: 21011 (2016); doi:10.1021/acsaami.6b06455
 34. Min Li, Yanhui Song, Chao Zhang, Zhenzhong Yong, Jian Qiao, Dongmei Hu, Zuoguang Zhang, Huazhen Wei, Jiangtao Di, and Qingwen Li, *Carbon*, **146**: 627 (2019); doi:10.1016/j.carbon.2019.02.003
 35. Jason Lipton, Jason A. Röhr, Vi Dang, Adam Goad, Kathleen Maleski, Francesco Lavini, Meikang Han, Esther H. R. Tsai, Guo-Ming Weng, Jaemin Kong, Elisa Riedo, Yury Gogotsi, and André D. Taylor, *Matter*, **3**, Iss. 2: 546 (2020); doi:10.1016/j.matt.2020.05.023
 36. Zhihui Zeng, Hao Jin, Mingji Chen, Weiwei Li, Licheng Zhou, and Zhong Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, Iss. 2: (2016); doi:10.1002/adfm.201503579
 37. Di Xing, Longsheng Lu, Kwok Siong Teh, Zhenping Wan, Yingxi Xie, and Yong Tang, *Carbon*, **132**: 32 (2018); doi:10.1016/j.carbon.2018.02.001
 38. Yuezhan Feng, Bo Wang, Xiongwei Li, Yunsheng Ye, Jianmin Ma, Chuntai Liu, Xingping Zhou, and Xiaolin Xie, *Carbon*, **146**: 650 (2019); doi:10.1016/j.carbon.2019.01.099
 39. Yuezhan Feng, Gaojie Han, Bo Wang, Xingping Zhou, Jianmin Ma, Yunsheng Ye, Chuntai Liu, and Xiaolin Xie, *Chem. Eng. J.*, **379**: 122402

- (2019); doi:10.1016/j.cej.2019.122402
40. Xian-feng Meng, Dong-hong Li, and Xiang-qian Shen, and Wei Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, Iss. 12: 3753 (2010); doi:10.1016/j.apsusc.2010.01.019
 41. Min Li, Yanhui Song, Chao Zhang, Zhenzhong Yong, Jian Qiao, Dongmei Hu, Zuoguang Zhang, Huazhen Wei, Jiangtao Di, and Qingwen Li, *Carbon*, **146**: 627 (2019); doi:10.1016/j.carbon.2019.02.003
 42. Wen-Tao Cao, Fei-Fei Chen, Ying-Jie Zhu, Yong-Gang Zhang, Ying-Ying Jiang, Ming-Guo Ma, and Feng Chen, *ACS Nano*, **12**: Iss. 5: 4583 (2018); doi:10.1021/acsnano.8b00997
 43. Shi-Jun Wang, Dian-Sen Li, and Lei Jiang, *Adv. Mater. Interfac.*, **6**, Iss. 19: 1900961 (2019); doi:10.1002/admi.201900961
 44. Houbao Liu, Renli Fu, Xinqing Su, Binyong Wu, He Wang, Yue Xu, and Xuhai Liu, *Compos. Commun.*, **23**: 100593 (2021); doi:10.1016/j.coco.2020.100593
 45. Lei Wang, Lixin Chen, Ping Song, Chaobo Liang, Yuanjin Lu, Hua Qiu, Yali Zhang, Jie Kong, and Junwei Gu, *Composites Part B: Engineering*, **171**: 111 (2019); doi:10.1016/j.compositesb.2019.04.050
 46. Ruiting Liu, Miao Miao, Yahui Li, Jianfeng Zhang, Shaomei Cao, and Xin Feng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, Iss. 51: 44787 (2018); doi:10.1021/acsaami.8b18347
 47. Zhaoqing Lu, Fengfeng Jia, Longhai Zhuo, Doudou Ning, Kun Gao, and Fan Xie, *Composites Part B: Engineering*, **217**: 108853 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108853>
 48. Jia-Qi Luo, Sai Zhao, Hao-Bin Zhang, Zhiming Deng, Lulu Li, and Zhong-Zhen Yu, *Comput. Sci. Technol.*, **182**: 107754 (2019); doi:10.1016/j.compscitech.2019.107754
 49. Ying Shang, Youxin Ji, Jingwen Dong, Gui Yang, Xiaodong Zhang, Fengmei Su, Yuezhao Feng, and Chuntai Liu, *Compos. Sci. Technol.*, **214**: 108974 (2021); doi:10.1016/j.compscitech.2021.108974
 50. Hailong Xu, Xiaowei Yin, Xinliang Li, Minghang Li, Shuang Liang, Litong Zhang, and Laifei Cheng, *Appl. Mater. Interf.*, **11**, Iss. 10: 10198 (2019); doi:10.1021/acsaami.8b21671
 51. Wenhua Cheng, Yan Zhang, Wenxiang Tian, Jiajia Liu, Jingyi Lu, Bibo Wang, Weiyi Xing, and Yuan Hu, *Ind. Eng. Res.*, **59**, Iss. 31: 14025 (2020); doi:10.1021/acs.iecr.0c02618
 52. Xiansheng Zhang, Xifeng Wang, Zhiwei Lei, Lili Wang, Mingwei Tian, Shifeng Zhu, Hong Xiao, Xiaoning Tang, and Lijun Qu, *ACS Appl. Mater.*, **12**, Iss. 12: 14459 (2020); doi:10.1021/acsaami.0c01182
 53. Jianyu Zhai, Ce Cui, Ang Li, Ronghui Guo, Cheng Cheng, Erhui Ren, Hongyan Xiao, Mi Zhou, and Jinwei Zhang, *Ceram. Int.*, **48**, Iss. 10: 13464 (2022); doi:10.1016/j.ceramint.2022.01.224
 54. Xifeng Wang, Zhiwei Lei, Xianda Ma, Guifang He, Tong Xu, Jing Tan, Lili Wang, Xiansheng Zhang, Lijun Qu, and Xueji Zhang, *Chem. Eng. J.*, **430**, Pt. 1: 132605 (2022); doi:10.1016/j.cej.2021.132605
 55. Dan-Yang Li, Liu-Xin Liu, Qi-Wei Wang, Hao-Bin Zhang, Wei Chen, Guang Yin, and Zhong-Zhen Yu, **14**, Iss. 10: 12703 (2022); doi:10.1021/acsaami.2c00797
 56. Xinli Liu, Jisi Wu, Jun He, and Lei Zhang, *Mater. Lett.*, **205**: 261 (2017); doi:10.1016/j.matlet.2017.06.101

57. Hengyu Zhang, Jianying Chen, Hui Ji, Ni Wang, Shuo Feng, and Hong Xiao, *Textil. Res. J.*, **91**, Iss. 21–22: 1 (2021); doi:10.1177/00405175211006216
58. Ye Yuan, Weilong Yin, Minglong Yang, Fan Xu, Xu Zhao, Jianjun Li, Qingyu Peng, Xiaodong He, Shanyi Du, and Yibin Li, *Carbon*, **130**: 59 (2018); doi:10.1016/j.carbon.2017.12.122
59. Polina P. Kuzhir, Alesia G. Paddubskaya, Nadezhda I. Volynets, Konstantin G. Batrakov, Tommi Kaplas, Patrizia Lamberti, Rumiana Kotsilkova, and Philippe Lambin, *J. Nanophotonics*, **11**: Iss. 3: 032504 (2017); doi:10.1117/1.JNP.11.032504
60. Qin-Yi Li, Tianli Feng, Wakana Okita, Yohei Komori, Hiroo Suzuki, Toshiaki Kato, Toshiro Kaneko, Tatsuya Ikuta, Xiulin Ruan, and Koji Takahashi, *ACS Nano*, **13**: Iss. 8: 9182 (2019); doi:10.1021/acsnano.9b03521
61. Xiaohui Ma, Bin Shen, Lihua Zhang, Zeping Chen, Yinfeng Liu, Wentao Zhai, and Wenge Zheng, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, Iss. 10: 9663 (2019); doi:10.1021/acssuschemeng.9b01288
62. Chaobo Liang, Hua Qiu, Ping Song, Xuetao Shi, Jie Kong, and Junwei Gu, *Sci. Bull.*, **65**: Iss. 8: 616 (2020); doi:10.1016/j.scib.2020.02.009
63. Guo-Ming Weng, Jinyang Li, Mohamed Alhabeab, Christopher Karpovich, Hang Wang, Jason Lipton, Kathleen Maleski, Jaemin Kong, Evyatar Shaulsky, Menachem Elimelech, Yury Gogotsi, and André D. Taylor, *Adv. Funct. Mater.*, **28**: Iss. 44: 1803360 (2018); https://doi.org/10.1002/adfm.201803360
64. Guang Yin, Yu Wang, Wei Wang, and Dan Yu, *Colloids Surf. A*, **601**: 125047 (2020); https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125047
65. Rongliang Yang, Xuchun Gui, Li Yao, Qingmei Hu, Leilei Yang, Hao Zhang, Yongtao Yao, Hui Mei, and Zikang Tang, *Nano-Micro Lett.*, **13**: Article No. 66 (2021); doi:10.1007/s40820-021-00597-4
66. B. Aïssa, A. Sinopoli, A. Ali, Y. Zakaria, A. Zekri, M. Helal, M. Nedil, F. Rosei, S. Mansour, and K. A. Mahmoud, *Carbon*, **173**: 528 (2021); doi:10.1016/j.carbon.2020.11.024
67. Peng Yan, Fanrong Ai, Chuanliang Cao, and Zhongmin Luo, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **30**: 14120 (2019); doi: 10.1007/s10854-019-00959-0
68. Heng Luo, Wanlin Feng, Congwei Liao, Lianwen Deng, Sheng Liu, Haibin Zhang, and Peng Xiao, *J. Appl. Phys.*, **123**: 104103 (2018); doi:10.1063/1.5008323
69. Caiyun Liang and Zhijiang Wang, *Chem. Eng. J.*, **373**: 598 (2019); doi:10.1016/j.cej.2019.05.076
70. Xinliang Li, Xiaowei Yin, Changqing Song, Meikang Han, Hailong Xu, Wenyan Duan, Laifei Cheng, and Litong Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, Iss. 41: 1803938 (2018); doi:10.1002/adfm.201803938
71. Wanlin Feng, Heng Luo, Sifan Zeng, Chen Chen, Lianwen Deng, Yongqiang Tan, Xiaosong Zhou, Shuming Peng, and Haibin Zhang, *Mater. Chem. Front.*, **2**: 2320 (2018); doi:10.1039/C8QM00436F
72. Sonam Kumari, Neetu Dhanda, Atul Thakur, Satyendra Singh, and Preeti Thakur, *Mater. Chem. Phys.*, **297**: 127394 (2023); doi:10.1016/j.matchemphys.2023.127394
73. Shilpa Taneja, Deepika Chahar, Preeti Thakur, and Atul Thakur, *J. Alloys Compd.*, **859**: 157760 (2021); doi:10.1016/j.jallcom.2020.157760

74. Pinki Punia, Preeti Thakur, Rakesh Kumar, Rajat Syal, Rakesh Dhar, and Atul Thakur, *J. Alloys Compd.*, **928**: 167248 (2022); [doi:10.1016/j.jallcom.2022.167248](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167248)
75. Shilpa Taneja, Preeti Thakur, Blaise Ravelo, and Atul Thakur, *Mater. Res. Bull.*, **154**: 111937 (2022); [doi:10.1016/j.materresbull.2022.111937](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111937)
76. *Synthesis and Applications of Nanoparticles* (Eds. Atul Thakur, Preeti Thakur, and S. M. Paul Khurana) (Singapore: Springer: 2022).
77. Hua-Yao Li, Liang Huang, Xiao-Xue Wang, Chul-Soon Lee, Ji-Wook Yoon, Jun Zhou, Xin Guo, and Jong-Heun Lee, *RSC Adv.*, **7**: 3680 (2017); [doi:10.1039/C7RA03402D](https://doi.org/10.1039/C7RA03402D)
78. Baiwen Deng, Lihao Wang, Zhen Xiang, Zhicheng Liu, Fei Pan, and Wei Lu, *Mater. Lett.*, **284**, Pt. 1: 129029 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129029>
79. Yiming Lei, Zhengjun Yao, Shuzhou Li, Jintang Zhou, Azhar Ali Haidry, and Peijiang Liu, *Ceram. Int.*, **46**: Iss. 8, Pt. A: 10006 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.189>
80. Hua Qiu, Xian Luo, Jin Wang, Xiaolan Zhong, and Shuhua Qi, *J. Electron. Mater.*, **48**: 4400 (2019); [doi:10.1007/s11664-019-07220-8](https://doi.org/10.1007/s11664-019-07220-8)
81. Erqi Yang, Xiaosi Qi, Hongbo Cai, Ren Xie, Zhongchen Bai, Yang Jiang, Shuijie Qin, Wei Zhong, and Youwei Du, *Mater. Sci. Eng. B*, **238–239**: 7 (2018); [doi:10.1016/j.mseb.2018.12.009](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.12.009)
82. Zhen Wang, Zhi Cheng, Li Xie, Xianliang Hou, and Changqing Fang, *Ceram. Int.*, **47**, Iss. 4: 5747 (2021); [doi:10.1016/j.ceramint.2020.10.161](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.161)
83. Hoyun Won, Yang-Ki Hong, Minyeong Choi, Hector Garcia, Dongmyung Shin, Young-Sik Yoon, Kwangjoo Lee, Hao Xin, and Chang-Dong Yeo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **560**: 169523 (2022); [doi:10.1016/j.jmmm.2022.169523](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169523)
84. Sumit Kumar, Parveen Kumar, Neelam Singh, Manish K. Kansal, Ashwani Kumar, and Vivek Verma, *Mater. Sci. Eng. B*, **282**: 115798 (2022); [doi:10.1016/j.mseb.2022.115798](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115798)
85. Jhilmil Swapnalini, Bhargavi Koneru, P. Banerjee, Srinivasan Natarajan, and A. Franco Jr., *J. Phys. Chem. Solids*, **168**: 110797 (2022); [doi:10.1016/j.jpcs.2022.110797](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110797)
86. Chi Yu, Junhao Peng, Jianhua Guo, Zhenhang Yin, Shixuan Lv, and Xinghua Jiang, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **4**: Iss. 11: 5582 (2022); [doi:10.1021/acsaelm.2c01168](https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01168)
87. Siyao Guo, Hailong Guan, Ying Li, Yunfeng Bao, Dongyi Lei, Tiejun Zhao, Baomin Zhong, and Zhihong Li, *J. Alloys Compd.*, **887**: 161298 (2021); [doi:10.1016/j.jallcom.2021.161298](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161298)
88. Dawei Liu, Rong Qiang, Yunchen Du, Ying Wang, Chunhua Tian, and Xijiang Han, *J. Colloid Interface Sci.*, **514**: 10 (2018); [doi:10.1016/j.jcis.2017.12.013](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.013)
89. Yan Wang, Xiang Gao, Chenghao Lin, Liyuan Shi, Xuanhua Li, and Guanglei Wu, *J. Alloys Compd.*, **785**: 765 (2019); [doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.271](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.271)
90. Nikolaos Kostoglou, Christian Koczwar, Christian Prehal, Velislava Terziyska, Biljana Babic, Branko Matovic, Georgios Constantinides, Christos Tampaxis, Georgia Charalambopoulou, Theodore Steriotis, Steve Hinder, Mark Baker, Kyriaki Polychronopoulou, Charalabos Doumanidis, Oskar Paris, Christian

- Mitterer, and Claus Rebholz, *Nano Energy*, **40**: 49 (2017); doi:10.1016/j.nanoen.2017.07.056
91. Lin Long, Erqi Yang, Xiaosi Qi, Ren Xie, Zhong-chen Bai, Shuijie Qin, Chaoyong Deng, and Wei Zhong, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, Iss. 1: 613 (2020); doi:10.1021/acssuschemeng.9b06205
 92. Han Hu, Buyuan Guan, Baoyu Xia, and Xiong Wen (David) Lou, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, Iss. 16: 5590 (2015); doi:10.1021/jacs.5b02465
 93. Mingyue Kong, Zirui Jia, Bingbing Wang, Jinlei Dou, Xuehua Liu, Yuhao Dong, Binghui Xu, and Guanglei Wu, *Sustain. Mater. Technol.*, **26**: e00219 (2020); doi:10.1016/j.susmat.2020.e00219
 94. Fei Wu, Zihao Liu, Jiqi Wang, Tariq Shah, Pei Liu, Qiuyu Zhang, Baoliang Zhang, *Chem. Eng. J.*, **422**: 130591 (2021); doi:10.1016/j.cej.2021.130591
 95. Kishore Chand, Xiao Zhang, and Yujin Chen, *Arabian Journal of Chemistry*, **15**: 104143 (2022); doi:10.1016/j.arabjc.2022.104143

PACS numbers: 61.82.Rx, 68.37.Hk, 78.40.Ri, 78.67.Bf, 78.70.Gq, 79.60.Jv, 81.05.ub

Модифікування одностінних вуглецевих нанотрубок наночастинками CdTe з використанням мікрохвильового опромінення

Н. А. Курган, В. Л. Карбівський, С. І. Шулима, В. О. Москалюк,
О. А. Пузько

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

Одностінні вуглецеві нанотрубки було зв'язано з наночастинками CdTe, покритими тiogліколевою кислотою, з утворенням гібридних наноструктур. Нові наногібриди було охарактеризовано з особливим акцентом на фізико-хімію перенесення електрона. Представлено спектроскопічні докази, що підтверджують часткове перенесення густини заряду з функціональних груп безпосередньо на вуглецеву нанотрубку. Оскільки нанотрубки забезпечують швидкий шлях транспортування носіїв заряду до електроди, проведені дослідження відкривають перспективи застосування таких наноструктур для створення інтерфейсів сенсорних систем.

Single-walled carbon nanotubes are bonded to thioglycolic acid-coated CdTe nanoparticles for forming hybrid nanostructures. The new nanohybrids are characterized with a special emphasis on the physicochemistry of electron transfer. Spectroscopic evidence confirming the partial transfer of charge density from the functional groups directly to the carbon nanotube is presented. Since nanotubes provide a fast way to transport charge carriers to the electrode, the studies open up the prospects of using such nanostructures to create interfaces for sensor systems.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, наночастинки CdTe, мікрохвильове опромінення, гібридні наноструктури, перенесення заряду.

Key words: carbon nanotubes, CdTe nanoparticles, microwave irradiation, hybrid nanostructures, charge transfer.

(Отримано 22 січня 2025 р.)

1. ВСТУП

Унікальні властивості вуглецевих нанотрубок (ВНТ) роблять їх привабливими матеріалами для створення нових електронних пристроїв: одноелектронних транзисторів, молекулярних діод, сенсорів, елементів пам'яті та логічних клапанів [1–11]. Велика кількість застосувань залежить від хімічного модифікування ВНТ органічними та неорганічними матеріалами. Серед неорганічних сполук для модифікування поверхонь ВНТ використовуються метали, солі металів, оксиди та наночастинки (НЧ) на основі металів [12–15].

ВНТ, декоровані НЧ, утворюють новий клас гібридних наноматеріалів, які потенційно можуть виявити додаткові нові фізичні та хімічні властивості, зумовлені взаємодією між ВНТ і приєднаними НЧ. Ці гібридні наноматеріали є багатообіцяючими будівельними блоками для різних застосувань, включаючи газові датчики, паливні елементи, сонячні елементи, літій-іонні батареї, елементи для зберігання водню та прозорі провідні електроди [16–21].

Однак на шляху створення ефективних гібридних наноматеріалів на основі ВНТ, залишаються невирішеними проблеми, пов'язані з методами функціоналізації ВНТ. Типові шляхи функціоналізації ВНТ включають вологе кислотне хімічне окиснення, етерифікацію, активацію діїмідом, електрохімічне модифікування або гідрофобну адсорбцію ароматичних похідних [22–24]. Багато з цих методів зазвичай передбачають кілька етапів, що включають кип'ятіння з сильними кислотами у поєднанні з ультразвуковим обробленням [25]. Таке агресивне оброблення спричиняє пошкодження ВНТ через появу тріщин і високу концентрацію домішок через тривалий час оброблення. Все це призводить до низької якості одержаних наноструктур. Незважаючи на те, що електрохімічне модифікування є м'яким, застосування його обмежено електропровідними ВНТ [26–28].

Альтернативні підходи до функціоналізації, які використовують неінвазивні та/або нетеплові збудження, пропонують можливості для усунення таких недоліків, наприклад, завдяки використанню полімерного обгортання для нековалентної функціоналізації ВНТ за допомогою макромолекул [29–31]. Інший альтернативний метод функціоналізації використовує мікрохвильове опромінення ВНТ [32–33].

Мікрохвильове випромінювання є добре відомим неінвазивним і чистим інструментом оброблення, який широко використовується для активації або пришвидшення хімічних реакцій [34]. Як правило, мікрохвильова енергія знижує кінетичний бар'єр для реакцій, змінюючи енергію коливань зв'язків і/або конфігурацію

конкретних реагентів. Така активація може забезпечити розширений діапазон реакцій з нижчими температурами та/або скороченим часом реакції, що уможливорює уникнути небажаних побічних реакцій і продуктів. Мікрохвильове випромінювання використовується як для синтезу ВНТ [35], так і для з'єднання ВНТ з наночастинками за допомогою генерування та реконструювання дефектів [36].

В даній роботі було адаптовано новий екологічно чистий підхід з використанням мікрохвиль для швидкого модифікування одностінних ВНТ наночастинками CdTe без використання агресивних окиснювачів (наприклад HNO_3) з ультразвуковим обробленням. Цей підхід пропонує новий спосіб ефективного створення гібридних наноструктур за рахунок того, що весь процес відбувається в один етап, що дає змогу в подальшому масштабувати технологію до промислового рівня. Одностінні ВНТ (ОСВНТ) легко утворюють високопрозору й електропровідну тонку плівку, яка може мати різне прикладне застосування [37]. У поєднанні з наночастинками CdTe, який є широкозонним напівпровідником, відкривається можливість створення гібридних наноструктур для застосування в якості компонент прозорих сонячних елементів, сенсорів, оптоелектронних пристроїв, систем зберігання енергії тощо [38–42].

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Для досліджень було використано одностінні ВНТ, функціоналізовані COOH-групами D15L1–5–COOH (NanoLab, Inc., США). За інформацією для споживача: зовнішній діаметр — 15 ± 5 нм, довжина — 1–5 мкм, вміст COOH-груп — 2–7 мас.%, питома поверхня — $220 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наночастинки CdTe, стабілізовані тіолами, було одержано за кімнатної температури з дотриманням методи, описаної в [43].

Для приготування зразків робили навіски ОСВНТ по 0,03 г в трьох окремих флаконах, до яких додавалося по 1 мл дейонізованої води. Одержані зразки ОСВНТ були дисперговані в ультразвуковій ванні за частоти ультразвуку у 50 кГц, часу дії у 10 хвилин і температури у 30 градусів за Цельсієм. Потім до одного флакону підготовленої суспензії ОСВНТ додавали 1 мл суспензії наночастинок CdTe та завантажували разом з одним флаконом суспензії чистих ОСВНТ у мікрохвильову піч (модель LG MS-2042), оснащену магнетроном потужністю у 700 Вт, що працює на частоті у 2,45 ГГц. Для мінімізації перегріву розчинника та підвищення тиску в закритому флаконі здійснювали циклічні мікрохвильові експозиції з часом увімкнення у 30 с за 100%-потужності, розділені 10-секундними інтервалами часу вимк-

нення. Загальна тривалість експозиції становила 2400 с. Такі параметри було підбрано з урахуванням даних досліджень з одержання подібних наноструктур [44–47].

Загалом для досліджень було підготовлено зразки чистих ОСВНТ, чистих ОСВНТ, оброблених мікрохвильовим випромінюванням, і гібридних структур ВНТ, модифікованих наночастинками CdTe (ОСВНТ/CdTe). Всі зразки підготовлено у вигляді суспензій.

Рентгенівські фотоелектронні спектри (РФС) основних рівнів елементів було одержано на рентгенівському спектрометрі PERKIN ELMER PHI 5600. Робочий вакуум під час проведення експерименту був у 10^{-7} Па. Використовувалася алюмінійова анода з енергією лінії AlK_{α} у 1486,6 еВ. Діаметер променя був у 400 мкм. Для компенсації заряду зразка використовувалася електронна гармата. Роздільча здатність по енергії складала 0,1 еВ. Калібрування енергій зв'язку проводилося по $Au4f$ -лінії у 87,5 еВ. Для досліджень зразки суспензій наносилися на очищену пластину кремнію та висушувалися за кімнатної температури упродовж 30 хвилин, після чого вносилися у вакуумну шлюзову камеру. Розкладення спектрів на компоненти проводилося за програмою XPSPeak. Початкова ширина на половині висоти піка компонент розкладення вибиралася за значенням для чистої сполуки. Через різне оточення та хемічний зв'язок ширина на половині висоти може дещо змінюватися. Форма кривої компонент розкладення задавалася у вигляді Лоренціяна з невеликою долею Гавсіана, який визначається апаратною функцією. Таким чином, форма кривої компоненти розкладення представляється у вигляді згортки двох функцій — Лоренціяна та Гавсіана.

Спектрофотометричні дослідження зразків проводилися на однопровменевому спектрофотометрі Spekol 1500 у діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм. Для досліджень зразки суспензій додавали безпосередньо у кварцову кювету з дистильованою водою. Еталонний розчин, відносно якого було одержано оптичні спектри вбирання, — дистильована вода.

Електронну мікроскопію гібридних структур ОСВНТ/CdTe проводили за допомогою сканівного електронного мікроскопа (СЕМ) TESCAN MIRA3. Для досліджень зразки суспензій наносилися на провідне скло ІТО та висушувалися за кімнатної температури.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Для НЧ CdTe спостерігається широке розмите плече для оптичного вбирання в околі 425–500 нм (рис. 1, *a*), що відображає перехід $1S(e)-1S_{3/2}$ та відповідає розмірам НЧ від 2,2 нм до 4,5 нм

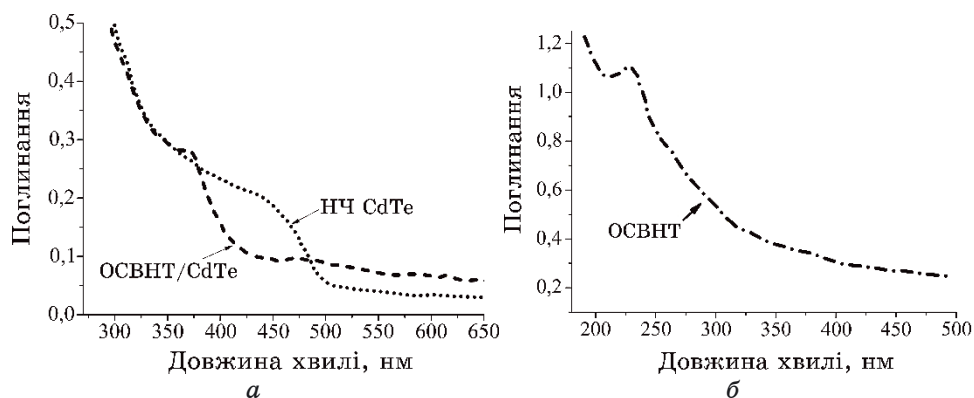


Рис. 1. Оптичні спектри вбирання зразків: а) НЧ CdTe і ОСВНТ/CdTe; б) чисті ОСВНТ.¹

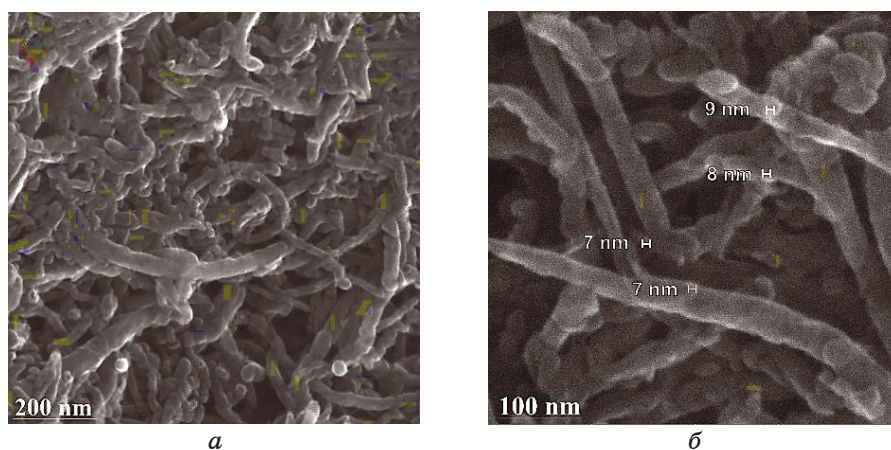


Рис. 2. СЕМ-зображення гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe за різного масштабу.²

[48, 49]. Розмитість піка пов'язана з наявністю полідисперсії розмірів НЧ [39].

Під час формування гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe спостерігаються утворення розміром у 7–9 нм за рахунок формування кластерів з НЧ на поверхні ОСВНТ (рис. 2, а, б). Водночас відбувається зміщення піка оптичного вбирання на 375 нм (рис. 1, а), що вказує на взаємодію НЧ з ВНТ. Збільшення розміру НЧ без зв'язування з поверхнею ОСВНТ приводило б до зміщення піка в область більших довжин хвиль [50, 51] з одночасною появою піка вбирання, характерного для чистих ОСВНТ, який спостерігається на $\cong 230$ нм (рис. 1, б) і зумовлений π - π^* -

переходом ароматичного кільця $C=C$. Чітко видно, що на поверхні ОСВНТ з формуванням гібридних структур ОСВНТ/CdTe згасає 90% випромінення CdTe-НЧ порівняно з чистими CdTe-НЧ. Згасання випромінення може бути пов'язане з перенесенням електронів з фотозбудженого CdTe на ВНТ.

Аналіза рентгенівських фотоелектронних спектрів досліджуваних зразків дала змогу однозначно інтерпретувати енергетичні зв'язки, що превалюють під час формування інтерфейсу ОСВНТ/CdTe. 1s-спектр Карбону (рис. 3, табл. 1) відображає ене-

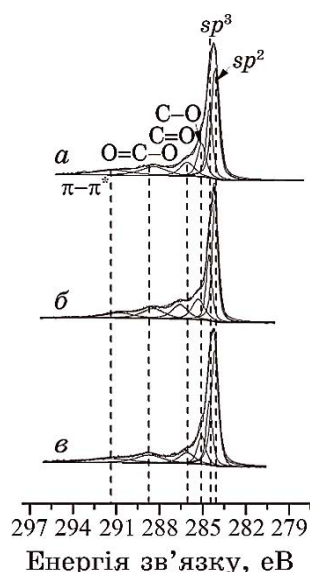


Рис. 3. РФС C1s-спектри зразків: а) гібридні структури ОСВНТ/CdTe НЧ; б) чисті ОСВНТ після мікрохвильового опромінювання; в) чисті ОСВНТ без мікрохвильового опромінювання.³

ТАБЛИЦЯ 1. Енергетичне положення [еВ] і ширина на половині висоти (у дужках) складових компонент основних C1s-спектрів зразків.⁴

Компоненти спектру	sp^2	sp^3	C-O (C-OH)	C=O	O=C-O	$\pi-\pi^*$
Зразок						
Гібридні структури ОСВНТ/CdTe-НЧ	284,2 (0,6)	284,6 (0,5)	285,1 (0,7)	286,1 (1,2)	288,4 (2,2)	291,2 (3,3)
Чисті ОСВНТ після мікро- хвильового опромінювання	284,2 (0,5)	284,6 (0,5)	285,3 (1,1)	286,6 (1,3)	288,4 (1,9)	290,8 (2,4)
Чисті ОСВНТ без мікрох- вильового опромінювання	284,2 (0,6)	284,5 (0,5)	285,1 (0,7)	286,1 (1,3)	288,7 (2,3)	291,4 (3,7)

Примітка: похибка мірянь — 0,1 еВ.

ргію зв'язку Карбону у різних конформаціях: sp^2 , sp^3 , C–O (C–OH), C=O, O=C–O, π – π^* відповідно. За взаємодії ОСВНТ з наночастинками CdTe зазнає значних змін компонента π – π^* , яка відображає зв'язок C=C між Карбоном на поверхні нанотрубок.

Через опромінення чистих ОСВНТ мікрохвилями відбувається зміщення максимуму енергії цієї компоненти на 0,6 еВ у бік зменшення енергії зв'язку та зменшення значення ширини на половині висоти, що зумовлено появою додаткової електронної густини. За взаємодії ОСВНТ з CdTe–НЧ спостерігається зворотний процес — зміщення максимуму компоненти π – π^* на 0,4 еВ у бік збільшення енергії зв'язку та збільшення значення ширини на половині висоти, що свідчить про відтік електронної густини за формування гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe.

Значні зміни спостерігаються у формі 1s-спектрів Оксигену із збереженням положень основних компонент спектру в межах похибки мірянь (рис. 4, табл. 2). Для чистих ОСВНТ без хвильового опромінювання спектр O1s характеризується двома піками на 531,6 еВ і 533,3 еВ, що відповідають хемічним зв'язкам C=O та C–O (C–OH) відповідно.

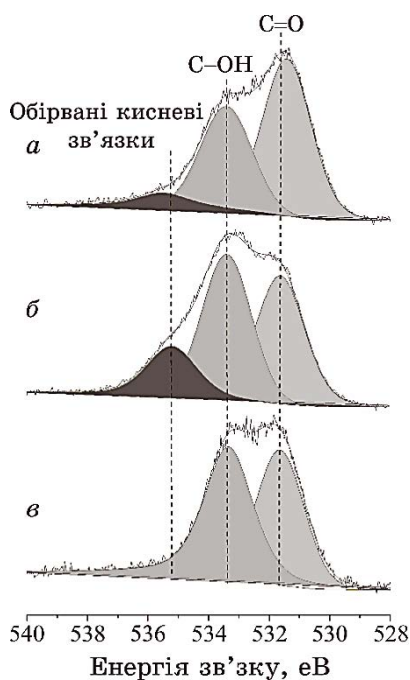


Рис. 4. РФС O1s-спектри зразків: а) гібридні структури ОСВНТ/CdTe НЧ; б) чисті ОСВНТ після мікрохвильового опромінювання; в) чисті ОСВНТ без мікрохвильового опромінювання.⁵

ТАБЛИЦЯ 2. Енергетичне положення [eV] і ширина на половині висоти (у дужках) складових компонент остовних O1s-спектрів зразків.⁶

Компоненти спектру	C=O	C-O (C-OH)	Обірвані Оксигенові зв'язки
Зразок			
Гібридні структури ОСВНТ/CdTe-НЧ	531,4 (1,9)	533,4 (2,0)	535,5 (1,9)
Чисті ОСВНТ після мікрохвильового опромінювання	531,6 (1,9)	533,4 (1,9)	535,2 (1,9)
Чисті ОСВНТ без мікрохвильового опромінювання	531,6 (1,9)	533,3 (1,9)	—

Примітка: похибка мірянь — 0,1 eV.

Під час оброблення ОСВНТ мікрохвильовим випроміненням відбувається зменшення піка C=O та поява нового піка на 535,2 eV, який, швидше за все, відповідає за обірвані Оксигенові зв'язки, що утворюються внаслідок взаємочину випромінення з функціональними групами COOH— на поверхні нанотрубок. Взаємодія ОСВНТ з НЧ CdTe за мікрохвильового опромінювання приводить до значного зменшення інтенсивності піка, що відповідає за зв'язок C—O (C—OH).

Пік, що, швидше за все, відповідає за обірвані Оксигенові зв'язки, зміщується на 0,3 eV у бік збільшення енергії зв'язку порівняно зі зразками ОСВНТ після мікрохвильового оброблення. Таке зміщення у бік збільшення енергії зв'язку з одночасним зменшенням інтенсивності піка свідчить про відтік електронної густини з обірваних Оксигенових зв'язків за рахунок часткового відновлення їх з формуванням зв'язків C=O з йонами Оксигену тілових груп з поверхні CdTe-НЧ під час формування гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe.

Спираючись на одержані дані можна припустити наступний механізм формування гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe (рис. 5): за мікрохвильового опромінювання відбувається утворення обірваних Оксигенових зв'язків, на які відбувається приєднання наночастинок CdTe через об'єднання з Оксигеном тілових груп, і формування гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe. Водночас відбувається транспорт електронного заряду з функціональних груп безпосередньо на ВНТ, що підвищує провідність таких гібридних наноструктур у порівнянні з чистими ОСВНТ.

4. ВИСНОВКИ

Розроблено одноетапний спосіб одержання гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe з використанням мікрохвильового опромінення.

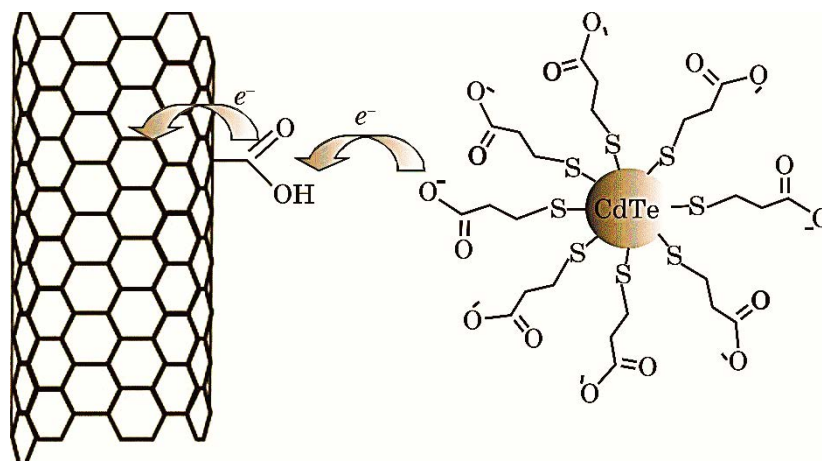


Рис. 5. Схематична інтерпретація механізму приєднання наночастинок CdTe до ОСВНТ.⁷

Встановлено, що для чистих ОСВНТ спектр $1s$ Оксигену характеризується двома піками у 531,6 еВ і 533,3 еВ, що відповідають хемічним зв'язкам C=O та C–O (C–OH) відповідно.

Під час оброблення ОСВНТ мікрохвильовим опроміненням відбувається зменшення піка C=O та поява нового піка на 535,2 еВ, який, швидше за все, відповідає за обірвані Оксигенові зв'язки, що утворюються внаслідок взаємочину випромінювання з функціональними групами COOH– на поверхні нанотрубок.

За взаємодії ОСВНТ з CdTe-НЧ спостерігається значне зменшення інтенсивності піка, що відповідає за зв'язок C–O (C–OH). Це зменшення зумовлене зменшенням кількості зв'язків C–O (C–OH) за рахунок утворення зв'язків C=O з наночастинками? - CdTe.

Запропоновано пояснення механізму електронного транспорту за формування гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe, який полягає в утворенні обірваних Оксигенових зв'язків під час мікрохвильового опромінювання, на які відбувається ковалентне приєднання наночастинок CdTe та формування гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe. Водночас відбувається транспорт електронного заряду з функціональних груп безпосередньо на ВНТ, що підвищує провідність таких гібридних наноструктур у порівнянні з чистими ОСВНТ.

Проведені дослідження відкривають перспективи простого одержання гібридних наноструктур ОСВНТ/CdTe для створення інтерфейсів (перехідних структур), що з'єднують наноматеріали чи то нанооб'єкти з мікроскопічними пристроями або тканинами у біомедичних інвазивних пристроях і сенсорах.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Z. Shariatinia, *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials* (Eds. S. Thomas, C. Sarathchandran, S. A. Ilangoan, and J. C. Moreno-Piraján) (Elsevier: 2021), Ch. 7, p. 321; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821996-6.00016-6>
2. M. N. Norizan, M. H. Moklis, S. Z. Ngah Demon, N. A. Halim, A. Samsuri, I. S. Mohamad, V. F. Knight, and N. Abdullah, *RSC Adv.*, **10**, No. 71: 43704 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0RA09438B>
3. V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S. Lin, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **119**, No. 1: 599 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00340>
4. J. Wang, *Electroanalysis*, **17**, No. 1: 7 (2005); <https://doi.org/10.1002/elan.200403113>
5. M. Endo, T. Hayashi, K. Y. Ahm, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **362**, No. 1823: 2223 (2004); <http://doi.org/10.1098/rsta.2004.1437>
6. C. W. Tan, K. H. Tan, Y. T. Ong, A. R. Mohamed, S. H. S. Zein, and S. H. Tan, *Environ. Chem. Lett.*, **10**: 265 (2012); <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0356-4>
7. R. Shoukat and M. I. Khan, *Microsystem Technologies*, **27**, No. 12: 4183 (2021); <https://doi.org/10.1007/s00542-021-05211-6>
8. R. Stadler and M. Forshaw, *Molecular Electronics, 3D Nanoelectronic Computer Architecture and Implementation* (Eds. D. Crawley, K. Nikolic, and M. Forshaw) (Boca Raton: CRC Press: 2020), Ch. 5, p. 90; <https://doi.org/10.1201/9780429150081>
9. M. Zhang, C. Du, Q. Huang, Z. Liao, Y. Deng, W. Huang, and X. Wang, *Carbon Nanotube Transistors, Nanocarbon Electronics* (Eds. Ch. Zhou, M. Zhang, and C. Yang) (New York: Jenny Stanford Publishing: 2020), Ch. 4, p. 143; <https://doi.org/10.1201/9781003043089>
10. S. Darwin, E. Fantin Irudaya Raj, M. Appadurai, and M. Chithambara Thanu, *Energy Systems Design for Low-Power Computing* (Eds. R. R. Gatti, Ch. Singh, P. Srividya, and S. Bhat) (Hershey, PA, USA: IGI Global Scientific Publishing: 2023), Ch. 5, p. 67; <https://doi.org/10.4018/978-1-6684-4974-5.ch005>
11. V. Selamneni, N. Bokka, V. Adepu, and P. Sahatiya, *Carbon Nanomaterials for Emerging Electronic Devices and Sensors. Carbon Nanomaterial Electronics: Devices and Applications* (Eds. A. Hazra and R. Goswami) (Singapore: Springer Singapore: 2021), p. 215; https://doi.org/10.1007/978-981-16-1052-3_10
12. S. Mallakpour and E. Khadem, *Chemical Engineering Journal*, **302**: 344 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.038>
13. L. K. Sarpong, M. Bredol, M. Schönhoff, A. Wegrzynowicz, K. Jenewein, and H. Uphoff, *Optical Materials*, **86**: 398 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.039>
14. C. Soldano, *Progress in Materials Science*, **69**: 183 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.11.001>
15. D. Aasen, M. P. Clark, and D. G. Ivey, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, No. 4: 040503 (2020); <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7094>
16. K. Yadav, N. Khan, and M. Jha, *Surface Modified Carbon Nanotubes. Vol. 2: Industrial Applications* (Eds. J. Aslam, Ch. M. Hussain, and R. Aslam)

- (American Chemical Society: 2022), **1425**, Ch. 5, p. 101;
<https://doi.org/10.1021/bk-2022-1425.ch005>
17. J. Chen and G. Lu, *Carbon Nanotube-Nanoparticle Hybrid Structures. Carbon Nanotubes* (Eds. J. M. Marulanda) (London: IntechOpen: 2010), Ch. 31;
<https://doi.org/10.5772/39446>
 18. X. Li, Y. Jia, and A. Cao, *ACS Nano*, **4**, No. 1: 506 (2010);
<https://doi.org/10.1021/nn901757s>
 19. N. K. Mehra and N. K. Jain, *Journal of Drug Targeting*, **24**, No. 4: 294 (2016); <https://doi.org/10.3109/1061186X.2015.1055571>
 20. C. Baslak, M. D. Kars, M. Karaman, M. Kus, Y. Cengeloglu, and M. Ersoz, *Journal of Luminescence*, **160**: 9 (2015);
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.030>
 21. L. Wang, H. Liu, R. M. Konik, J. A. Misewich, and S. S. Wong, *Chemical Society Reviews*, **42**, No. 20: 8134 (2013);
<https://doi.org/10.1039/c3cs60088b>
 22. A. Hirsch and O. Vostrowsky, *Functionalization of Carbon Nanotubes. Functional Molecular Nanostructures. Topics in Current Chemistry. Vol. 245* (Eds. A. D. Schlüter) (Berlin–Heidelberg: Springer: 2005), Ch. 5, p. 193;
<https://doi.org/10.1007/b98169>
 23. Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, **35**, No. 12: 1096 (2002); <https://doi.org/10.1021/ar010160v>
 24. P. W. Chiu, G. S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, No. 20: 3811 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1480487>
 25. K. Balasubramanian and M. Burghard, *Small*, **1**, No. 2: 180 (2005);
<https://doi.org/10.1002/sml.200400118>
 26. K. Balasubramanian, M. Burghard, and K. Kern, Carbon Nanotubes: Electrochemical Modification, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 7* (Eds. J. A. Schwarz, S. E. Lyshevski, and C. I. Contescu) (New York: Dekker: 2014), p. 507.
 27. M. Musameh, N. S. Lawrence, and J. Wang, *Electrochemistry Communications*, **7**, No. 1: 14 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.10.007>
 28. S. E. Kooi, U. Schlecht, M. Burghard, and K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **41**, No. 8: 1353 (2002); [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1353::aid-anie1353>3.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1353::aid-anie1353>3.0.co;2-i)
 29. A. M. Díez-Pascual, *Macromol.*, **1**, No. 2: 64 (2021);
<https://doi.org/10.3390/macromol1020006>
 30. N. Zydziak, C. Hübner, M. Bruns, and C. Barner-Kowollik, *Macromol.*, **44**, No. 9: 3374 (2011); <https://doi.org/10.1021/ma200107z>
 31. P. Eskandari, Z. Abousalman-Rezvani, H. Roghani-Mamaqani, and M. Salami-Kalajahi, *Advances in Colloid and Interface Science*, **294**: 102471 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102471>
 32. S. S. Qureshi, V. Shah, S. Nizamuddin, N. M. Mubarak, R. R. Karri, M. H. Dehghani, and M. E. Rahman, *Journal of Molecular Liquids*, **356**: 119045 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119045>
 33. M. I. Hussein, S. S. Jehangir, I. J. Rajmohan, Y. Haik, T. Abdulrehman, Q. Clément, and N. Vukadinovic, *Scientific Reports*, **10**, No. 1: 16013 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72928-1>
 34. E. L. Frankevich, *Chemical Generation and Reception of Radio and Micro-waves* (New York: VCH Publishers: 1994).

35. E. H. Hong, K.-H. Lee, S. H. Oh, and C.-G. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, No. 12: 961 (2003); <https://doi.org/10.1002/adfm.200304396>
36. T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **15**, No. 21: 3969 (2003); <https://doi.org/10.1021/cm034530g>
37. T. M. Barnes, X. Wu, J. Zhou, A. Duda, J. van de Lagemaat, T. J. Coutts, C. L. Weeks, D. A. Britz, and P. Glatkowski, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 24: 243503 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2748078>
38. M. Houshmand, M. H. Zandi, and N. E. Gorji, *Superlattices and Microstructures*, **88**: 365 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.09.023>
39. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, N. A. Kotov, D. Bonifazi, and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, No. 7: 2315 (2006); <https://doi.org/10.1021/ja0550733>
40. N. Gan, J. Zhou, P. Xiong, F. Hu, Y. Cao, T. Li, and Q. Jiang, *Toxins*, **5**, No. 5: 865 (2013); <https://doi.org/10.3390/toxins5050865>
41. B. Zebli, H. A. Vieyra, I. Carmeli, A. Hartschuh, J. P. Kotthaus, and A. W. Holleitner, *Phys. Rev. B*, **79**, No. 20: 205402 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205402>
42. S. Leubner, G. Katsukis, and D. M. Guldi, *Faraday Discussions*, **155**: 253 (2012); <https://doi.org/10.1039/c1fd00102g>
43. Y. Khalavka, B. Mingler, G. Friedbacher, G. Okrepka, L. Shcherbak, and O. Panchuk, *phys. stat. sol. (a)*, **207**: 370 (2010); <https://doi.org/10.1002/pssa.200925260>
44. M. S. Raghuveer, S. Agrawal, N. Bishop, and G. Ramanath, *Chemistry of Materials*, **18**, No. 6: 1390 (2006); <https://doi.org/10.1021/cm051911g>
45. Y. Wang, Z. Iqbal, and S. Mitra, *Carbon*, **43**, No. 5: 1015 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.036>
46. P. Potirak, W. Pecharapa, and W. Techitdheera, *Journal of Experimental Nanoscience*, **9**, No. 1: 96 (2013); <https://doi.org/10.1080/17458080.2013.820848>
47. Gh. Kaushik, K. Mukul, W. Huafeng, M. Takahiro, and A. Yoshinori, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 11: 5107 (2010); <https://doi.org/10.1021/jp911421a>
48. D. J. Borah, D. Saikia, A. Das, P. K. Saikia, and A. T. T. Mostako, *Discov. Mater.*, **3**, No. 4: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s43939-023-00041-x>
49. S. Kudera, L. Carbone, L. Manna, and W. J. Parak, *Growth Mechanism, Shape and Composition Control of Semiconductor Nanocrystals. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots* (Eds. A. L. Rogach) (Vienna: Springer: 2008), Ch. 1, p. 1; https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1_1
50. Y. C. Lin, W. Chou, A. S. Susha, S. V. Kershaw, and A. L. Rogach, *Nanoscale*, **5**, No. 8: 3400 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3NR33928A>
51. P. Dagtepe, V. Chikan, J. Jasinski, and V. J. Leppert, *J. Phys. Chem. C*, **111**, No. 41: 14977 (2007); <https://doi.org/10.1021/jp072516b>

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

¹ Fig. 1. Optical absorption spectra of the samples: a) CdTe NP and SWCNT/CdTe; б) pure SWCNT.

² Fig. 2. SEM images of hybrid SWCNT/CdTe nanostructures at different scales.

³ Fig. 3. XPS C1s spectra of the samples: a) hybrid structures of SWCNT/CdTe NP; б) pure SWCNT after microwave irradiation; в) pure SWCNT without microwave irradiation.

⁴ TABLE 1. Energy position [eV] and width at half height (in parentheses) of the components of C1s core-level spectra for the samples.

⁵ Fig. 4. XPS O1s spectra of the samples: а) hybrid structures of SWCNT/CdTe NP; б) pure SWCNT after microwave irradiation; в) pure SWCNT without microwave irradiation.

⁶ TABLE 2. Energy position [eV] and width at half height (in parentheses) of the components of O1s core-level spectra for the samples.

⁷ Fig. 5. Schematic interpretation for the attachment mechanism of the CdTe nanoparticles to SWCNT.

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Vj, 78.67.Rb, 81.16.Be, 81.65.Cf, 88.40.hj, 88.40.jp

Fabrication of Cadmium Selenide (CdSe)–Porous Silicon (PSi) Solar Cell

N. H. Mohammad, Abdulkhaliq Ayuob Sulaiman,
and Abdullah L. M. Alabdullah

*College of Science, Department of Physics,
Mosul University,
Al Majmoaa Str.,
41002 Mosul, Iraq*

Chemical-bath deposition is used to prepare thin films of CdSe on *p*-type porous-silicon wafers at room temperature. Porous-silicon substrates are prepared using an electrochemical-etching method for etching time of 5 and 15 min. The energy gap of CdSe thin film is of 2.6 eV. Scanning electron microscope images and x-ray spectrum demonstrate that the films of the PSi–CdSe junction show that the films are crystalline with a small presence of the amorphous phase, and the grain size of CdSe compound is of about 38–41 nm. The junction shows *I*–*V* characteristics similar to that of ideal-diode and solar-cell characteristics.

Для приготування тонких плівок CdSe на пористих кремнієвих пластинах *p*-типу за кімнатної температури використано метод хемічного осадження у ванні. Пористі кремнієві підкладинки виготовлено методом електрохімічного щавлення з часом щавлення у 5 і 15 хв. Енергетична заборонена зона для тонкої плівки CdSe становила 2,6 еВ. Зображення, одержані за допомогою сканівного електронного мікроскопа, та рентгенівський спектр демонструють, що плівки на переході PSi–CdSe були кристалічними з невеликою присутністю аморфної фази, а розмір зерен сполуки CdSe $\cong$ 38–41 нм. На переході показано вольт-амперні характеристики, подібні до характеристик ідеальних діодів і сонячних елементів.

Key words: porous silicon, CdSe thin films, solar-cell characteristics, diode characteristics.

Ключові слова: пористий кремній, тонкі плівки CdSe, характеристики сонячних елементів, характеристики діодів.

(Received 3 April, 2024; in revised form, 3 June, 2024)

1. INTRODUCTION

Thin film of cadmium-selenide material has good optical and structural properties for the application of solar cell [1]. CdSe is highly photosensitive and has suitable band gap (of 1.7 eV) that matches the maximum intensity in the visible range of the solar spectrum. Compared to bulk form, nanoparticles of CdSe have gained more attention of researchers because of their interesting characteristics as window layer in photovoltaic cell (PV cell) [2]. These properties making CdSe suitable for several application, including optoelectronic applications [3], solar-cell applications [4], field effect transistor [5], light emitting diode [6], biomedical imaging devices [7]. Several techniques have been used in the preparation and doping of CdSe such as pulsed laser deposition [8], thermal evaporation [9], chemical-bath deposition [10, 11], spray pyrolysis [12, 13], and electrodeposition [14–16].

In our study, thin films of CdSe have been deposited on *p*-type porous-silicon substrate. Scanning electron microscope, x-ray spectroscopy and UV–Visible spectrometer were used to measure structural properties of PSi–CdSe junction.

2. EXPERIMENTAL METHOD

The photoelectrochemical-etching technique of porous silicon (*p*-type) with an orientation (111) and resistivity of 1–10 $\Omega\cdot\text{cm}$ was used. The sample of wafer silicon was dipped into an aqueous solution of HF (18 wt.%) and ethanol (99.9%) (1:1). The applied current was fixed at 15 mA/cm², and etching time was used of 5 and 15 min. Additionally, ethanol solution has a key role to increase the wet strength of the porous-silicon substrate that is important to enhance the lateral homogeneity of the PSi surface. Furthermore,



Fig. 1. Photoelectrical cell.

the etching cell was made of teflon connected with a rubber O-ring of 1.5 cm^2 diameter to permit it to touch the silicon wafer. The current was fixed by two electrodes; the first electrode is a stainless steel that was placed below the platinum-electrode electrolyte silicon. The cathode (second electrode) is a circular gold that is covered in the HF electrolyte; it is placed between the top part of an aluminium ring and the teflon (Fig. 1).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Thin films of CdSe have been deposited on glass substrates and porous-silicon wafers.

The optical, structural, and electrical properties of CdSe thin films and PSi-CdSe junction have been investigated.

The optical properties of the CdSe thin films are shown in Figs. 2, 3; the transmittance and refractive index increase with incident wavelength over the visible wavelength, while the absorbance and extinction coefficient decrease with wavelength. The energy gap of CdSe thin films was of about 2.6 eV.

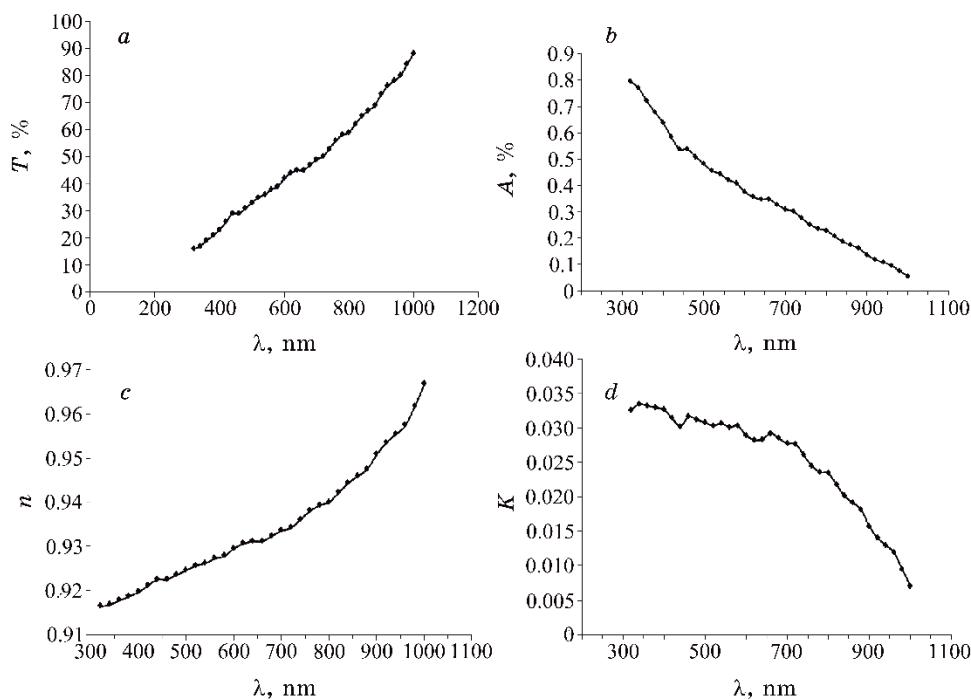


Fig. 2. The optical properties of CdSe thin film: (a) transmittance; (b) absorbance; (c) refractive index; (d) extinction coefficient.

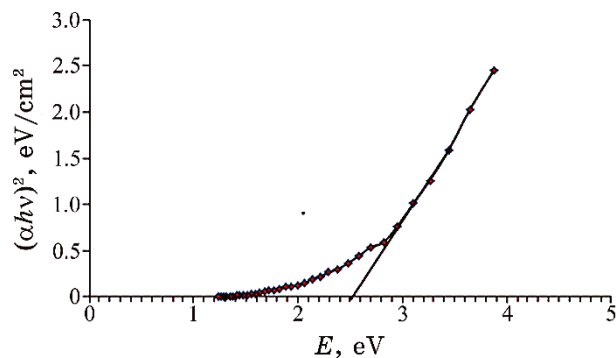


Fig. 3. The optical properties and energy gap of CdSe thin films.

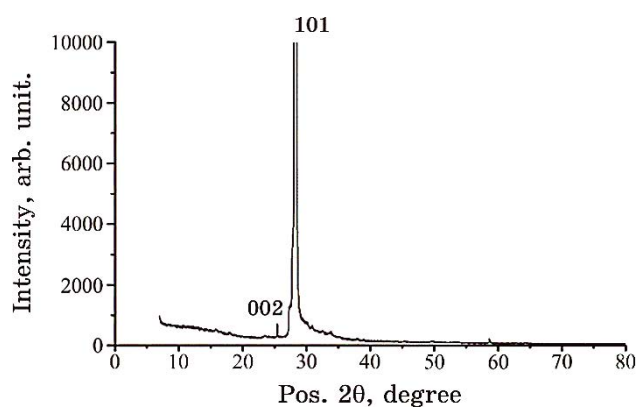


Fig. 4. XRD patterns of CdSe ('24 hrs-5 min' symbolically).

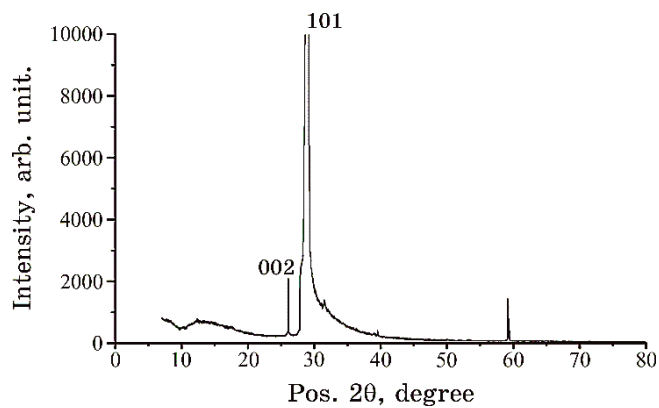


Fig. 5. XRD patterns of CdSe ('24 hrs-15 min' symbolically).

The x-ray spectrum of PSi–CdSe junction (24-hrs deposition time of CdSe film and 5-min etching time of silicon) shows two peaks; one of them was a distinctive high-intensity peaks at $2\theta = 28.8^\circ$ (b.c.c. structure) with orientation (101); the second low-intensity peak appears at $2\theta = 26.2^\circ$ with orientation (002) (Fig. 4). The x-ray spectrum of the other PSi–CdSe junction (24-hrs deposition time of CdSe film and 15-min etching time of silicon) shows a distinctive single high-intensity peaks at $2\theta = 29.8^\circ$ with (b.c.c. structure) orientation (101). The other low-intensity peaks appear at $2\theta = 27.67^\circ$ reflecting different structures with orientations (002) (Fig. 5).

The scanning electron microscope images of the samples prepared during 24-hrs deposition time of CdSe and 5-min etching time of silicon are shown in Fig. 6; they show inhomogeneous distribution of nanoparticles of CdSe compound covering the sample surface; the images also showed that the average grain size was within the range near 41.9075 that agree with XRD results. In Figure 7, the scanning electron microscope images of the samples prepared during 24-hrs

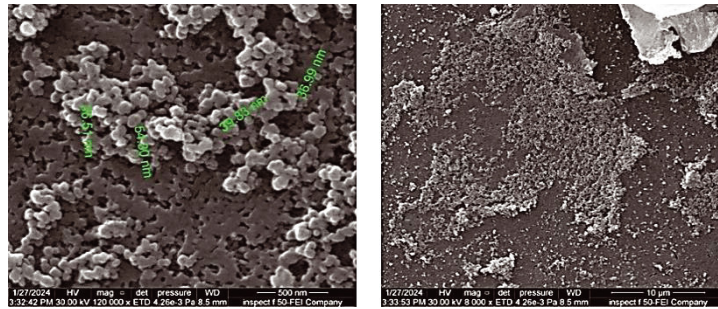


Fig. 6. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) picture of PSi–CdSe with CdSe deposition time of 24 hrs and silicon etching time of 5 min.

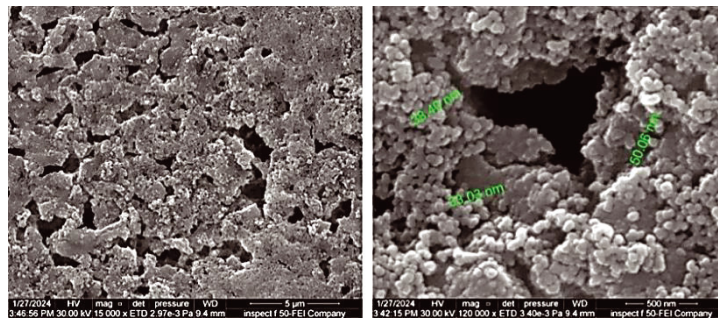


Fig. 7. FESEM picture of PSi–CdSe with CdSe deposition time of 24 hrs and silicon etching time of 15 min.

TABLE 1. Average grain size of PSi–CdSe junction.

Sample	Pos. 2 θ , °	<i>FWHM</i> left, 2 θ , °	<i>D</i> , nm	Average grain size, nm
Deposition time of CdSe— 24 hrs. Etching time of silicon— 15 min	7.2419	3.2168	2.474851	40.19941084
	12.5785	3.775	2.117426	
	15.3728	1.8086	4.432812	
	26.0562	0.0635	128.424	
	28.5163	0.767	10.68772	
	28.8293	0.3533	23.2188	
	28.8646	0.0753	108.9489	
	28.9302	0.8015	10.23713	
	29.2693	0.6624	12.39638	
	30.5024	1.8478	4.456624	
	38.8264	0.3838	21.94805	
	59.2158	0.0597	153.0503	
Deposition time of CdSe—24 hrs. Etching time of silicon—5 min	14.3183	1.5622	5.125841	38.05298087
	18.002	0.2127	37.81938	
	23.5521	0.0586	138.496	
	25.3949	0.1153	70.63481	
	27.4487	0.4005	20.42072	
	27.7909	0.1845	44.36041	
	28.2043	0.1235	66.33079	
	29.5605	1.0648	7.716785	
	31.1957	1.5861	5.200614	
	32.8832	2.5677	3.226081	
	33.8205	1.9111	4.345094	
	37.9183	0.3665	22.92084	
	38.8808	0.0727	115.8882	
	45.3173	0.1635	52.65465	
	49.6394	1.089	8.037551	
	53.5337	1.3898	6.402139	
	58.6366	0.1232	73.95355	
	63.7559	6.5868	1.420229	

deposition time of CdSe and 15-min etching time of silicon are shown; the images show the formation of CdSe nanotubes with various orientations covering the entire sample surface with presence of some clusters. The average grain size of CdSe was of about 40.497 nm, and this agrees with XRD results (Table 1) too.

The I – V characteristics of the PSi–CdSe have been measured for both samples (Fig. 8). The junctions show ideal characteristics of the diode in both forward and revers bias. The solar-cell characteristics of the PSi–CdSe also have been measured for both samples (Fig. 9). The junctions show ideal solar-cell characteristics, where the out power, efficiency and fill factor increase with etching time of silicon as shown in Fig. 8 and Table 2.

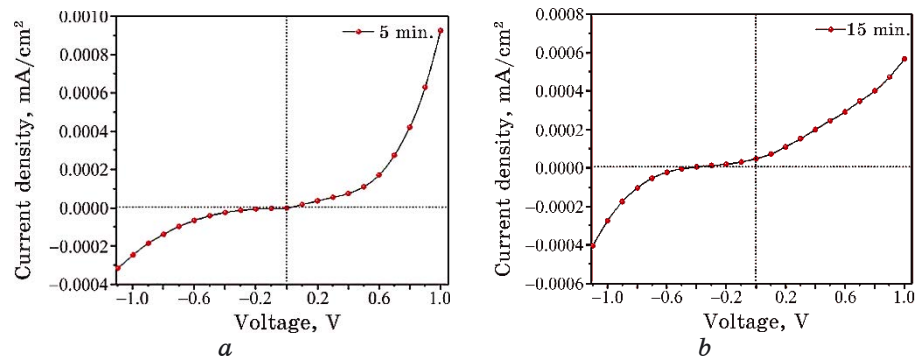


Fig. 8. I – V characteristics of the PSi–CdSe junction: (a) 24-hrs deposition time of CdSe and 5-min etching time of silicon; (b) 24-hrs deposition time of CdSe and 15-min etching time of silicon.

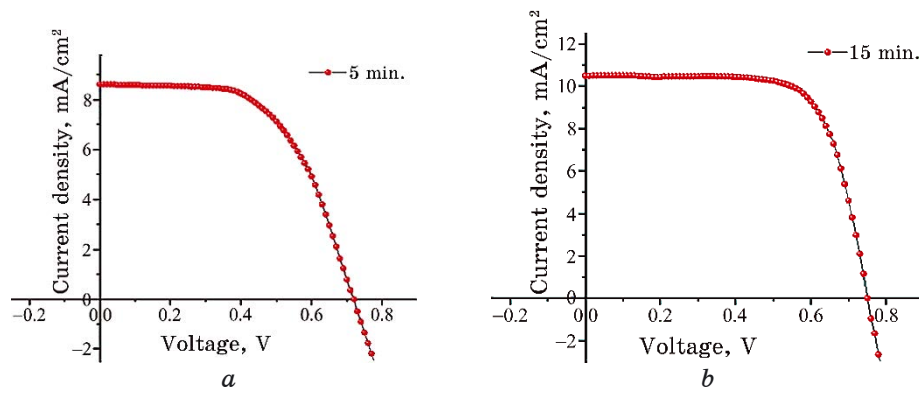


Fig. 9. Solar-cell characteristics of the PSi–CdSe junction: (a) 24-hrs deposition time of CdSe and 5-min etching time of silicon; (b) 24-hrs deposition time of CdSe and 15-min etching time of silicon.

TABLE 2. Out power, efficiency, and fill factor of PSi–CdSe solar cell.

Parameters	Unite	Deposition time—24 hrs, etching time—5 min	Deposition time—24 hrs, etching time—15 min
Area	Cm ²	1	1
P_{in}	Mw/cm ²	100	100
J_{sc}	mA/cm ²	2.385	2.507
V_{oc}	V	0.330	0.360
J_{max}	mA/cm ²	2.021	2.203
V_{max}	V	0.250	0.270
FF		0.642	0.659
PCE	%	0.505	0.595

4. CONCLUSIONS

Thin films of CdSe have been deposited for 24-hrs deposition time; the film was deposited on porous silicon prepared during 5-min and 15-min etching periods. The energy gap of CdSe thin films was of 2.6 eV. The grain size of both junctions was of about 38–41 nm. The junctions show ideal characteristics of diode and solar cell. The fill factor and efficiency was of 0.642, 0.505 for 5-min etching time junction and 0.659, 0.595 for the 15-min etching time junction, respectively.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Physics Department, College of Science and Mosul University for their supporting to finish our research.

REFERENCES

1. Diksha Garg, Kandi Sridhar, Baskaran Stephen Inbaraj, Prince Chawla, Manikant Tripathi, and Minaxi Sharma, *Bioengineering*, **10**, Iss. 9: 1010 (2023); <https://doi.org/10.3390/bioengineering10091010>
2. M. Dhanam, R. R. Prabhu, and P. K. Manoj, *Materials Chemistry and Physics*, **107**, Iss. 2–3: 289 (2008); doi:10.12785/ijtfst/030205
3. S. K. Shinde, D. P. Dubal, G. S. Ghodake, and V. J. Fulari, *Materials Letters*, **126**: 17 (2014); doi:10.1016/j.matlet.2014.06.099
4. R. Yu, Q. Lin, S. F. Leung, and Z. Fan, *Nano Energy*, **1**, No. 1: 57 (2012); doi:10.1088/0022-3727/49/21/215103
5. Himanshu, Kamlesh, D. Suthar, and M. S. Dhaka, *Solid State Communications*, **371**: 115264 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115264>
6. S. Velumani, X. Mathew, and P. J. Sebastian, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **76**, Iss. 3: 359 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00288-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00288-X)
7. Payal Chauhan, Alkesh B. Patel, Som Narayan, Jyoti Prasad, C. K. Sumesh, G. K. Solanki, K. D. Patel, Saurabh S. Soni, P. K. Jha, V. M. Pathak, and Vikas Patel, *Journal of Alloys and Compounds*, **862**: 158016 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158016>
8. M. A. Hernandez-Perez, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J. R. Vargas-Garcia, and E. Rangel-Salinas, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **40**, Iss. 7: 2535 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.10.102>
9. Kriti Sharma, Alaa S. Al-Kabbi, G. S. S. Saini, and S. K. Tripathi, *Materials Research Bulletin*, **47**, Iss. 6: 1400 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.008>
10. S. S. Kale and C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **62**, Iss. 2: 103 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00139-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00139-X)
11. P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delekar, and I. S. Mulla, *Semiconductor Science and Technology*, **19**, Iss. 1: 70 (2003);

- doi:10.1088/0268-1242/19/1/012
12. T. Elango, V. Subramanian, and K. R. Murali, *Surface and Coatings Technology*, **123**, Iss. 1: 8 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00163-2)
 13. A. A. Yadav, M. A. Barote, and E. U. Masumdar, *Materials Chemistry and Physics*, **121**, Nos. 1–2: 53 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.039>
 14. S. J. Lade, M. D. Uplane, and C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **68**, Nos. 1–3: 36 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00280-7)
 15. Boaz Alpers, Helene Demange, Israel Rubinstein, and Gary Hodes, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, Iss. 24: 4943 (1999); <https://doi.org/10.1021/jp983368f>
 16. A. K. Ayal, Z. Zainal, H. N. Lim, Z. A. Talib, Y. C. Lim, S. K. Chang, and W. N. M. Amin, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**: 5204 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4414-8>

PACS numbers: 61.05.cp, 68.55.J-, 73.61.Le, 78.30.Hv, 78.55.Hx, 78.67.Bf, 81.07.Bc

A Review on Synthesis and Characterization of Some Copper-Oxide Properties and Potential Application

Kenza Almi, Maria Nor Elyakin Boumezrag, and Said Lakel

*Laboratory of Metallic and Semiconducting Materials,
University of Biskra,
07000 Biskra, Algeria*

This review focuses on the synthesis and characterization of *p*-type metal-oxide (*p*-type CuO) semiconductor thin films used for chemical-sensing applications. *p*-Type CuO thin film exhibit several advantages over *n*-type metal-oxide, including a higher catalytic effect, low humidity dependence, and improved recovery speed. However, the sensing performance of CuO thin film is strongly related to the intrinsic physicochemical properties of the material and their thickness. The latter is heavily dependent on synthesis techniques. Many techniques used for growing *p*-type CuO thin film are reviewed herein. Copper oxide is called a multifunctional material by dint of possessing a broad range of the chemical and physical properties, which are often highly sensitive to changes in processing parameters, although, extensive research and development, the optimization of the processing parameters are still in full development until today, where the overall research found that the different properties of copper oxide are based on the experimental conditions. In this extensive review, we focus more on discussing the effect of major synthesis processing parameters such as precursor solution, annealing temperature, and thickness of the nanomaterial, which various researchers have obtained. These factors are critical overviewed, evaluated, and compared.

Цей огляд зосереджений на синтезі та характеристиці тонких напівпровідникових плівок на основі металооксиду *p*-типу (CuO *p*-типу), що використовуються для хемічної сенсифікації. Тонкі плівки CuO *p*-типу мають ряд переваг над металооксидом *n*-типу, включаючи вищий каталітичний ефект, низьку залежність від вологості та поліпшену швидкість відновлення. Однак сенсорна продуктивність тонкої плівки CuO тісно пов'язана з власними фізико-хімічними властивостями матеріалу та його товщиною. Остання сильно залежить від методів синтезу. Тут розглянуто багато методів, що використовуються для вирощування тонкої плівки CuO *p*-типу. Оксид Купруму називають багатофункціональним матеріалом завдяки широкому спектру хімічних і фізичних

властивостей, які часто дуже чутливі до змін параметрів оброблення, хоча завдяки широким дослідженням і розробкам оптимізація параметрів оброблення все ще перебуває в повному розвитку дотепер. Загальні дослідження показали, що різні властивості оксиду Купруму залежать від експериментальних умов. У цьому розширеному огляді ми більше зосереджуємося на обговоренні впливу основних параметрів синтезу, таких як розчин-провісник, температура відпалу та товщина наноматеріалу, які вже одержали різні дослідники. Ці чинники критично розглянуто, оцінено та порівняно.

Key words: semiconductor copper oxide, synthesis methods, *p*-CuO thin films, precursor solution, annealing temperature.

Ключові слова: напівпровідниковий оксид Купруму, методи синтезу, тонкі плівки *p*-CuO, розчин-провісник, температура відпалу.

(Received 24 December, 2023; in revised form, 27 December, 2023)

1. INTRODUCTION

In the technology industry, semiconductors are critical tools for nanoscale electrical transportation due to their physical and chemical properties. It is seen as a promising material due to its appropriate band gap and high absorption coefficient in the visible light region. Apart from good optical and electrical properties, the material has many advantages such as the availability and abundance of raw materials, the non-toxic nature and the low cost of production [1].

Among these materials copper oxide, which is a compound with the binary copper–oxygen system, contains two stable phases: Cu₂O (cuprite) and CuO (tenorite). In addition to these stable phases, a metastable one is also reported: Cu₄O₃ (paramelaconite) [2].

Different processes can be used to deposit copper oxide in thin films. One can note the chemical processes consist in elaborating the material by chemical reaction or molecule decomposition such as electrodeposition [3], chemical vapour deposition [4], SILAR [5], sol–gel [6]. Instead, the physical processes consist in developing the film by extracting the material from a target, for instance, sputtering [7], thermal oxidation [8], and plasma evaporation [9].

Cupric oxide (CuO) has attracted a lot of interest due to its fundamental and technological potential, especially, in several industries [10], where it has been employed as a basic material in photocatalytic reactions [11, 12], inertness sensors [13], nonenzymatic glucose sensors [14], ammonia sensing [15], antibacterial activity [16], oxide architectural pores [17], polymer solar cells [18], antifungal agents [19]; and CuO nanoparticles are also used in dry cell batteries as lithium-ion batteries [20, 21].

Developing a good quality material and mastering its structural, optical, and electrical properties are a major challenge. In this respect, the quest for the most efficient synthesis process, which yields not only large quantities but also high-quality and advanced material properties, continue.

The aim of this review devoted mainly to the properties of CuO thin films is to explain experimental-factors' consideration required during sample handling, and preparation according to the need imposed by the type of application; its beginning with the influences of preparation materials, until finished, form-ready samples, future research directions are also discussed.

2. INFLUENCE OF DEPOSITION PARAMETERS ON THIN FILM PROPERTIES

It will be illustrated the fundamentals of the synthesis of copper oxide with a particular focus on its influencing factors. Physical properties will be described depending on the method adopted in the preparation, and will be discussed stressing the consideration of the factors required during sample handling, preparation, and analysis.

2.1. Influence of Precursor Solution

The precursor solution is the first important process variable. Solvent, type of salt, concentration of salt, and additives influencing the physical and chemical properties of deposited film can be tailored by changing the composition of the precursor solution.

Figure 1 shows schematic diagram of the synthesis of CuO nanostructures.

2.1.1. Salt and Alkali-Metal Solution

In principle, any kind of soluble copper salt could be used as a precursor to prepare CuO nanostructures without much difference, or, at least, there seems to be less report on the effect of copper-salt precursor. Different copper salts such as chloride, nitrate, sulphate, and acetate were used to prepare CuO nanomaterials [22]. However, the influence of different copper salts was not discussed in detail. However, inorganic salts such as nitrates are often used, as precursors for sol-gel CuO-based materials, even though their main drawback is related to the inclusion or difficult removal of anionic species in the final product. Using copper acetate as a precursor, the acetate groups, as contaminants of the gel, decompose under annealing producing combustion volatile by-products [23]. Authors mentioned that the use of cop-

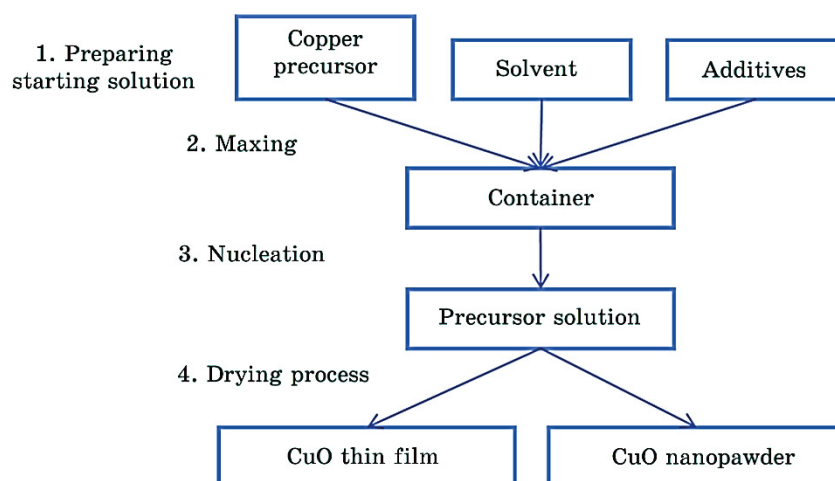
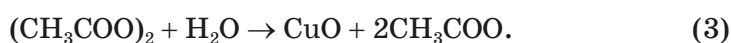
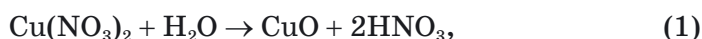


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis of CuO nanostructures.

per perchlorate instead of copper acetate yields a turbid suspension, *i.e.*, coagulation of the particles takes place [24]. This is also obtained, when using copper sulphate as a precursor [25]. The equations of the chemical paths of CuO deposition based on the various precursors in distilled water are as follow:



In order to that, particle size and uniformity of copper nanoparticles prepared from copper acetate seem better than those from inorganic copper salt do. A reasonable explanation is that carboxylate groups are still adsorbed on the surface of the copper-oxide nanoparticles and play the role of a surfactant and suppress nanoparticles from growth and aggregating process [26].

2.1.2. Solvent

The term ‘solvent’ refers to a class of liquid organic chemicals of variable lipophilicity and volatility, small molecular size, and lack of charge, accordingly, which are frequently used to dissolve, dilute, or disperse materials, which are insoluble in water. Solvents are classified largely according to molecular structure or functional group. Classes of solvents include aliphatic hydrocarbons, many of which are chlorinated (*i.e.*, halocarbons), aromatic hydrocarbons, alcohols,

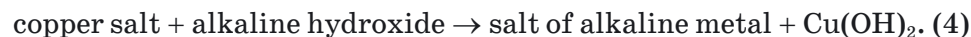
ethers, esters/acetates, amides/amines, aldehydes, ketones, complex mixtures that defy classification [27].

Indeed, one of the most crucial elements of wet chemical techniques is the solvent, where it has a noteworthy influence on the performance of the reaction and allows thermodynamic and kinetic control over a chemical reaction. It also greatly influences the stability and morphology of the synthesized particles; little consideration has been given to how the solvent affects alkoxides gels. This part of the review of published works on alkoxide sol-gel processing is pertaining to the role of the solvent. It is necessary to use a common solvent to bring them into the solution [28].

Two primary criteria for the solvents used to synthesize CuO nanostructures are as follow:

- (i) they dissolve copper and alkali hydroxide compounds;
- (ii) they can be washed away easily or decomposed during the washing and drying process without leaving any detrimental impurities or residues in the final nanoproducts.

As seen in the following equation, copper-oxide nanoproducts are, as observed in the following Eq. (4), generated [29]:



Alcohols are the most commonly used solvents. However, any family of organic liquids capable of hydrogen bonding with water can be employed, such as amines, amides, or ketones. Water was also used less in some reports, but without additives, which lower the surface tension and, thus, the appearance of defects. Researchers tend to use organic solvents. The majority of research on sol-gel processing has used methanol or ethanol as the solvent [30].

The synthesis process should pay close attention to a number of secondary parameters, including viscosity, surface tension, volatility, reactivity, toxicity, and cost.

Firstly, the use of these solvents imposes compliance with safety standards regarding their toxicity. The main determinants of a solvents' inherent toxicity are as follow:

- (i) dimensional morphology: courser nanoparticles were lesser hazardous to finer ones;
- (ii) facet charge: nanoparticles' toxicity is amplified by positive charge; this affirmative load uplifts the reactions amidst nanoparticles and cells;
- (iii) dissolution: the CuO-nanoparticles' shattering is dependent on pH and temperature of the mixture and that influences their toxicity [31]; subtle differences in chemical structure can translate into dramatic differences in solvent toxicity [32] (*i.e.*, methanol, ethylene glycol, and isopropyl alcohol are referred that 'toxic alcohols') [33]; in fact, in

most of the reports, CuO nanoparticles were prepared by utilizing water as certainly the cheapest safest and most environmentally friendly solvent.

On the other hand, the hydrolysis and polymerization kinetics are impacted by the viscosity of the solvent, which alters the solution. A high viscosity will impede the reaction and lengthen the gelation period by reducing the mobility of the catalyst and reactants through the solution.

Increasing the viscosity ratio causes the particles to agglomerate. In the case of a highly viscous solvent, the viscosity resists particle movement. As a result, the particles keep their initial distribution [28, 34].

In another part, in the case of a solvent with a low viscosity, the solvent easily moves between the particles, and the surface tension then causes the particles to agglomerate. In the midst of the agglomerated particles, the solvent is prevented from evaporating consequently; the amount of available gel depends on the extent of the agglomeration.

Moreover, the surface tension σ of the used solution controls the droplet shape impact. Both solution surface tension and dissociation enthalpy alter the microstructure of the formed film as the surface tension σ increases, the connectivity of the pores decreases, and the structure increases. In the case of large surface tension, the surface tension overcomes the viscosity resistance and causes the particles to agglomerate. In the midst of agglomerated particles, evaporation stops, and, consequently, the remaining amount of gel increases.

As mentioned earlier, pure CuO films studied using different solvents affect the morphological properties [35, 36]. The using water as solvent larger particles of irregular shape and intricate structures as 3-dimensional structures were obtained [37–40]. Figure 2 shows the morphologies of copper oxides having different morphologies: (a) nanostructures, (b) nanowires, (c) nanostructures, (d) nanobelts, (e) nanostructures, (f) hollow spheres.

Noteworthy, they headed to use the organic solvent as a substitute. Among these solvents were the alcohols-synthesized CuO nanoparticles. Using a varied alcohol such as methanol, ethanol, and propanol exhibits more homogeneous surface, and decreasing in the grain size by using modified solvent was found to be comparable with a previous study [42].

In the same context, some research attributed the increase in the grain size in the films' synthesis by the alcohols' solvent to the increase of hydroxyl groups [43, 44].

Within this framework, the optical and electrical properties are also studied, but to lesser extent, most researches linked these changes to the type of solvent used. As reported by P. Mallick, the absorbance of CuO sample synthesized with propanol solvent shows faster exponential decrease indicating more strain generation in this case [45]. The behav-

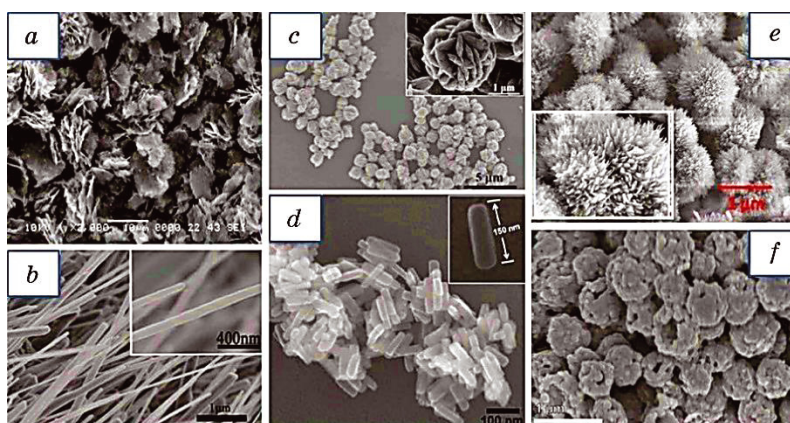


Fig. 2. Shows the morphologies of copper oxides having different morphologies: (a) nanostructures; (b) nanowires; (c) nanostructures; (d) nanobelts; (e) nanostructures; (f) hollow spheres.

variation of absorbance is typical for many semiconductors and can occur for a variety of reasons such as internal electric fields within the crystal, deformation of lattice due to strain caused by imperfection, and inelastic scattering of charge carriers by phonons [46]. Other study by N. Zayyoun focuses on the solvent effects using water, ethanol and propanol. They found that direct gap energy values were increased with decreasing particles' diameter of this solvents, accordingly [47]. There has been on other work in this filed by A. Y. Fasasi; using distilled water and ethanol, he have found that films produced using alcohol have more disordered states, and this manifest itself in the reduced band gap compared with that of aqueous samples; the values obtained are of 920 and 640 meV for CuO films from alcohol and distilled water-based precursors, respectively. The least attention was paid to the electrical properties as reported by A. Y. Fassasi; he has been observed that the values of resistivity recorded using ethanol as a solvent 21% are greater than the values obtained for the aqueous samples [48].

2.1.3. Additives

The formation of a stable sol is employed to simplify the complete dissolution of the precursor-alcoholic medium [51]. They act as base or acid and/or chelating agent. Alkali metal hydroxides, alkanolamines, alkylamines, carboxylic acids, acetylacetone and polyalcohols are used for this purpose [52].

The authors reported that the deposition efficiency and crystallinity of the films deposited by adding additives, which act as stabilizers or catalyst during the reaction, was improved.

TABLE 1. Summary on the effect of solvent on the properties of copper oxide.

Method	Precursors and synthesis conditions	Solvent	Morphology	Structure	Crystallite size [nm]	Band gap, eV
Sol-gel [45]	precursor: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stirred: 1 h dried at 200°C calcined 300°C for 1 h, pellets were annealed at 500°C for 1 h	Ethanol propanol	nanoparticles	CuO monoclinic	28.57 nm 36.76 nm	direct band gap 1.18 eV 1.21 eV indirect gap ethanol and propanol 3.57 eV
Sol-gel [47]	$(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$ and NaOH stirring 2 h dried at 50°C	Propanol water	— needle-shaped and small spherical particles; — spherical and aligned along the c-axis; — spherical nanoparticles		9.5 nm 7 nm (about 4 nm)	direct band gap 4.2 eV 4.3 eV 4.9 eV
Sol-gel [49]	$(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ concentration of 0.1 M temperature up to 480°C	Methanol distilled water	methanol: interconnected structure with no distinguished grain boundaries and with separated pores over the whole surface; water: homogeneous surface of a dense structure.	CuO monoclinic crystal phase	by SEM grain size ranging from 40 to 160 nm from the water	2.13 eV for water, 2.18 for methanol

Continuation TABLE 1.

Method	Precursors and synthesis conditions	Solvent	Morphology	Structure	Crystallite size [nm]	Band gap, eV
Spray pyrolysis [48]	CuCl ₂ concentration 0.1 M substrate, $T = 320^{\circ}\text{C}$ distance 23 cm annealing, $T = 500^{\circ}\text{C}$	ethanol distilled water	No	CuO phase Cu _{1.008} O _{0.992} Cu _{0.956} O _{1.044} , respectively	No	ethanol: 1.58 eV water: 1.79 eV
	potassium oxalate, copper sulphate stirring and heated at 60°C for 30 min cooled in ice water bath	ethanol water methanol	nanoparticles	CuO monoclinic	11.4 nm 10.8 nm 8.4 nm	4.21 4.47 4.58
Photolysis [50]						

D. S. C. Halin *et al.* have shown the addition of polyethylene glycol will increase the viscosity of solution due to chain length effects. Since the polyethylene glycol additive can avoid the particle aggregation occurring in the sol–gel solution, the grain size was reducing from 104 nm to 83 nm. Also, the addition of polyethylene glycol will produce crack free films with high optical absorbance [53], whereas, P. Samarasakara *et al.* demonstrated that ethylene glycol is a better additive compared with the polyethylene glycol [54].

Instead, hydroxide and potassium hydroxide are base agent which provides hydroxyl ion, which is strongly associated with reactions that form nanocrystals [55]. This explained by the increase in OH⁻ ions with the pH, accelerating the process of CuOH formation Eq. (5) provoking a faster crystallization of Cu₂O Eq. (6) [56]:



This fast crystallization reduces interstitial defects, allowing to the interstitial atoms move to the boundaries, relaxing the crystal and consequently reducing its size [57, 58].

Within the search of the authors, at bath pH $\cong$ 9.0, the (100) plane are produced and, in higher bath pH $\cong$ 11.0, the (111) are produced [59–61].

Other common additives are the alkanolamines, *i.e.*, monoethanolamine [MEA; (HOCH₂CH₂) NH₂] [62], diethanolamine [DEA; (HOCH₂CH₂)₂NH] [54], triethanolamine [TEA; (HOCH₂CH₂)₃N] [63] are the most widely used in the CuO thin film fabrication. Likewise, acetic acid (Ac. Ac.; CH₃COOH) [64] and lactic acid (Lactic Ac.; CH₃CHOHCOOH) [65] tartaric acid [66], oxalic acid [66], malic acid [66, 67] also added as complexing agent. Sometimes, it is preferable to use only a single additive in certain circumstance for better dissolution of the mixture.

As main results, used alcohols as a solvent implying produce an excellent characteristic and of nanostructure materials specially, when they are used with organic precursor, in addition if they are added to the additives they result from it more homogeneous layers, the alkanolamines are among the additives most compatibility with the result which mentioned earlier.

2.1.4. Molarity

Thin films and their properties are related to those of the initial solution [68, 69]. The used solution controls the crystallinity, film microstructure and optical properties.

Many studies investigated what effects molarity had on the structure, electrical and optical properties and surface morphology of the thin films. They concluded that, with the change in molar concentration the properties including density, porosity and gelation time are all significantly impacted consequently, the crystallite size varies, structural parameters change systematically, the shape of crystallites changes, the transmittance decreases [70, 71].

2.1.4.1. Structural Properties

Whatever, the precursor nature or the elaboration method, CuO thin films are generally polycrystalline in nature with monoclinic structure and XRD peaks corresponding to the (111), (002) this two main peaks at the angles $\cong 35.5^\circ$ and $\cong 38.7^\circ$ [74] and in some case, a small peak (110), (200), (202), (113), (311), (220) with $2\theta = 32.52, 48.74, 58.30, 61.56, 66.25, 68.13$, respectively [72]. Most studies conducted on the impact of focus on synthesis have found that there is a relationship between the vary concentrations and structural parameters. There are observed an increase in peak intensity and a narrowing in width with increasing molarity of precursor solution. Furthermore, the strain decreased with the increase of molarity, reflecting the decrease of cohesive force in the film–glass interface. Specifically, low concentration results in no supersaturation, whereas high concentration results in higher supersaturation and aggregation of small size nuclei to form large particles and favours the nucleation under heterogeneous system [73].

2.1.4.2. Optical and Electrical Properties

Indeed, a maximum transparency in the visible region was showed for the lower concentration values, while it is increasing with this last.

The absorption edge in the transmittance spectra of the thin films shifts towards higher wavelength region by the increasing of molarity.

Photoluminescence (PL) spectra are required to investigate the levels and amounts of defects in CuO thin films.

In one case, they found the spectrum is composed mainly of a small and sharp peak located at 668 nm (1.86 eV) and a red broad one located at the 723 nm. The former peak is associated to the band-to-band transition since its energy is close to the value of the CuO bandgap. However, the red peak originates from the defects localized in the forbidden band of CuO material such as single ionized oxygen vacancy, the red peak intensity was enhanced with increasing the salt concentration suggesting that increasing the salt molarity leads to the formation of larger concentration of electronic point defects in CuO thin films [73].

TABLE 2. Summary on the effect of molarity on the properties of copper oxide.

Method	Precursors and synthesis conditions	Molarity, M	Structure	Crystallite size [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Spray pyrolysis [72]	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O distilled water substrate temperature: 350°C the flux was maintained at 2 ml·min ⁻¹ the distance between the nozzle and the substrates was fixed at 20 cm	0.05	CuO phase CuO phase with Cu ₂ O phase	19	No	the contact angle measurement revealed that all the deposited films are hydrophobic, with contact angles 103.4°, 108.9°, 114° and 121° respectively with increasing of molarity; the thickness increases from 20 to 110 nm as the precursor concentration increases from 0.05 to 0.2 M, a decrease in film thickness for 0.3 M to around 75 nm; the electrical resistances 109, 54, 57 and 20 kΩ, respectively; gas sensing measurements confirm that 0.05 M sample is sensitive to different CO ₂ concentrations; the gradual disappearance of porosity makes 0.2 M and 0.3 M films less sensitive; the porous structure disappears for 0.1, 0.2 and 0.3 M; the surface of the film shows regular distribution of tubular like shape pores for 0.05 M
		0.1		20		
		0.2		28		
		0.3		16		

Continuation TABLE 2.

Method	Precursors and synthesis conditions	Molarity, M	Structure	Crystallite size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Sol-gel spin-coating method [73]	[(CH ₃ COO) ₂ Cu/H ₂ O] 2-methoxyethanol [C ₂ H ₅ O ₂] diethanolamine [NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂] a speed of 4000 rpm for 30 s annealed at temperature 550°C for 1 h	0.1 0.3 0.5	polycrystalline nature with monoclinic structure of CuO	crystallites size increase with increasing the molar concentra- tion	3.68 eV 2.56 eV 2.44 eV	thickness 132, 175 and 252nm respectively; the resistivity value increases slightly from 84 Ω cm to 124 Ω cm with the molar concentra- tion
Spray pyrolysis [77]	(CuCl ₂ , 2H ₂ O), double distilled water; substrate temperature: 400°C, carrier gas: com- pressed air rate of spray: 4ml/m; angu- lar distance: 25cm	0.05 0.1 0.15	CuO thin films are polycrystalline in nature	13 17 23	1.76 1.50 1.45	

Continuation TABLE 2.

Method	Precursors and synthesis conditions	Molarity, M	Structure	Crystallite size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
A jet- nebulizer spray pyrolysis [78]	[Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O] double distilled water; substrate temperature: 400°C; angular distance: 5 cm	0.1	CuO thin films are monoclinic crystal phase in nature		2.1	average thickness :98, 109, 112 nm; microstrain: 0.0025, 0.0019, 0.0015 dm ⁻² : 5.60301, 3.25719, 1.88748 average conductivity: 9.02·10 ⁻⁹ , 2.55·10 ⁻⁸ and 2.75·10 ⁻⁸ S/cm
		0.2			1.9	
		0.3			1.8	
Spray pyrolysis [76]	(CuCl ₂ ·2H ₂ O), inde-ionized water; rate of spray: 5 ml·min ⁻¹ ; substrate temperature: 350°C; annealing temperature: 400°C for 2 h.	0.05	monoclinic structure of CuO	10	No	microstrain 2.71, 1.62, 162; resistivity ρ (Ω·cm): 0.0579, 0.0680, 0.0159; Hall coefficient RH (10 ⁻² cm ³ /1°C): 1.69, 9.51, 34.25.
		0.1		17		
		0.15		17		

Continuation TABLE 2.

Method	Precursors and synthesis conditions	Molarity, M	Structure	Crystallite size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Air-pressurized spray pyrolysis [74]	CuCl ₂ ·2H ₂ O, distilled; water, rate of spray: 0.014 mL/s, substrate temperature: 300°C, angular distance: 15 cm	0.01	polycrystalline nature with monoclinic structure of CuO	4.3	from 1.59 to 1.91	thickness: 17, 25, 67, 160, 467 nm; the disorder values decrease from 0.60 to 0.30 eV
		0.02		10.8		
		0.05		14.1		
		0.1		12.8		
		0.2		14.7		
Chemical spray pyrolysis (CSP) technique by spraying [79]	(Cu(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O) compressed purified air was used as the carrier gas (0.4 kg/cm ²); substrate temperature: 350°C; rate of spray: 5 ml·min ⁻¹ ; angular distance: 30 cm	0.1	amorphous CuO with monoclinic structure	37 nm	2.55	thickness: 1.03, 1.54, 1.94 nm; microstrain ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$): 0.973, 0.695
		0.15		52 nm	2.50	
		0.2				
Sol-gel spin coating [80]	Cu(CH ₃ COO)·H ₂ O, polyethylene glycol (PEG, H(OCH ₂ CH ₂) _n ·OH) diethanolamine (DEA, C ₄ H ₁₁ NO ₂)	0.30	No	grain size: 63.30;	1.90	thickness 302.38, 349.78, 358.56, 517.86, 662.33 nm; resistivity decreases: 12.76 Ω/cm at 0.5 M; conductivity increases: 0.07S/m at 0.5 M
		0.35		60.36;	1.80	
		0.40		73.70	1.63	
		0.45		60.74	1.59	
		0.50		67.34	1.51	

From the literatures, the increase of grain size resulting reduction in grain boundary scattering, which leads to larger electromobility and enhanced conductivity. Hence, the films of higher molarity have low resistivity. On other hand, carrier concentration increased with increasing molarity of precursor solution [78].

3. EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE

Annealing temperature is an important parameter in the elaboration of thin films where the deposition temperature is involved in all mentioned processes its effect on membranes properties has been studied [81, 82]. Overall results suggest that the formation of CuO nanostructures with different shape, size and morphology can be achieved using different annealing temperatures *via* these routes. The improvement in their crystallinity and purification can be further attained by controlling of the temperatures [83].

3.1. Structural Properties

Temperature affects the structural structure of copper oxide films, and this means that its effect is clear on the optical, electrical and morphological properties. It was found in many studies that, by increasing the temperature from room temperature to higher degrees, the phases of the films change. When the Cu₂O thin films are annealed molecular vibrations increases and lattice oscillations cause the weak bonds resulting the break and switch to CuO crystal structure. Figure 3 shows the crystal structure of CuO and Cu₂O. These structures arise as more stable structures because of their strength [84–88]. This

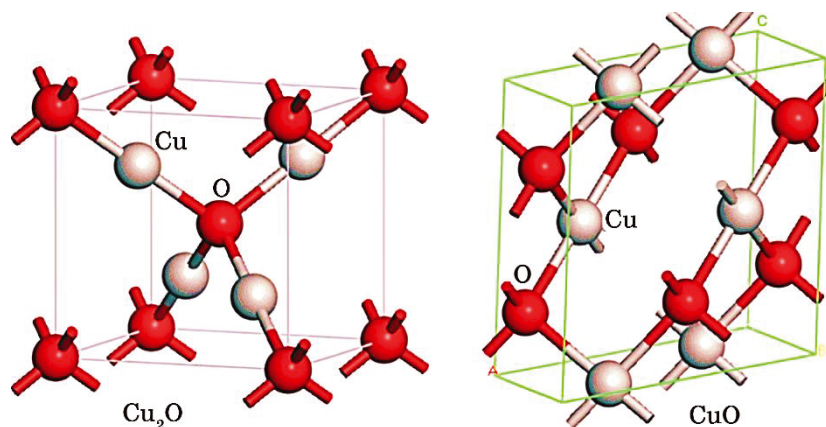


Fig. 3. Crystal structure of CuO and Cu₂O.

means that higher temperature caused significant oxidation of pure copper in air as shown in Eq. (7):



Continued increase in temperature leads to further oxidation of Cu nanoparticles (NPs):



The oxidation kinetics depends on many factors such as temperature, oxygen partial pressure, annealing time, *etc.* [89].

Observed during formation of a Cu oxide shell (Cu_xO) followed the order Cu_2O , and CuO with increasing temperature. We note that the formation of pure Cu_2O thin films occurs at low temperatures (around 200°C), while the formation of a pure CuO films requires higher temperature ranged from 300 to 500°C . However, the formation of Cu_4O_3 phase mixed with other CuO compounds are rarely [90]. The films deposited at low temperature showed clearly the peaks, which indicate Cu_2O (cuprite) phase corresponding to (111) plan observed at $\cong 2\theta = 36.4^\circ$ [91, 92]. That is the last one becomes unstable at partially converted to CuO (tenorite) represents the mixed phase of copper, which match reflections forms near (111) for CuO and decrease in peak (200) for Cu_2O [93]. Down to the pure phase of CuO (tenorite) with (111) plan positioned at ($\cong 2\theta = 38.7^\circ$) and in some cases, ($\bar{1}00$), is a diffraction peak at 35.4° with a gradual rise in temperature reported by Khojier *et al.* [94]. Figure 4 illustrates XRD patterns of the as-

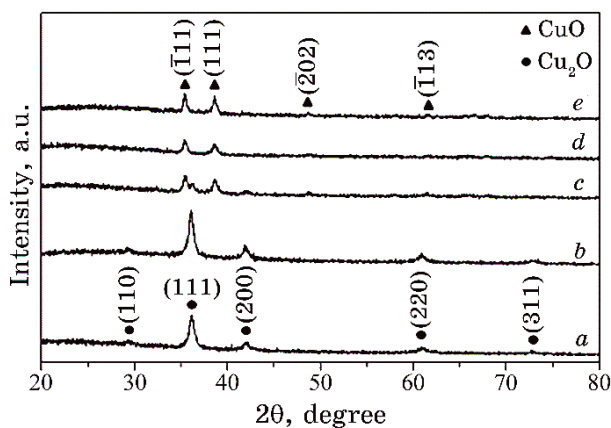


Fig. 4. XRD patterns of copper oxide films: (a) the as-deposited film; (b) the film annealed at 200°C for 1 h, and the films annealed at 300°C for (c) 1; (d) 2; and (e) 4 h, respectively.

deposited and annealed thin films [95].

However, when the oxidation temperature was higher, the transformations that occur in the membranes from one phase to another do not mean the complete disappearance of the other phases, but only a decrease in their intensity, where the degree to which these changes will occur remains, it depends mainly on the method adopted in the synthesis of the membranes, within the search of the authors, higher annealing temperatures leads to the lattice constants a , b and c decrease [93, 96].

The annealing temperature had an impact on the crystallite size (D); several researchers observed that it was increasing [97]. In spite of that, some exceptions were noted, where the crystallite size decreased [98].

Notwithstanding, Raman spectrometry was used to analyse the phase of the material prepared. The copper (II) oxide phase crystallizes in a tenorite structure (monoclinic crystal system), which is represented by symmetry group $C2/c$ C_{2h}^6 $n^\circ 15$. Its Bravais space cell is composed of two-unit formulas; Cu atoms occupy C_i symmetry sites, and O atoms are placed in $C2$ symmetry sites [99, 100]. The metal cation copper forms four coplanar bonds with oxygen, which again self-coordinated by four copper atoms, forming two sets of chains directed along (110) direction [100, 101]. The factor group analysis yields [102]:

$$\text{Cu: } \Gamma = 3A_u + 3B_u; \text{O: } \Gamma = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u.$$

This crystal has 12 degrees of freedom with the following irreducible representation: $4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$, *i.e.*, 3 acoustic modes ($A_u + 2B_u$), 3 Raman activity modes ($A_g + 2B_g$), 6 IR-activity modes ($3A_u + 3B_u$). (Three well know peaks of copper oxide (296, 346, 632) cm^{-1} are assigned to A_g and $2B_g$ CuO phonon peaks [95].)

Cu_2O crystallizes in a cuprite structure (cubic crystal system), represented by symmetry group $Pn3m$ (O_h^4) $n^\circ 224$. Its Bravais space cell is composed of two-unit formulas, with Cu atoms occupying $D3d$ symmetry sites, while O atoms are placed in T_d symmetry sites. This crystal has 18 degrees of freedom represented by the following irreducible representation [93]:

$$\text{Cu}_2\text{O: } A_{2u} + 3T_{1u} + E_u + T_{2u} + T_{2g},$$

where acoustic modes T_{1u} , Raman active modes T_{2g} , infrared (IR) active modes T_{1u} , silent modes $A_{2u} + E_u + T_{2u}$.

B. Balamurugan *et al.* studied Raman spectra of Cu_2O ; they reported two relatively strong peaks at 570 cm^{-1} and 618 cm^{-1} . These correspond to the Cu_2O phase [103].

Figure 5 shows Raman spectra of CuO nanostructures at different annealing temperatures.

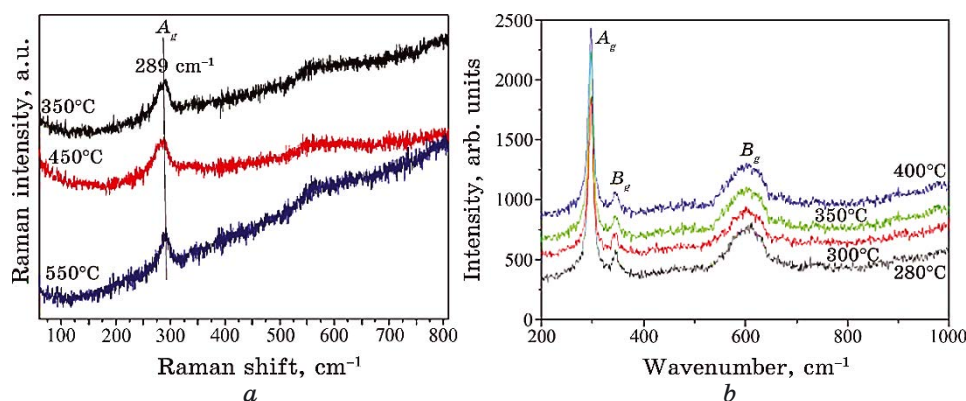


Fig. 5. Raman spectra of CuO thin films at different annealing temperatures: *a*—[104]; *b*—[105].

3.2. Morphological Properties

Generally, in PVD techniques the film formation is achieved through the species condensation on the substrate which resulted that the films deposited by these techniques being more homogenous, denser, and smoother with good adherence.

However, films prepared by CVD techniques are formed through chemical reactions coming from the solution. CuO films deposited by these techniques are generally uniform and have fewer adherents.

The variations in morphology are significantly influenced by the annealing temperature where the change in phases results in a change in the crystal size [106], which increases with the increase in the annealing temperature.

On the other hand, a decrease in dislocation density and microstrain was reported [94, 107]. This increase leads to grain uniformity [88]. Lower surface roughness, and a homogeneous morphological structure as reported [108].

3.3. Optical and Electrical Properties

All works noticed that the decrease in the forbidden band gap (E_g) is likely due to the increase in crystal size and modification of the grain boundary formation during growth. It causes a narrowing of the forbidden band gap, or due to a low concentration of traps near the conduction band [109].

Gopalakrishnan *et al.* reported a decrease in the optical band gap energy from 1.8 to 1.2 eV with increasing substrate temperature from 250–350°C [78].

TABLE 3. Summary on the effect of annealing temperature on the properties of copper oxide.

Method	Parameter	Temperature	Morphology	Structure	Size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Sol-gel (nebulizer spray pyrolysis) [91]	0.04 M (C ₄ H ₆ O ₄ H ₂ O), pure glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆), 20 vol.% of 2-propanol ((CH ₃) ₂ CHOH)	250°C	nanoparticles — all the films have spherical shaped particles the increase in particle size with the temperature	250(Cu ₂ O)	20	4.26·10 ⁻⁴	Hall mobility cm ² /Vs: 0.41, 0.55, 0.61, 1 strain×10 ⁻² : 0.54, 0.430.48, (TC): 0.97, 1.29, 1.17, 2.72
		280°C		280(Cu ₂ O)	25	8.66·10 ⁻⁴	
		310°C		310(Cu ₂ O)	22	1.06·10 ⁻³	
		320°C		320(CuO)	33	2.16·10 ⁻³	
The thermal method [23]	copper slides	300°C	nanoparticles the temperatures increases, the morphology of the film increases	Cu ₂ O and Cu CuO CuO	26.763	No	transition of Cu from hydrophobicity to hydrophilicity
		400°C			42.811		
		500°C			47.572		

Continuation TABLE 3.

Method	Parameter	Temperature	Morphology	Structure	Size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
A remote plasma sputtering [115]	radiofrequency (RF) launches power 1200 W the target power set at 300 W, pressure: $4.3 \cdot 10^{-3}$ mBar, partial pressure of Ar = $9.0 \cdot 10^{-6}$ mBar	as-deposited	all of the CuO films possess compact nanostructures with very plane and smooth surface	CuO thin films have a monoclinic structure	13	increases from 1.1 to 1.37	the carrier concentration, cm^{-3} : decrease from 4.2 to 5.3. mobility cm^2/Vs : increase from 0.8 to 2.3 with increasing of the temperatures
		250°C 350°C 450°C			14.3 14.8 14.8		
Continuous current electrodeposition [93]	thermal Oxidation of Cu ₂ O samples in electrolyte of CuSO ₄ , deionized water NaOH, Lactic acid, PH = 10	as-deposited	for the Cu ₂ O sample small round crystallites, nucleation centres for CuO, which grow and coalesce, forming a thick material; the sample presents a homogeneous surface	Cu ₂ O·Cu ₂ O decrease of Cu ₂ O and increasing in CuO	increase	2.09 eV for Cu ₂ O and 0.76 eV for CuO	p-type semiconductors
		200°C 300°C 400°C					

Continuation TABLE 3.

Method	Parameter	Temperature	Morphology	Structure	Size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Sol-gel (spin coating) [104]	$2g$ ($CuCl_2$) in 10 ml of (CH_3OH), glycerol ($C_3H_8O_3$), HCl, trimethylamine (C_3H_9N)	350°C	homogeneous distribution of spherical shape of the CuO nanoparticles at 350°C and 450°C exhibited uniform and relatively dense surface with a small crystallite size (lower than 100 nm) at 550°C shows a cloud-like structure	CuO CuO CuO	19.99 27.06 31.47	2.40 2.55 2.66	at 450°C CuO films exhibit a relatively high absorption in the visible region ranging from 400 to 800 nm, indicating suitability of the material for the solar cell applications
		450°C					
		550°C					
Heat treatment approach [97]	(Cu (NO_3) $_2$ · $3H_2O$) and the polyvinyl pyrrolidone deionized water has been used as the solvent	500°C	nanoparticles (particles were quite uniformly spherical in shape and had a tendency to aggregate due to the calcining temperature increment	CuO monoclinic phase	(D by DRX) 9 nm, 14 nm, 18 nm, 23 nm respectively (<i>D</i> by TME) 9 ± 2 nm, 15 ± 5 nm, 19 ± 7 nm, 24 ± 7 nm, respectively	2.78 2.66 2.35 2.46	*the FTIR spectra confirmed the presence of metal-oxygen bond of CuO nanoparticles. the samples exhibited a strong blue emission with a photoluminescence peak at 457 nm and green emission peak at 531 nm while the PL intensities were enhanced with temperature increment and attained their maximum at 800°C
		600°C					
		700°C					
		800°C					

Continuation TABLE 3.

Method	Parameter	Temperature	Morphology	Structure	Size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
SILAR [116]	(CuCl ₂) 10:1 NH ₃	as-grown	CuO thin films have an increased homogeneity, density, and smoothness	CuO thin films have a monoclinic structure.	D by DRX 11.09 12.05 13.86 14.88	1.17 1.29 1.30 1.36	surface roughness values decrease (58, 45, 37, 24) nm, respectively, with increasing of the annealing temperature; results showed that the molecular structure of CuO thin film was positively affected by the annealing temperature of the CuO phase
		200°C					
		300°C					
		400°C					
SILAR [24]	CuSO ₄ ·5H ₂ O, Na ₂ S ₂ O ₃ , NaOH 40 immersions cycles at 70°C	as-deposited	the film is homogeneously, spherical like particles and little rod-shaped particles; the vacancies between particles reduced; clusters increased	Cu ₂ O Cu ₂ O CuO CuO		2.57 2.52 2.45 1.91	mobility cm ² /Vs: (4.20, 9.42, 20.25, 31.87), resistivity Ω·cm: (6.12·10 ⁴ , 7.44·10 ³ , 8.28·10 ³ , 5.11·10 ²)
		70					
		100					
		300 500					

Continuation TABLE 3.

Method	Parameter	Temperature	Morphology	Structure	Size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Chemical deposition (immersed) [117]	125 ml of 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 25 ml of 1 M $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ Distilled water was added to the solution to form 250 ml stock solution of the metal ion complex in standard volumetric flask	as-deposited	the as-prepared a rough surface and irregular grain size; at 200°C: does not changed much but showed better uniformity in grain size; at 300°C a continuous and homogeneous granular surface; at 400°C dense spherical structures and no visible defects	all samples are polycrystalline at 200°C: Cu_2O at 300°C, Cu_2O (cuprite) become unstable and partially converted to CuO at 400°C CuO	by DRX increase in average crystallite size from 14 to 26 nm; by SEM at 400°C was around 0.9 μm ; grain size increases (from 52.3 μm to 65.5 μm) than (from 65.5 μm to 97.6 μm)	2.4 2.4 2.06 1.73	FTIR spectroscopic measurements further proved that the conversion from copper (II) oxide into copper (I) oxide after annealing the films at 300°C; — PL intensity is greatly improved with the increase in annealing temperature and the photoluminescence stability is also improved after annealing
		200°C					
		300°C					
		400°C					

The dependence of the band gap energy on substrate temperature was recorded by different workers. This dependence is attributed to the stress in films deposited at low temperatures, which results in films band gap broadening [89, 104, 110].

As for Urbach energies (E_u), their values are inversely proportional to the band gap energy, and this inverse proportionality is logical because it expresses the disorder of the crystal lattice. Ravichandran *et al.* have observed a decrease in disorder from 533 to 470 meV for as-deposited and for CuO thin films annealed at 450°C, respectively; thin films were deposited by the SILAR method [111]. Mugwanga *et al.* have reported that the values of the disorder are in the range of 60–192 meV for various oxygen influx rates changing from 5 to 22.5 (Sccm) during films growth using the reactive dc magnetron sputtering technique [112].

Increasing the crystallite size reduces the effect of the grain boundaries that act as traps for free carriers and thus increases the life of the carriers, which leads to a decrease in the resistivity, for CuO thin films prepared by the thermal oxidation method. L. De Los Santos Valladares *et al.* have reported resistivity equal to $4.2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ at 150°C which decreased to $1.8 \cdot 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ with increasing the annealing temperature to 1000°C [113], or, in other words, the increase in the conductivity may be due to the increase in the free carriers as a result of the presence of copper atoms in the interstitial positions and the presence of oxygen gaps [105].

We conclude that the annealing temperature is indeed the most important thin film parameter that determines the shape and properties of the film. By increasing the temperature to around 300°C, the film structure can change from a cuprite to a tenorite phase.

The properties of deposited films can be varied and thus controlled by changing the deposition temperature; it influences the structural, optical, and electrical properties of thin films.

4. EFFECT OF THICKNESS

The thickness is an important parameter in the elaboration of thin films, the thicknesses of films, elaborated by different methods at various experimental conditions, was measured by different techniques such as cross-sectional SEM 2D-image, profilometer, envelope method based on transmittance measurement.

4.1. Structural Properties

It was found that the thickness affects the properties of the films, where for the thickness is less, it was found that the grains are irregu-

lar and there are many cracks and crystalline gaps, which indicate poor homogeneity of the sample, while it is homogeneous and dense with a smaller surface roughness with increasing thickness [118]. Also, as the thickness of the films increases, the size of the grains increases, and the shape of the grains changes from regular hexagonal to triangular [119].

4.2. Optical Properties

Approaching the infrared spectral zone, the transmittance is reduced with the augmentation of the films thickness. First, this variation may be linked to the structural. Second, the reduction of the transmission may be associated to the thickness increase CuO thin layers reveal a high intrinsic absorption in the visible range and all the transmission spectra exhibit a sharp fall of transmittance at the band edge when the value of the arriving photon energy is above or equal to the gap of the semiconductor [119].

Figure 6 illustrates that the transmittance of the films increases with the increase of the thickness [120]; in this context, L. Chabane has demonstrated that the optical band gap gradually widens as the grain size increases with thickness [121].

4.3. Electrical Properties

The larger grain size results in a lower density of grain boundaries, which behave as traps for free carriers and barriers for carrier transport in the film.

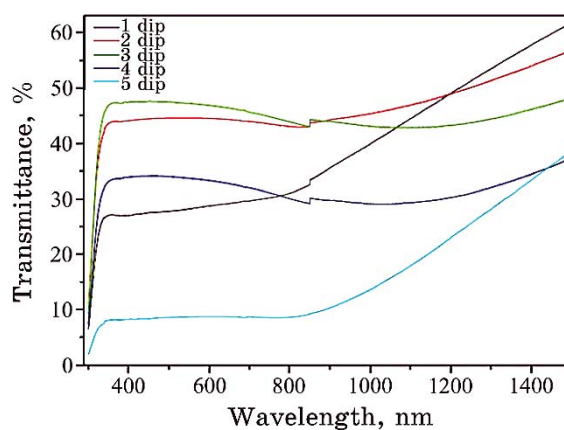


Fig. 6. The optical transmittance spectra of the obtained films of CuO elaborated with various thicknesses.

TABLE 4. Summary on the effect of thickness on the properties of copper oxide.

Method	Precursors and synthesis conditions	Thickness	Structure	Crystallite size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Spray pyrolysis technique [119]	CuCl ₂ , 2H ₂ O de-ionized water a nozzle positioned: 28 cm, flow rate: 3 ml·min ⁻¹ , substrate temperature: 300°C	180	monoclinic crystal structure and tenorite phase	24.9	1.63	the strain increase (−0.084, −0.053, 0.208, 0.161, 0.148, 0.204, 0.127), respectively; resistivity 94.26, 65.37, 43.41, 8.51, 24.7 Ω·cm, Hall mobility 2.19, 14.67, 22.44, 54.56, 34.13 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹ for 940, 1730, 1950, 2270, 2900 nm, respectively
		450		62.4	1.63	
		970		38.7	1.58	
		1730		50.3	1.56	
		1950		50.3	1.53	
		2270		71.9	1.52	
		2900		55.9	1.52	
Dip-Coating technique [120]	CuCl ₂ , 2H ₂ O in CH ₃ OH, withdrawal speed: 1330 μm/s. annealing temperature: 500°C for 1 h	single phase CuO with monoclinic crystal; the intensity of the peaks is significantly increasing with increasing of the thickness		471.04	3.80	the strain 0.1139, 4.4413, 4.7321, 0.1382, 0.1282, respectively; the resistivity increases with increasing in the thickness and its values are in the range of tens to hundreds of Ω·cm
				556.64	3.86	
				764.61	3.88	
				834.01	3.82	
				1219.36	3.70	

Continuation **TABLE 4.**

Method	Precursors and synthesis conditions	Thickness	Structure	Crystallite size, [nm]	Band gap, eV	Other parameters
Thermal evaporation technique [124]	coating unit in vacuum $3.2 \cdot 10^{-5}$ mbar. the distance between the boat and substrate: 18 cm, temperature: 300°C for 1 h	250	polycrystalline in nature; the monoclinic structure	14.65	they were found to be in the range of (1.6 to 11 1.3) eV when the film thickness varying from 250 to 400 nm	roughness 0.645, 0.878, 1.09, 1.01 average grain size 67.38, 74.34, 79.44, 83.20
		300		14.70		
		350		16.24		
		400		19.39		
Ultrasonic spray pyrolysis [125]	CuCl_2 in be-distilled water; the arriving liquid is atomized by 40 kHz ultrasonic, temperature: 300°C distance nozzle substrate: 4 cm	429	No	17.24	No	decrease of the resistivity from 1329 $\Omega\cdot\text{cm}$ to 9.123 $\Omega\cdot\text{cm}$ with the increasing of the thickness
		612		21.31		
		852		24.02		
		1020		26.22		

Hence, an increase in the grain size can cause a decrease in grain boundary scattering, which leads to an increase in the conductivity. Thus, the initial decrease in resistivity and this, what is reported by S. S. Shariffudin *et al.* [122] and [79], is due to an increase in both carrier density and carrier mobility of the films, which result from the increased grain the resistivity can be related to the increase in carrier scattering due to a decrease in grain size or to other discontinuities of the film size. The influence of crystallite size on activation energy was studied extensively [123].

We conclude that thickness has a role on degree of crystal orientation; it is closely attached to some of the other parameters. So, it increases with molarity [74, 72], number of dips [120] deposition time [125, 126], and annealing temperature [127]. Whereas, decrease with increase of spin-coating speed and of dip coating drawls speed [122].

Besides preparation factors, physical properties of CuO films can also be altered by addition of dopants. Doping, in general, is a powerful technique for optimizing the sensing properties of metal oxide semiconductors.

From the literature, the use of extrinsic elements on CuO has been widely. Where, the presence of impurity at the interfaces, vacancy, vacancy cluster at the grain and grain boundaries can play an important role on the materials behaviour. These defects offer a scope to tune the useful material properties in order to improve it. It is well known that interstitial oxygen O_i and free copper V_{Cu} are determined as the acceptors in CuO, and that these acceptors can take the place of lattice defects and atomic impurities.

In this regard, various elements of large and small radius such as lanthanide ions (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) [128–132], transition metals (Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Y^{3+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Ti^{4+}) [133–139], post-transition metals (Al^{3+} , Ga^{3+} and In) [140–142], semimetals (Sn^{3+} , Pb^{3+}) [143, 144], and alkali metals (Li^+ , Na^+ , and K^+) [145] are incorporated into CuO lattice for different applications as ferromagnetic oxide, conductivity improvements or photocatalytic properties. In this part, we review the most important studies related to the dopant effect on the performance of films and their applications.

Theoretically, *p*-type doping in CuO may be possible by substituting any group I elements (Li, Na, and K) as alkali metals acting as surface acceptors in Cu sites; group I elements might be better *p*-type dopants elements at shallow acceptor levels. However, experience has shown that group I elements tend to occupy interstitial locations, because of their small atomic radii, rather than substitution locations; so, they act as donors instead of acceptors.

By H. Siddiqui *et al.*, high-quality pristine CuO- and Na-doped CuO nanostructures were made using a sol-gel method, with doping values of 1.0, 3.0, 5.0, and 7.0 mol.% CuO/Na. The XRD analysis reveal the

structural alteration from monoclinic to cubic symmetry with increase in doping level and also reveal the phase purity up to 3% doping level, and beyond this (*i.e.*, for 5 and 7% doping level) the involvement of Na_2O phase increases with increase in Na concentration in CuO/Na system. Morphology of the samples indicates that the Na-doped CuO nanostructures exhibit less agglomeration compared to pristine CuO nanoparticles. Moreover, from the diffused reflectance spectrum, it is inferred that CuO/Na nanoparticles exhibit a microstructural defects and ionic impurities, which play an important role in modifying its band gap. The observed shift in band gaps 1.49 eV undoped CuO (1.48, 1.46, 1.51, 1.53) with increasing doping level is attributed to the nanosize effect as well as to the Cu_i and O_i -defects, which gives high conducting behaviour of Na-doped CuO nanoparticles [146].

V. T. Trang *et al.* concluded that potassium ion (K^+) doping has ability to improved electrochemical performance. The optimized K^+ -doped CuO nanostructure $\text{K}_\chi\text{Cu}_{1-\chi}\text{O}_{1-\delta}$ ($\chi = 0.10$) was synthesized using a solvothermal method followed by annealing at 500°C for 5 h under air atmosphere. The morphology of CuO was slightly changed by the doping of K^+ -ions in comparison to undoped CuO. X-ray diffraction analysis demonstrates that the K^+ -ion doping caused no change in the phase structure in the doped sample, the CuO nanoparticle size is in the range of 25–50 nm, whereas the undoped CuO nanoparticles show a range of 50–100 nm with large agglomeration. On the other hand, the K^+ -doped CuO nanoparticle electrode exhibited a high specific capacity of $354.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1 C after 30 cycles, but in spite of this, it also retained $162.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at a high current rate of 3.2 C, which is much higher than that of undoped CuO (only $68.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 3.2 C). The present study will be beneficial to the development of high-capacity and long-cycling-life anode materials for the next generation of Li-ion cells [147].

C. Y. Chiang *et al.* were studied Li doped CuO nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis and followed by spin coating where synthesized at dopant concentrations of 0.5 at.%, 2 at.%, 3.5 at.% and 5 at.%, they found that The photocurrent density and photon-to-hydrogen conversion efficiency increased by a factor of five to ten when introducing Li into CuO, and they justified this to the increase in the electrical conductivity of the film by almost two orders of magnitude, *i.e.*, from $2\cdot 10^{-6}$ – $4\cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ to $7\cdot 10^{-5}$ – $3\cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$, and thus, the increase in the lifetime of the photogenerated charge carriers. The best they got it photocurrent density and photon-to-hydrogen conversion efficiency was 1.69 mA/cm^2 and 1.3%, respectively, corresponding to the film prepared by 2.0 at % Li–CuO sintered at 450°C for 1 h with the thickness $1.7 \mu\text{m}$ at bias voltage of -0.55 V *vs.* Ag/AgCl in 1M KOH and under 1 sun illumination [148].

Another study by F. Z. Chafi *et al.* has reported that the incorpora-

tion of metal ions such as Fe^{3+} , can contribute to more oxygen defects on CuO along with an increase in the charge density of CuO, which subsequently can induce higher performance of the nanostructure. Hence, higher conductivity increased from 0.138 to 15.0873 as Fe dopant concentration advances, oxygen vacancies also reduce the activation energy that facilitates the sensor device to respond at low temperatures. From the temperature dependent sensing measurements, it is found that for all samples, the sensing response increases with temperature up to 75°C beyond which decreases due to the desorption of oxygen at the sensor surface. At room temperature, the sensor response was found to have a power law dependent relation [149].

As mentioned in one of the articles they used ion of rare earth as doping in copper oxide. Vimala Devil *et al.* proposed the use of ions La it was prepared by solution combustion method and subsequent annealing at different temperatures, which the presence of La ion in CuO showed a peak shift in XRD pattern and a significant and work to reduce the crystallite size and induces more number of non-radiative transition centres in CuO. Annealed samples led to the growth of aggregated spherical shaped morphology. PALS studies clearly denote the presence of vacancies, cluster vacancies and microvoids in CuO and La-doped CuO. The presence of defects is revealed from the three lifetime components. The decrease in their values upon annealing showed the recovery of Cu vacancy type defect, reduced cluster vacancies and microvoids in pure and doped CuO. Incorporation of La ion in CuO lattice increased the lifetimes compared to undoped CuO. Annealed CuO sample at 800°C, exhibited a shortest lifetime of 137 ps with a significant reduced lifetime of 121 ps for La-doped CuO. The increased τ_{av} and S value of La-doped CuO with that of undoped CuO denotes the presence of more number of defects in doped samples. The photoluminescence spectra clearly inferred the increased intensity in defect related peaks due to doping and annealing without the shift in the peak position. It is mainly due to the lattice mismatch and difference in oxidation state between Cu^{2+} and La^{3+} ion in correlation with positron studies. The defects in La-doped CuO induced more number of quenching sites for non-radiative transition. The increase in concentration of defects in La-doped CuO is well supported by the lifetime and Doppler broadening measurements. The presence of defects is quantitatively and qualitatively explained using positron and PL studies [150].

S. Bhuvaneshwari *et al.* uniform copper oxide nanoboats undoped CuO nanorods, (NRs) and Cr doped (2 at.% and 6 at.%). CuO nanoboats (NBs) have synthesized by a low-temperature hydrothermal route for a room-temperature NH_3 sensing prototype application with an enhanced sensitivity. They were observed in PL emission spectra; a strong green emission at 566 nm validates the increase in oxygen vacancies, which, in turn, boost the sensing response by adsorbing more

surface oxygen increase in with the gas concentration.

Among the three CuO samples, 6 at.% Cr-doped CuO nanoboats showed a 2.5-fold increase in sensor response observed at room temperature and a maximum sensitivity of 180% at 75°C for 600 ppm of NH_3 that is better than NH_3 sensitivity, which is attributed to the higher specific area at the surface and oxygen vacancies which is not evident in undoped CuO nanorods [151].

In this work, has endeavoured to demonstrate that Ag-doped CuO has a greater specific surface area of nanoparticles and greater lattice deficiency. Moreover, the transparency is reduced with increased silver content [152]. The transparent Ag-doped CuO may offer potential applications in areas of photocatalysis, electronics, and optics. In similar work by J. Huang *et al.* is to report the using of Ag to doping the electrode of array of CuO nanosheet *via* the silver mirror reaction. The Ag loaded on the CuO nanosheet arrays improved the electrical conductivity of the electrode and also enhanced the electrical contact among the substrate the active materials and the electrolyte, resulting in lower polarization with higher electrochemical activity.

The specific capacitance of the Ag-doped CuO nanosheet electrode is 689 Fg^{-1} at 1 Ag^{-1} and 299 Fg^{-1} at 10 Ag^{-1} , respectively, much higher than that of the unmodified CuO nanosheet arrays (418 Fg^{-1} at 1 Ag^{-1} and 127 Fg^{-1} at 10 Ag^{-1}). The improved capacitance is explained in terms of the presence of dispersed Ag particle coated. The results show that the thickness of a single nanosheet is up to around 150 nm.

Due to considering the low cost, abundance resource and the high specific capacitance, the NSA-Ag/CuO electrode has the promise as potential electrode materials for pseudo-supercapacitors [153].

Saeid Masudy-Panah *et al.* The present work provides a possible solution for the growth of doped CuO for photovoltaic application. The potential of Ti to serve as a useful dopant in CuO thin film was investigated. It was shown that the Ti content in the deposited films could be controlled by tuning the sputtering power during the film deposition. They have undoped and four different concentration: 0.049 at.%, 0.099 at.%, 0.19 at.%, 0.598 at.% Ti. Microstructural analysis revealed that the crystal quality of samples was not significantly influenced when the Ti content was increased up to 0.099 at.%. By tuning the Ti doping, it was found that it is possible to improve the conductivity of the deposited thin films, while retaining the optical properties and crystal quality. The *p*-CuO (Ti)/*n*-Si heterojunction solar cells fabricated using Ti-doped CuO absorber layer exhibited improved solar cell parameters compared with undoped cells [139].

S. N. Vidhya *et al.* demonstrated that CuO thin films doped by Ga have morphological and optical properties and it confirms the suitability of these films for photocatalytic and optoelectronic applications for that the spray pyrolysis method was used to create the conductive pure

and Ga-doped copper oxide thin films. X-ray diffraction studies confirm that all the films are in polycrystalline nature for Ga-doped CuO. A good surface morphology was revealed by SEM studies for both pure and Ga-doped films. The grains are uniformly distributed over the entire scanned surface without any patches for concentrated 2 ml Ga-doping. The surface is found to be smooth without any undulation. A variation in the average transmittance, which is about 60–70% for the Ga-doped CuO films and the maximum band gap value of 2.24 eV is obtained for the 2 ml Ga-doped CuO [154].

By A. Yildiz *et al.*, this work describes hopping conduction in In–CuO using dip-coating route for manufacture of the layers and they used three concentrations 1%, 5%, 10%, the crystallite size was calculated and given 19, 17, 8 and 10 nm for undoped, 1% In, 5% In and 10% In doped samples. Furthermore, the band gap is increasing from 1.24 to 1.46 eV with the increasing doping level.

The resistivity of the films was characterized by the Mott VRH model for $160\text{ K} < T < 300\text{ K}$, while it exhibited a metallic-like behaviour for $T < 160\text{ K}$. The complete set of parameters describing the properties of the carriers (the hopping distance and the value of the density of states at the Fermi level) was determined. The temperature dependent resistivity data of the films were well explained by fluctuations in these parameter [142].

However, that over-doping could attribute to the reduction of CuO efficiency. This is probably due to the excess dopants that act as trapping sites for both electrons and holes and this was hence proved by Jing Wu *et al.*, when they proposed the so-gel technique to prepared Sn:CuO films with different Sn concentrations (0.5, 1, 1.5, 2) in order to study the influence of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of Sn:CuO films. The results showed the Hall mobility and resistivity reduced: 19, 10.5, 7.58, 6.18, 7.14 cm^2/Vs , 64.8, 54.7, 47.4, 77.5 ($\Omega\text{-cm}$), respectively [155].

F. Bayansal *et al.* presented the first report on the morphological, structural and optical properties of Pb-doped CuO nanostructured thin films were studied at dopant concentrations of 0.27, 0.36, 0.37, 0.46, 0.75 at.% and were synthesized by the successive ionic layer adsorption and reaction method. The results showed them that the morphology of the film surface was changed from plate-like to coral-like nanostructures with increasing Pb concentration. The x-ray diffraction patterns showed the monoclinic crystal structure with preferential planes of (111) and (111). Furthermore, ultraviolet–visible spectra showed that the band gap of the films was illustrated 1.43, 1.80, 1.76, 1.72, 1.68, 1.65 eV with increasing of the concentration [156].

It can be said that methods like CuO coupling with other dopants will improve their performance by producing smaller particles with high specific surface area, shifting the band gap energy, suppressing the

rate of electron–hole pair recombination, increasing charge separation efficiency, and enabling better dispersion in the medium.

5. CONCLUSIONS

We took the research on a tour d'horizon of different aspects of copper oxide, starting from the fundamentals of synthesis to its properties that express the appropriate promising application; we focused on some factors along with the routes of synthesizing process for CuO nanostructures. what we can say already is that accurate control of synthetic strategies is very important since it makes it possible to obtain CuO nanostructures with manageable dimensions and morphology.

In order to provide greater stability and better performance, future research should seek to overcome the disadvantages of CuO and the practical problems that still exist.

REFERENCES

1. A. J. Resende, *Copper-Based p-Type Semiconducting Oxides (from Materials to Devices)* (Université Grenoble Alpes–Univ of Liège: 2017) (in French).
2. B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, and C. Müller, and C. Ronning, *physica status solidi (b)*, **249**, Iss. 8: 487 (2012); <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>
3. T. Mahalingam, J. Chitra, J. Chu, S. Velumani, and P. Sebastian, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **88**, Iss. 2: 209 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.05.026>
4. P. R. Markworth, X. Liu, J. Y. Dai, W. Fan, T. J. Marks, R. P. H. Chang, *Journal of Materials Research*, **16**, Iss. 8: 2408 (2001).
5. P. Mitra, *Journal of Physical Sciences*, **14**: 235 (2010).
6. A. Y. Oral, E. Menşur, M. H. Aslan, and Engin Başaran, *Materials Chemistry and Physics*, **83**, Iss. 1: 140 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.015>
7. A. Ogwu, T. Darma, and E. Bouquerel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **24**, Iss. 1: 172 (2007).
8. M. Al-Kuhaili, *Vacuum*, **82**, Iss. 6: 623, (2008); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.004>
9. K. Santra, C. Sarkar, M. Mukherjee, and B. Ghosh, *Thin Solid Films*, **213**, Iss. 2: 226 (1992); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90286-K](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90286-K)
10. N. Silva, S. Ramírez, I. Díaz, A. Garcia, and N. Hassan, *Materials*, **12**, Iss. 5: 804 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12050804>
11. S. Mosleh, M.R. Rahimi, M. Ghaedi, K. Dashtian, and S. Hajati, *Ultrasonics Sonochemistry*, **40**: 601 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.007>
12. E. Mousali and M. A. Zanjanchi, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **23**,

- Iss. 3: 925 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04194-9>
13. H. Abbasian, D. Ghanbari, and G. Nabiyouni, *Journal of Nanostructures*, **3**, Iss. 4: 429 (2013); <https://doi.org/10.7508/JNS.2013.04.007>
14. V. V. Khedekar and B. M. Bhanage, *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, Iss. 6: B248 (2016); <https://doi.org/10.1149/2.1101606jes>
15. S. Bhuvaneshwari and N. Gopalakrishnan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **480**: 76 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.004>
16. M. S. Araújo, R. R. Silva, G. Pacheco, W. R. Lustri, A. Tercjak, J. Gutierrez, J. R. S. Júnior, F. H. C. Azevedo, G. S. Figueredo, M. L. Vega, S. J. L. Ribeiro, and H. S. Barud, *Carbohydrate Polymers*, **179**: 341 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.081>
17. Z. Zhong, V. Ng, J. Luo, S.-P. Teh, J. Teo, and A. Gedanken, *Langmuir*, **23**, Iss. 11: 5971 (2007).
18. J. Zhang, J. Wang, Y. Fu, B. Zhang, and Z. Xie, *RSC Advances*, **5**, Iss. 36: 28786 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5CP02150B>
19. M. A. Choudhary, R. Manan, M. Aslam Mirza, H. Rashid Khan, S. Qayyum, and Z. Ahmed, *Int. J. Mater. Sci. Eng.*, **4**, Iss. 1: 1 (2018).
20. E. Souza, R. Landers, L. Cardoso, T. G. Cruz, M. Tabacniks, and A. Gorenstein, *Journal of Power Sources*, **155**, Iss. 2: 358 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.014>
21. J. Kampmann, S. Betzler, H. Hajiyan, S. Häringer, M. Beetz, T. Harzer, J. Kraus, B. V. Lotsch, C. Scheu, R. Pentcheva, D. Fattakhova-Rohlfing, and T. Bein, *Nanoscale*, **12**, Iss. 14: 7766 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0NJ05788F>
22. R. Wu, Z. Ma, Z. Gu, and Y. Yang, *2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering* (2010), p. 3183; <https://doi.org/10.1109/MACE.2010.5535652>
23. N. Al Armouzi, G. El Hallani, A. Liba, M. Zekraoui, H. S. Hilal, N. Kouider, and M. Mabrouki, *Materials Research Express*, **6**, Iss. 11: 116405 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab44f3>
24. C. Mrabet, R. Jaballah, N. Mahdhi, A. Boukhachem, and M. Amlouk, *Journal of Alloys and Compounds*, **968**: 172252 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172252>
25. A. A. Radhakrishnan and B. B. Beena, *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, **2**, Iss. 2: 158 (2014).
26. H. Zhu, D. Han, Z. Meng, D. Wu, and C. Zhang, *Nanoscale Research Letters*, **6**: 1 (2011); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-181>
27. J. V. Bruckner, S. S. Anand, and D. A. Warren, *Casarete and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poison* (Ed. C. D. Klaassen) (2008), p. 981–1051.
28. R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *The Hydrolysis and Polycondensation of Tetra Alkoxysilanes*, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **69**, Iss. 1: 61 (1950); <https://doi.org/10.1002/recl.19500690109>
29. T. H. Tran and V. T. Nguyen, *International Scholarly Research Notices*, **2014**: Article ID 856592 (2014); <http://dx.doi.org/10.1155/2014/856592>
30. M. Z.-C. Hu, E. A. Payzant, and C. H. Byers, *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**, Iss. 1: 20 (2000); <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6610>
31. U. T. Khatoon, K. Mohan Mantravadi, and G. Nageswara Rao, *Materials Science and Technology*, **34**, Iss. 18: 2214 (2018); <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1482600>

32. A. Kahru and H. C. Dubourguier, *Toxicology*, **269**, Iss. 2–3: 105 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.08.016>
33. P. C. Y. Ng, B. J. Long, W. T. Davis, D. J. Sessions, and A. Koyfman, *Internal and Emergency Medicine*, **13**: 375 (2018); <https://doi.org/10.1007/-018-1799-9>
34. T. Munekata, T. Suzuki, S. Yamakawa, and R. Asahi, *Physical Review E*, **88**, Iss. 5: 052314 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.052314>
35. D. B. Potter, I. P. Parkin, and C. J. Carmalt, *RSC Advances*, **8**, Iss. 58: 33164 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8RA06417B>
36. X.-D. Yang, L.-L. Jiang, C.-J. Mao, H.-L. Niu, J.-M. Song, and S.-Y. Zhang, *Materials Letters*, **115**: 121 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.037>
37. L. Guo, F. Tong, H. Liu, H. Yang, and J. Li, *Materials Letters*, **71**: 32 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.105>
38. J. Zhu, H. Bi, Y. Wang, X. Wang, X. Yang, and L. Lu, *Materials Letters*, **61**, Iss. 30: 5236 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.037>
39. J. Zhu, H. Bi, Y. Wang, X. Wang, X. Yang, and L. Lu, *Materials Letters*, **61**, Iss. 30: 5236 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.037>
40. Z. Cheng, J. Xu, H. Zhong, X. Chu, and J. Song, *Materials Letters*, **65**, Iss. 13: 2047 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.021>
41. A. Rydosz, *Coatings*, **8**, Iss. 12: 425 (2018); <https://doi.org/10.3390/coatings8120425>
42. H. Siddiqui, M. R. Parra, and F. Z. Haque, *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, **87**: 125 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4663-5>
43. J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. Li, and Y. Zhang, *Smart Materials and Structures*, **16**, Iss. 6: 2673 (2007); <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/6/072>
44. *Handbook of Microemulsion Science and Technology* (Eds. P. Kumar and K. L. Mittal) (New York, D.C.: US Govt. Printing Office–Marcel Dekker–CRC Press: 1999); <https://doi.org/10.1201/9780203752739>
45. P. Mallick and S. Sahu, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2**, Iss. 3: 71 (2012); <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.05>
46. A. Sawaby, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, M. A. Mostafa, and A. Hosny, *Physica B: Condensed Matter*, **405**, Iss. 16: 3412 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.015>
47. N. Zayyoun, B. Jaber, L. Labnab, E. Ntsoenzok, and R. Bekkari, *J. Mater. Environ. Sci.*, **7**, Iss. 5: 1791 (2016).
48. H. Serrar, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, A. Taabouche, A. Bouhank, Y. Bellal, and H. Merabti, *Am. J. Mater. Synth. Process*, **3**, Iss. 2: 12 (2018); <https://doi.org/10.11648/j.ajmsp.20180302.12>
49. H. Serrar, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, A. Taabouche, A. Bouhank, Y. Bellal, and H. Merabti, *Thin Solid Films*, **686**: 137282 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.001>
50. Zaid Hamid Mahmoud, Nuha Farhan Abdul Kareem, and Aklas Ahmed Abdul Kareem, *Asian J. Chem.*, **30**, Iss. 1: 223 (2018); <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21047>
51. E. Benrezgua, B. Deghfel, Z. Abdelhalim, W. J. Basirun, R. Amari, A. Boukhari, M. K. Yaakob, S. Kheawhom, and A. A. Mohamad, *Journal of Molecular Structure*, **1267**: 133639 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133639>
52. L. Znaidi, *Materials Science and Engineering: B*, **174**, Iss. 1–3: 18 (2010);

- <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>
53. D. Halin, I. Talib, A. Daud, and M. Hamid, *International Journal of Photoenergy*, **2014**: Article ID 352156 (2014); <https://doi.org/10.1155/2014/352156>
 54. P. Samarasekara and N. Premasiri, *arXiv preprint arXiv: 1806.03976* (2018); <https://doi.org/10.48550/arXiv.1806.03976>
 55. T. Jiang, Y. Wang, D. Meng, X. Wu, J. Wang, and J. Chen, *Applied Surface Science*, **311**: 602 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.116>
 56. *Indian Institute of Metals*, Vol. **21** (1968).
 57. O. Reyes, D. Maldonado, J. Escorcia-García, and P. Sebastian, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 15535 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9110-4>
 58. S. Farhad, S. Majumder, M. A. Hossain, N. Tanvir, R. Akter, and M. A. Patwary, *MRS Advances*, **4**, Iss. 16: 937 (2019); <https://doi.org/10.1557/adv.2019.139>
 59. V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morkoç, *Superlattices and Microstructures*, **49**, Iss. 4: 337 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.12.011>
 60. A. Rakhshani, A. Al-Jassar, and J. Varghese, *Thin Solid Films*, **148**, Iss. 2: 191 (1987); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90157-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90157-X)
 61. L. Olsen, F. Addis, and W. Miller, *Solar Cells*, **73**: 247 (1982); [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(82\)90050-3](https://doi.org/10.1016/0379-6787(82)90050-3)
 62. G. Sığircık and T. Tüken, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**: 17855 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04339-x>
 63. Z. N. Kayani, W. Chaudhry, R. Sagheer, S. Riaz, and S. Naseem, *Materials Science and Engineering: B*, **283**: 115799 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115799>
 64. A. Maini and M. Shah, *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, **3**, Iss. 4: 192 (2021); <https://doi.org/10.1002/ces2.10097>
 65. K. Iimura, Y. Ishikawa, T. Kikuchi, T. Takai, H. Satone, and M. Suzuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **125**, Iss. 8: 634 (2017); <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17012>
 66. T. Fujiwara, T. Nakae, and M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, **175**, Iss. 1–4: 541 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.081>
 67. Q. Zhu, Y. Zhang, J. Wang, F. Zhou, and P. K. Chu, *Journal of Materials Science & Technology*, **27**, Iss. 4: 289 (2011); [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60064-9](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60064-9)
 68. T. Karthik, A. Hernández, Y. Kudriavtsev, H. Gymez-Pozos, M. Ramírez-Cruz, L. Martínez-Ayala, and A. Escobosa-Echvarria, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**: 7470 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02987-7>
 69. S. Benramache and B. Benhaoua, *Open Physics*, **14**, Iss. 1: 714 (2016); <https://doi.org/10.1515/phys-2016-0080>
 70. S. Joishy, S. D. Kulkarni, R. Choudary, S. R. Maidur, P. S. Patil, and B. Rajendra, *Materials Research Express*, **6**, Iss. 10: 106447 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4153>
 71. S. Kaur and M. Deshwal, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**, Iss. 4: 309 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00113-x>
 72. M. Dhaouadi, M. Jlassi, I. Sta, I. B. Miled, G. Mousdis, M. Kompitsas, and W. Dimassi, *Am. J. Phys. Appl.*, **6**, Iss. 2: 43 (2018); <https://doi.org/10.11648/j.ajpa.20180602.13>

73. S. Alghamdi, A. O. M. Alzahrani, and M. Aida, *Journal of Optics*, **52**, Iss. 2: 803 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12596-022-01001-z>
74. C. Abdelmounaim, Z. Amara, A. Maha, and D. Mustapha, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **43**: 214 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.019>
75. C. Ravi Dhas, Dinu Alexander, A. Jennifer Christy, K. Jeyadheepan, A. Moses Ezhil Raj, and C. Sanjeevi Raja, *Asian Journal of Applied Sciences*, **7**, Iss. 8: 67 (2014); <https://doi.org/10.3923/ajaps.2014.671.684>
76. A. S. Kumar, K. Perumal, and P. Thirunavukkarasu, *Optoelec. Advan. Mater. — Rapid Commun.*, **4**, Iss. 6: 831 (2010).
77. V. Jagadeesan and V. Subramaniam, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**: 1571 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0428-8>
78. D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, and C. Ravidhas, *Ceramics International*, **39**, Iss. 7: 7685, (2013); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.021>
79. R. Shabu, A. M. E. Raj, C. Sanjeeviraja, and C. Ravidhas, *Materials Research Bulletin*, **68**: 1 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.03.016>
80. H. Hashim, S. S. Shariffudin, M. S. P. Sarah, and N. I. Nasir, *2016 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE) (17–19 August 2016)* (IEEE: 2016), p. 224; doi:10.1109/SMELEC.2016.7573632
81. M. Yurddaskal, T. Dikici, and E. Celik, *Ceramics International*, **42**, Iss. 15: 17749 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.102>
82. A. Hassaniien, A. Atta, M. El-Nahass, S. I. Ahmed, A. A. Shaltout, A. M. Al-Baradi, A. Alodhayb, and A. Kamal, *Optical and Quantum Electronics*, **52**: 1 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02306-8>
83. C. Vidyasagar, Y. Arthoba Naik, T. Venkatesha, and R. Viswanatha, *Nano-Micro Letters*, **4**: 73 (2012); <https://doi.org/10.1007/BF03353695>
84. K. Khojier and A. Behju, *International Journal of Nano Dimension*, **2**, Iss. 3: 185 (2012).
85. M. Heinemann, B. Eifert, and C. Heiliger, *Physical Review B*, **87**, Iss. 11: 115111 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115111>
86. A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O'Mullane, and K. Kalantar-Zadeh, *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, Iss. 27: 5247 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4TC00345D>
87. G. Fritz-Popovski, F. Sosada-Ludwikowska, A. Köck, J. Keckes, and G. A. Maier, *Sci. Rep.*, **9**, Iss. 1: 807 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37172-8>
88. L. Yuan, Y. Wang, R. Mema, and G. Zhou, *Acta Materialia*, **59**, Iss. 6: 2491 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.052>
89. I. A. Ezenwa, *Research Journal of Chemical Sciences*, **2**, Iss. 3: 26 (2012); <https://www.isca.me/rjcs/Archives/v2/i3/5.ISCA-RJCS-2011-252%20Done.php>
90. P. Ooi, S. Ng, M. Abdullah, H. A. Hassan, and Z. Hassan, *Materials Chemistry and Physics*, **140**, Iss. 1: 243 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.028>
91. R. D. Prabhu, S. Valanarasu, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify, A. Kathalingam, S. Srikumar, and R. Chandramohan, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **74**: 129 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.023>
92. D. Ozaslan, O. Erken, M. Gunes, and C. Gumus, *Physica B: Condensed Matter*, **580**: 411922 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411922>

93. Y. H. Ribeiro, J. D. S. Pereira, D. G. David, and M. V. da Silva, *Thin Solid Films*, **757**: 139381 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139381>
94. K. Khojier, H. Savaloni, and Z. Sadeghi, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, **8**: 1 (2014); <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0116-x>
95. F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, *Materials Chemistry and Physics*, **147**, Iss. 3: 987 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.047>
96. M. Mabrouki, *Materials Today: Proceedings*, **13**: 771 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.039>
97. A. A. Baqer, K. A. Matori, N. M. Al-Hada, H. M. Kamari, A. H. Shaari, E. Saion, and J. L. Y. Chyi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 1025 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8002-3>
98. A. H. Mashhad-Toroghi, N. Shahtahmasebia, E. Azhira, P. Madahia, and M. Mashreghi, *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)* (IR Iran: Kish Island: 2012), p. 12–14.
99. G. Tunell, E. Posnjak, and C. Ksanda, *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*, **90**, Iss. 1–6: 120 (1935); <https://doi.org/10.1524/zkri.1935.90.1.120>
100. S. Esbrink and L.-J. Norrby, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **26**, Iss. 1: 8 (1970); <https://doi.org/10.1107/S0567740870001838>
101. D. Volanti, D. Keyson, L. Cavalcante, A. Z. Simxes, M. Joya, E. Longo, J. A. Varela, P. Pizani, and A. Souza, *Journal of Alloys and Compounds*, **459**, Iss. 1–2: 537 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.023>
102. G. Pezzotti, *Journal of Applied Physics*, **113**, Iss. 21: 8 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4803740>
103. B. Balamurugan, B. Mehta, D. Avasthi, F. Singh, A.K. Arora, M. Rajalakshmi, G. Raghavan, A. Tyagi, and S. Shivaprasad, *Journal of Applied Physics*, **92**, Iss. 6: 3304 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1499752>
104. N. Touka, D. Tabli, and K. Badari, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **21**, Iss. 12: 698 (2019).
105. M. L. Zeggar, M. Aida, and N. Attaf, *Journal of New Technology and Materials*, **277**, Iss. 1747: 1 (2014).
106. S. B. Sadale, S. B. Patil, A. M. Teli, H. Masegi, and K. Noda, *Solid State Sciences*, **123**: 106780 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106780>
107. D. S. Che Halin, I. A. Talib, A. R. Daud, and M. A. A. Hamid, *Materials Science Forum*, **819**: 189 (2015); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.819.189>
108. Y. Liu, J. Zhang, W. Zhang, W. Liang, B. Yu, and J. Xue, *Journal of Wuhan University of Technology—Mater. Sci. Ed.*, **30**, Iss. 1: 92 (2015); <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1106-9>
109. U. Akgul, K. Yildiz, and Y. Atici, *The European Physical Journal Plus*, **131**: 1 (2016); <https://doi.org/10.1140/epjp/i2016-16089-3>
110. L. Huang, S. Yang, T. Li, B. Gu, Y. Du, Y. Lu, and S. Shi, *Journal of Crystal Growth*, **260**, Iss. 1–2: 130 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.012>
111. A. Ravichandran, K. Dhanabalan, R. Chandramohan, A. Vasuhi, and P. Parameswaran, *International Journal of Information Research and Review*,

- 1: 007 (2014).
112. F. Mugwang'a, P. Karimi, W. Njoroge, O. Omayio, and S. Waita, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, **2**, Iss. 1: 15 (2013).
113. L. D. L. S. Valladares, D. H. Salinas, A. B. Dominguez, D. A. Najarro, S. Khondaker, T. Mitrelias, C. Barnes, J. A. Aguiar, and Y. Majima, *Thin Solid Films*, **520**, Iss. 20: 6368 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.043>
114. W. Zheng, Y. Chen, X. Peng, K. Zhong, Y. Lin, and Z. Huang, *Materials*, **11**, Iss. 7: 1253 (2018); <https://doi.org/10.3390/ma11071253>
115. X. Zhang, Z. Li, and J. Fan, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **137**: 106227 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106227>
116. T. Çayır Taşdemirci, *Electronic Materials Letters*, **16**: 239 (2020); <https://doi.org/10.1007/s13391-020-00205-4>
117. M. R. Johan, M. S. M. Suan, N. L. Hawari, and H. A. Ching, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, Iss. 12: 6094 (2011); [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19665-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19665-9)
118. N. Al Armouzi, M. Manoua, H. S. Hilal, A. Liba, and M. Mabrouki, *Processes*, **10**, Iss. 7: 1277 (2022); <https://doi.org/10.3390/pr10071277>
119. H. B. Sabd, M. Ajili, S. Dabbabi, and N. T. Kamoun, *Superlattices and Microstructures*, **142**: 106508 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106508>
120. O. Abdelouahab, Rahmane Saâd, Ben Messaoud Ouarda, K. Aicha, and S. Mostefa, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **19**, Iss. 1: (2022); <https://doi.org/10.22068/ijmse.2582>
121. L. Chabane, N. Zebbar, M. L. Zeggar, M. Aida, M. Kechouane, M. Trari, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40**: 840 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.080>
122. S. Shariffudin, S. Khalid, N. Sahat, M. Sarah, and H. Hashim, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **99**, Iss. 1: 012007 (2015); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/99/1/012007>
123. V. Bhuse, P. Hankare, K. Garadkar, and A. Khomane, *Materials Chemistry and Physics*, **80**, Iss. 1: 82 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00306-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00306-1)
124. S. A. M. H. M. Ali, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, **2**: 532 (2016).
125. K. Kamli, Z. Hadeif, B. Chouial, and B. Hadjoudja, *Surface Engineering*, **35**, Iss. 1: 86 (2019); <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1475052>
126. O. Reyes-Vallejo, J. Escorcía-García, and P. Sebastian, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **138**: 106242 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106242>
127. V. Chawla, N. Sardana, H. Kaur, A. Kumar, R. Chandra, and S. Mishra, *Applied Surface Science*, **504**: 144369 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144369>
128. L. V. Devi, S. Sellaiyan, S. Sankar, and K. Sivaji, *Materials Research Express*, **5**, Iss. 2: 024002 (2018); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa7a3>
129. I. Singh, S. Dey, S. Santra, K. Landfester, R. Muñoz-Espí, and A. Chandra, *ACS Omega*, **3**, Iss. 5: 5029 (2018).
130. N. Sankar, V. Sankaranarayanan, L. Vaidhyanathan, G. Rangarajan, R. Srinivasan, K. Thomas, U. Varadaraju, and G. S. Rao, *Solid State Communications*, **67**, Iss. 4: 391 (1988); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)91051-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)91051-4)
131. Bahaa M. Abu-Zied, Salem M. Bawaked, Samia A. Kosa, and Wilhelm Schwieger, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**, Iss. 3: 2230 (2016);

- [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16097-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16097-4)
132. Bahaa M. Abu-Zied, Salem M. Bawaked, Samia A. Kosa, and Wilhelm Schwieger, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**, Iss. 2: 1568 (2016); [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15942-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15942-6)
 133. D. Wang, Y. Wang, T. Jiang, H. Jia, and M. Yu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**: 2138 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4003-2>
 134. C. Meneses, J. Duque, L. Vivas, and M. Knobel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, Iss. 42–44: 4830 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.025>
 135. S. Baig, P. Kumar, J. Ngai, Y. Li, and S. Ahmed, *Chem. Phys. Chem.*, **21**, Iss. 9: 895 (2020); <https://doi.org/10.1002/cphc.202000005>
 136. M. Ariëns, L. van de Water, A. I. Dugulan, E. Brück, and E. J. Hensen, *Journal of Catalysis*, **405**: 391 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.12.013>
 137. W. Wang, Z. Li, W. Zheng, J. Yang, H. Zhang, and C. Wang, *Electrochemistry Communications*, **11**, Iss. 9: 1811 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.025>
 138. H. Absike, M. Hajji, H. Labrim, A. Abbassi, and H. Ez-Zahraouy, *Superlattices and Microstructures*, **127**: 128 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.12.038>
 139. S. Masudy-Panah, K. Radhakrishnan, H. R. Tan, R. Yi, T. I. Wong, and G. K. Dalapati, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **140**: 266 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.024>
 140. R. M. Thyab, M. A. Al-Hilo, F. A. Yasseen, H. Alshater, E. G. Blall, and M. A. Abdel-Lateef, *NeuroQuantology*, **20**, Iss. 3: 99 (2022); <https://doi.org/10.14704/nq.2022.20.3.NQ22048>
 141. J. H. Bae, J. H. Lee, S. P. Park, T. S. Jung, H. J. Kim, D. Kim, S.-W. Lee, K.-S. Park, S. Yoon, and I. Kang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, Iss. 34: 38350 (2020).
 142. A. Yildiz, Ş. Horzum, N. Serin, and T. Serin, *Applied Surface Science*, **318**: 105 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.118>
 143. D. Tabli, D. N. Touka, K. Baddari, and N. Selmi, *Advances in Materials Science*, **22**, Iss. 3: 5 (2022); <https://doi.org/10.2478/adms-2022-0009>
 144. D. Tabli, N. Touka, K. Baddari, and N. Selmi, *Advances in Materials Science*, **22**, Iss. 3: 5 (2022); <https://doi.org/10.2478/adms-2022-0009>
 145. H. Siddiqui, M. Qureshi, and F. Z. Haque, *Materials Letters*, **275**: 128090 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128090>
 146. H. Siddiqui, M. R. Parra, M. Qureshi, M. Malik, and F. Z. Haque, *Journal of Materials Science*, **53**, Iss. 12: 8826 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2179-6>
 147. T. V. Thi, A. K. Rai, J. Gim, and J. Kim, *Applied Surface Science*, **305**: 617 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.144>
 148. C.-Y. Chiang, Y. Shin, and S. Ehrman, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, Iss. 2: B227 (2011); <https://doi.org/10.1149/2.081202jes>
 149. F. Z. Chafi, L. Bahmad, N. Hassanain, B. Fares, L. Laanab, and A. Mzerd, *arXiv preprint arXiv: 1807.09697* (2018); <https://doi.org/10.48550/arXiv.1807.09697>
 150. L. V. Devi, T. Selvalakshmi, S. Sellaiyan, A. Uedono, K. Sivaji, and S. Sankar, *Journal of Alloys and Compounds*, **709**: 496 (2017);

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.148>
151. S. Bhuvaneshwari and N. Gopalakrishnan, *Journal of Alloys and Compounds*, **654**: 202 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.046>
152. Sayantan Das and T. L. Alford, *Journal of Applied Physics*, **113**: 244905 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4812584>
153. A. Menazea and A. M. Mostafa, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Iss. 5: 104104 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104104>
154. S. Vidhya, O. Balasundaram, and M. Chandramohan, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **17**: 963 (2015).
155. J. Wu, K. Hui, K. Hui, L. Li, H.-H. Chun, and Y. Cho, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**: 1719 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3945-8>
156. F. Bayansal, Y. Gülen, B. Şahin, S. Kahraman, and H. Çetinkara, *Journal of Alloys and Compounds*, **619**: 378 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.085>

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.20.Jq, 78.40.Ha, 78.66.Li, 78.67.Bf, 81.20.Fw, 81.40.Tv

High Optical Transmittance of TiO_2 Thin Films Prepared by Sol–Gel Coating Technique

Fouad Zuhair Razzooqi¹, Mohammed S. Radhi², Hayder Abbas Sallal³,
and Zainab Al-Khafaji^{4,5}

¹*Al-Qasim Green University,
Al-Qasim District, Babylon Governorate,
51013 Babylon, Iraq*

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

³*College of Engineering,
Department of Prosthetics and Orthotics Engineering,
Al-Nahrain University,
Jadriya, Baghdad, Iraq*

⁴*Faculty of Engineering and Built Environment,
Department of Civil Engineering,
Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

⁵*Imam Ja'afar Al-Sadiq University,
Qahira, Baghdad, Iraq*

In this paper, thin titanium-dioxide films are prepared with sol–gel processing, and the effect of annealing-temperature variations on some optical properties (n , k , d) is investigated. Thin films are determined using the ellipsometry technique, considering the effect of annealing temperatures of 360°C, 460°C, 550°C, and 700°C. By using a spectrophotometer (UV–Vis), the optical properties are determined. As found, the best values of optical transmittance are obtained for the annealed film at 500°C (the spectrophotometric curve at issue is showing the largest transmittance of the visible length, reaching between 80% and 90% at wavelengths ranging from 400 nm to 600 nm, respectively). The best values of reflectance and refractive index appear at $T = 460^\circ\text{C}$ and $T = 500^\circ\text{C}$, as the films show low reflectance values in the visible region 400–700 nm. It should be noted that the annealed film at a temperature of 500°C is the best. All films have a wide band gap of $\cong 3.2$ eV as obtained for all samples prepared, especially, at $T = 500^\circ\text{C}$.

У цій роботі було одержано тонкі плівки діоксиду Титану за золь-гель-технологією. Досліджено вплив зміни температури відпалу на деякі оптичні властивості (n , k , d). Тонкі плівки визначали за допомогою методу еліпсометрії, враховуючи вплив температур відпалу у 360°C, 460°C, 550°C і 700°C. За допомогою спектрофотометра (UV-Vis) було визначено оптичні властивості; було виявлено, що найкращі значення оптичного пропускання було одержано для плівки, відпаленої за 500°C (спектрофотометрична крива показує найбільше пропускання видимого діяпазону, що досягається між 80% і 90% на довжинах хвиль у діяпазоні від 400 нм до 600 нм відповідно). А найкращі значення коефіцієнта відбивання та показника заломлення спостерігаються за $T = 460^\circ\text{C}$ і $T = 500^\circ\text{C}$, оскільки плівки показали низькі значення коефіцієнта відбивання у видимому діяпазоні 400–700 нм. Слід зазначити, що плівка, відпалена за температури у 500°C, є найліпшою. Всі плівки мають широку заборонену зону у $\approx 3,2$ eV, одержану для усіх підготовлених зразків, особливо за $T = 500^\circ\text{C}$.

Key words: sol-gel processing, thin films, optical transmittance.

Ключові слова: золь-гель-оброблення, тонкі плівки, оптичне пропускання.

(Received 8 March, 2024)

1. INTRODUCTION

Titanium dioxide is a solid substance that is white in colour. It is known for its thermal stability, non-flammability, poor solubility, and low cost. Additionally, it is a non-toxic material, which exhibits excellent semiconducting properties. The materials' lack of response to visible light, due to its band gap of 3.2 eV [1–4], allows it to only absorb light in the near ultraviolet range. As a result, the films made from this material exhibit high levels of transparency in the visible region [5, 6].

Titanium dioxide finds extensive application in a wide array of consumer goods and industrial sectors, including the treatment of various surfaces [7]. Scientists are highly enthusiastic about the wide range of applications that can be achieved with this field. These include photocatalytic processes, solar cells, gas sensors, antireflective coatings, and electrochromic systems [8]. Various methods have been employed to create thin films of TiO_2 , such as e-beam evaporation, chemical vapour deposition, sputtering, spray pyrolysis, photodeposition, sol-gel processing, and hydrothermal method.

Nanostructure films made using sol-gel spin coating exhibit exceptional optical properties that make them ideal for use in solid-state photovoltaic solar cells. The optical characteristics of TiO_2 films under visible light, though relatively weak, are highly de-

pendent on the chosen preparation methods [9]. One issue that arises is the significant disparity in photoresponse between visible light and UV irradiation. Thus, it is imperative to create and enhance a novel photoresponsive nanostructure of TiO₂ that can effectively harness visible light, while possessing also improved surface characteristics and exceptional chemical and physical stability. This is essential for the widespread adoption of photovoltaic systems in various commercial applications.

Various techniques have been employed to create films of nanostructures made of metal oxides, such as TiO₂ [10]. These methods include sol-gel spin coating, chemical bath deposition, reactive sputtering, pulsed-laser deposition, and chemical vapour deposition [11, 12]. The sol-gel spin coating technique has become a popular choice for nano-TiO₂ fabrication due to its ability to produce samples with a consistent synthetic approach, resulting in a highly efficient UV-Vis optical response [13]. For this project, TiO₂ is created using a sol-gel spin coating method and applied onto borosilicate glass substrates. The process involves utilizing titanium tetraisopropoxide, isopropanol, acetic acid, and deionized water as the initial components. Through precise manipulation of the ratio of precursor materials to solvent, along with a pH of 9.5 achieved by using nitric acid, a consistent and transparent sol of TiO₂ colloidal suspension in the nanometer scale was obtained. This sol was then applied onto meticulously cleaned borosilicate glass substrates and spun at a speed of 4000 revolutions per minute for 30 seconds using suction.

TiO₂ nanostructure films fabricated by sol-gel spin coating have excellent optical properties suitable for application in solid-state photovoltaic solar cells. Optical characteristics of TiO₂ films under visible light though are very weak, but they strongly depend on preparation methods. The main problem is that photoresponse under visible light is much lower than that under UV irradiation. Therefore, the development of new and optimized photoresponsive TiO₂ nanostructure for the existing optical properties exhibiting activity upon visible light with surface characteristics of improved performance, and of the high chemical and physical stability are crucial for broader scale utilization of photovoltaic systems in commercial applications.

Transparent metal oxide (TiO₂) thin films find applications in a wide range of fields, including optoelectronics, energy efficiency, sensors, and antireflective coatings; their unique properties make them an essential component of many modern technologies [14, 15], especially, in one of the promising applications such as windows of solar cells. Thin TiO₂ films are commonly used as a UV-blocking layer in solar cells due to their high refractive index, high trans-

parency in the visible range, and strong absorption of ultraviolet (UV) light [16]. The mechanism behind this lies in the fact that TiO_2 is a wide-band gap semiconductor with a band gap of approximately 3.2 eV, which makes it highly transparent in the visible range but highly absorbing in the UV range. When UV light is incident on the TiO_2 layer, the photons with energy more significant than the band gap of TiO_2 are absorbed by the material, causing electrons to be excited from the valence band to the conduction band. These excited electrons generate electron-hole pairs, which can recombine radiatively or non-radiatively. However, the thickness of the TiO_2 layer is appropriate. In that case, most of the UV light is absorbed within the TiO_2 layer, reducing the UV-light amount that reaches the underlying solar cell layers [17, 18].

TiO_2 thin films can also act as a scattering layer, reducing the amount of UV light that reaches the underlying solar cell layers. The scattering effect is due to the refractive index mismatch between TiO_2 and the surrounding medium, which causes light to be scattered at the interface, which leads to an increase in the optical path length of the light, which results in a reduction in the amount of light that reaches the underlying solar cell layers [18, 19].

Thin films are one of the essential branches of solid-state physics, especially, semiconductors' thin films, because of their wide applications in many electrical, electronic, and optical fields. The thin film could be condensed from atoms, ions, or molecules to construct a single layer or multilayers on a solid surface (metal or glass substrate), depending on the application needed [20]. Recently, researchers have been interested in thin films, and they focused their research on developing methods for preparing them by various techniques due to the importance of thin films in a wide range of applications such as electronics, optics, and electrooptics, surface modifications (hydrophobic and anticorrosion surfaces). Thin films can be deposited by many methods and techniques based on physical or chemical mechanisms according to the application needed. Thin-film deposition techniques are divided into two parts, depending on whether chemical changes occurred in the materials used to prepare the thin films [21, 22]. Sol-gel is one of the most widely used methods for depositing thin films of TiO_2 due to several advantages due to its low-temperature deposition, high purity, easy thickness control, large-area deposition, and cost-effectiveness [23, 24]. The thin-film deposition process requires special techniques; the spin coater technique has been used in current research.

2. EXPERIMENTAL WORK

Firstly, each glass substrate was cleaned by dipping it in ethanol

TABLE 1. The thicknesses for each sample measured by optical ellipsometry.

Annealed samples	Thickness, nm
TiO ₂ at 360°C	24.69
TiO ₂ at 460°C	23.34
TiO ₂ at 550°C	25.69
TiO ₂ at 700°C	24.50

for 20 minutes inside the ultrasonic bath and then kept in acetone. After drying them with nitrogen gas, the substrate would be ready for use. The sol–gel phase was formed by adding 3.15 ml of titanium isopropoxide as precursor material to 30 ml of absolute ethanol; the components' mixture was magnetically stirred for around 20 minutes under room temperature ($\cong 30^\circ\text{C}$), through which 5 ml of glacial-acetic acid was added as a catalyst after 20 minutes yellowish transparent solution has been formed. The chemical equation $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti} + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{TiO}_2 + 8(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ illustrates the chemical reaction.

All materials used were supplied with high purity. The final step is depositing a thin film; this step is done by dropping the prepared solution on the cleaned substrate and coating it with a rotation speed of 3000 rpm. Obtained films were dried at a temperature of $\cong 60^\circ\text{C}$ before sintering them at different temperatures, 360°C, 460°C, 550°C, and 700°C, by using the programmed oven for 50 minutes for all films; the thickness of these films was measured by optical ellipsometry n , and k as well as.

3. RESULT AND DISCUSSIONS

3.1. Ellipsometry (n , k , d)

The relationship between (n , k , d) and annealing temperatures for TiO₂ thin films is complex and depends on multiple factors. Ellipsometry can be a valuable tool to characterize the optical properties of the films and monitor changes induced by annealing temperatures depending on various factors such as the deposition method, substrate, and annealing conditions [25].

Ideally, as the annealing temperature increases, the thickness of the TiO₂ film may decrease due to evaporation or diffusion of atoms; this can lead to a decrease in refractive indices and an increase in k , but that arranged relationships did not accrue with all samples measured as shown in Figs. 1, 2. These behaviours can be attributed to structural changes in the film with annealing temperatures and leading to variations in the refractive index and extinction coeffi-

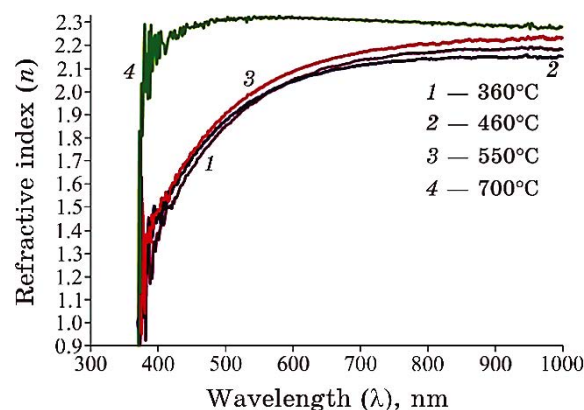


Fig. 1. The relationships between refractive index and wavelengths as measured by ellipsometry.

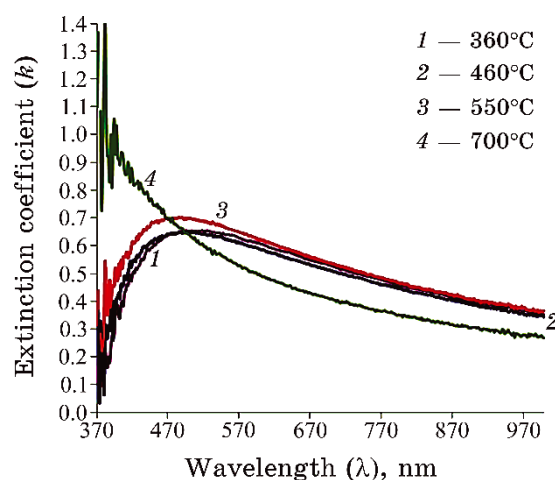
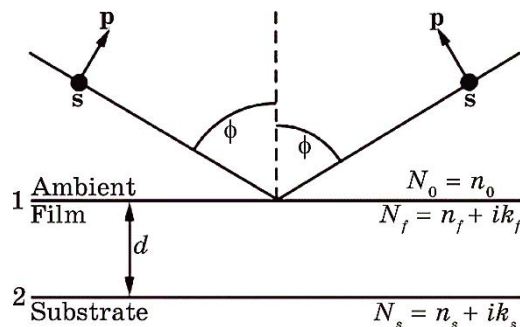


Fig. 2. The behaviours of the extinction coefficient as a function of wavelength.

cient. However, the good thing about these thin films is that we obtained essential values for the refractive index at annealing temperatures of 360, 460 and 500°C. The most suitable and best film for optical applications was the film annealed at 500°C due to refractive index values of 1.48–2.2 at the visible range [26].

A visual representation is shown depicting the reflection of light off the surface of a sample. The vectors labelled **s** and **p** denote the orientation of polarized light determined by the plane of incidence. The angle, at which the light strikes the surface, is represented by ϕ , and the refractive indices of the surrounding environment, film layer, and sub-

strate are represented as N_0 , N_f , and N_s , respectively (G. E. Jellison Jr., in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (1999)):



3.2. Optical Absorbance and Transmittance

The relationship between the optical absorption and transmittance of TiO_2 and the annealing temperature depends on the wavelength of the incident light, which determines the region of the electromagnetic spectrum being considered.

TiO_2 typically exhibits high absorption and low transmittance within the UV region, attributed to Ti^{3+} states and oxygen vacancies. As the annealing temperature is increased, the concentrations of these defects decrease, resulting in a decrease in absorption and an increase in transmittance, as shown in Figs. 3, 4, a [27, 28].

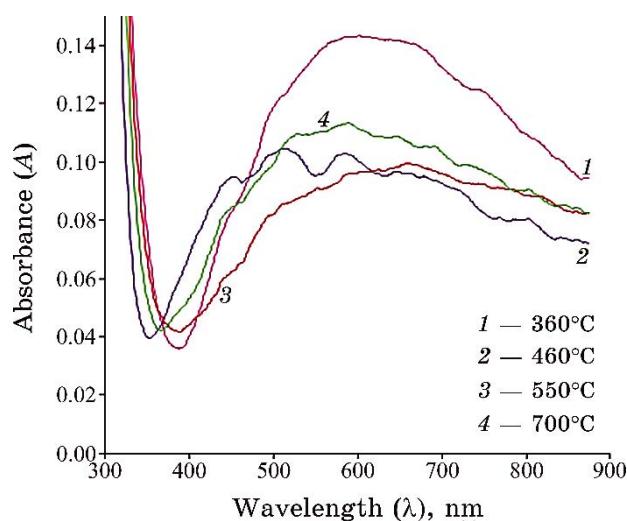


Fig. 3. Optical absorbance of TiO_2 films with different annealing temperatures.

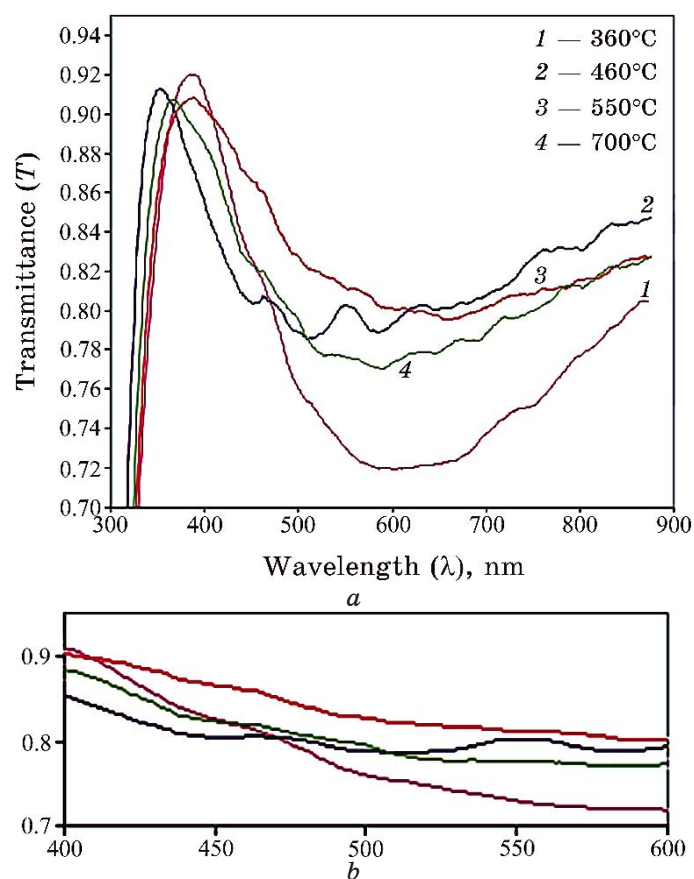


Fig. 4. (a) Optical transmittance spectrum of TiO₂ films with different annealing temperatures; (b) optical transmittance spectrum within the visible region.

Within the visible region, TiO₂ typically exhibits low absorption and high transmittance, which is attributed to the band-gap absorption of TiO₂ (see Fig. 4, b). As the annealing temperature increases, the band gap of TiO₂ increases, resulting in a slight shift of the absorption edge to higher energies, hence a decrease in absorption, and an increase in transmittance [29].

Generally, the relationship between optical absorption and transmittance of TiO₂ with annealing temperature is complex. It depends on several factors, such as the crystal structure, morphology, size of the TiO₂ particles, and the experimental conditions. However, in general, the optical properties of TiO₂ can be tailored by controlling the annealing temperature, which makes it a valuable material for a wide range of applications, including UV block layers such as solar

cell windows, protecting glasses, and photosensors at a certain spectrum. The best values of optical transmittance were obtained from the annealed film at 500°C ; the red curve in Fig. 4 shows the largest transmittance of the visible length, reaching between 80% and 90% at wavelengths ranging from 400 to 600 nm, respectively. This film can be used in UV block layers, the most important of which are windows for solar cells and in medical glasses [29–31].

3.3. Reflectance and Refractive Index

TiO_2 thin films exhibit reflectance and refractive index variations based on factors like film thickness, wavelength of light, and annealing temperature. The reflectance of TiO_2 films can be adjusted by manipulating the refractive index and thickness. Interference effects occur when the film thickness is comparable to the wavelength, resulting in constructive or destructive interference and changes in reflectance. The refractive index of TiO_2 films is high in the visible and UV regions and can be increased by increasing film thickness or annealing at higher temperatures. The refractive index also varies with the wavelength of light due to dispersion effects. The film thickness affects interference effects, with thinner films showing lower reflectance and thicker films exhibiting higher reflectance due to multiple internal reflections. Annealing temperature influences the film crystallinity and density, affecting its refractive index and optical properties.

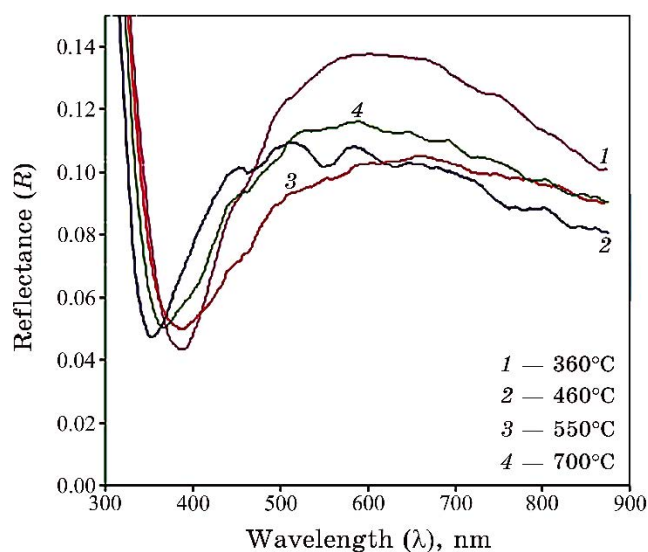


Fig. 5. Reflectance (R) of TiO_2 thin films.

TABLE 2. The important values of some optical properties within the wavelength interval 400–700 nm.

Temperature, °C	Absorption (A)	Transmittance (T)	Reflectance (R)	Thickness, nm	Extinction coefficient (k)	Refractive index (n)
360	0.037–0.136	0.918–0.730	0.044–0.132	24.69	0.109–0.706	1.281–2.364
460	0.059–0.096	0.872–0.801	0.068–0.102	23.34	0.187–0.529	1.442–1.793
500	0.044–0.097	0.903–0.799	0.052–0.103	25.69	0.125–0.485	1.333–1.778
700	0.050–0.105	0.891–0.784	0.058–0.11	24.5	0.149–0.552	1.377–1.879

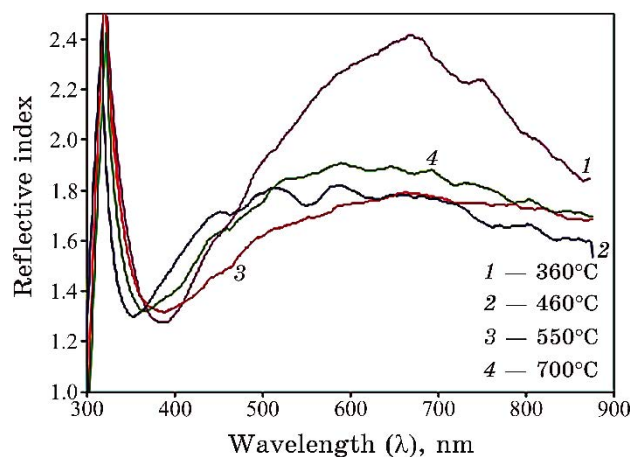


Fig. 6. The refractive index (n) of TiO₂ thin films.

Higher annealing temperatures generally increase the refractive index by improving crystallinity and reducing porosity. By controlling these parameters, the optical properties of TiO₂ thin films can be tailored for specific applications [32, 33].

The best value of reflectance and refractive index appears for the films annealed at 460°C and 500°C, as the films showed low reflectance values in the visible region 400–700 nm. It should be noted that the annealed film at a temperature of 500°C is the best, allowing visible light transmittance; this property is essential in both solar-cell window applications and UV-block ones.

3.4. The Band Gap E_g

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m; \quad (1)$$

here, A is a constant that depends on the electron-hole mobility; α is an absorption coefficient, cm⁻¹; $h\nu$ is photon energy (E_v); $m = 1/2$ for a direct band gap:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}; \quad (2)$$

$m = 2$ for an indirect band gap.

Figure 7 shows the linear proportion between $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and $h\nu$ of annealed samples; it also seems that there is no apparent regularity in the values of the optical energy gaps with the relationship with annealing temperatures, which may be due to several reasons, the most important of which is the thicknesses of thin films, or perhaps

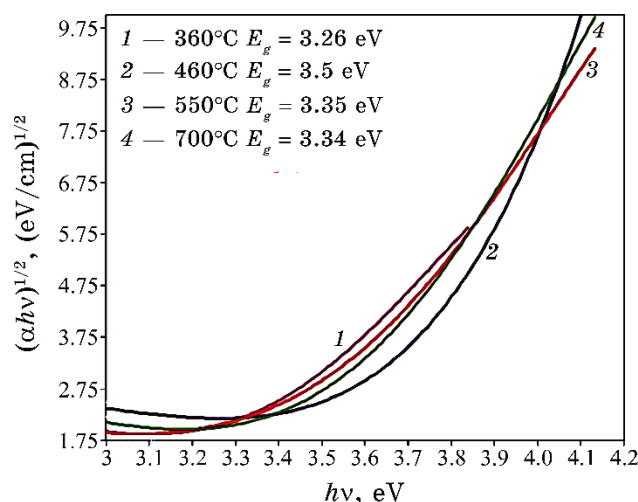


Fig. 7. The band gap of TiO_2 thin films.

the non-uniformity of the coats as well as [34].

TiO_2 thin films have high optical transparency in the visible range and a wide band gap of $\cong 3.2$ eV, as obtained for all samples prepared, especially at $T = 500^\circ\text{C}$, which has n and R , making it ideal for use as a window layer in solar-cell applications [35]. The high transparency ensures that the solar cell absorbs the maximum amount of light. The wide band gap of TiO_2 also ensures that the generated charge carriers can be efficiently extracted from the cell. The range of 2.3–2.5 is higher than that of most other transparent conducting oxides, making them suitable for antireflective coatings [36, 37].

4. CONCLUSION

According to the results and interpretations, which were stated in the research, we reached the following conclusions.

The values of optical transmittance obtained from the annealed film at 500°C were the best, as we can see in Fig. 4; the red curve showed the largest transmittance of the visible length, reaching between 80% and 90% at wavelengths ranging from 400–600 nm, respectively. This film can be used in UV block layers, the most important of which are windows for solar cells, as well as in medical glasses; and the band gap of TiO_2 thin film annealed at 500°C was the best.

The best reflectance and refractive index values appear in the films annealed at 460°C and 500°C , as the films showed low reflec-

tance values in the visible region 400–700 nm. It should be noted that the annealed film at a temperature of 500°C is the best, allowing visible light transmittance; and this property is essential in solar-cell window applications and UV-block applications.

REFERENCES

1. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. Dunlop, J. W. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'shea, and M. H. Entezari, *Appl. Catal. B: Environ.*, **125**, No. 1: 331 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
2. B. Al-Zubaidy, N. S. Radhi, and Z. S. Al-Khafaji, *Int. J. Mech. Eng. Technol.*, **10**, No. 1: 776 (2019); https://cdnx.uobabylon.edu.iq/research/repository1_publication14452_28_816.pdf
3. S. Sattar, Y. Alaiwi, N. S. Radhi, and Z. Al-Khafaji, *Acad. J. Manuf. Eng.*, **21**, No. 4: 86 (2023); https://ajme.ro/current_issue.php
4. Sabaa Sattar, Yaser Alaiwi, Nabaa Sattar Radhi, Zainab Al-Khafaji, Osamah Al-Hashimi, Hassan Alzahrani, and Zaher Mundher Yaseen, *J. King Saud Univ. Sci.*, **35**, No. 8: 102861 (2023); doi:10.1016/j.jksus.2023.102861
5. Mauricio E. Calvo, José R. Castro Smirnov, and Hernán Míguez, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **50**, Iss. 14: 945 (2012); <https://doi.org/10.1002/polb.23087>
6. Nabaa S. Radhi, Ahlam Hamid Jasim, Zainab S. Al-Khafaji, and Mayadah Falah, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 769 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.769>
7. S. Ghosh and A. P. Das, *Toxicol. Environ. Chem.*, **97**, No. 5: 491 (2015); <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1052204>
8. Natarajan Shanmugam, Rishi Pugazhendhi, Rajvikram Madurai Elavarasan, Pitchandi Kasiviswanathan, and Narottam Das, *Energies*, **13**, Iss. 10: 2631 (2020); <https://doi.org/10.3390/en13102631>
9. H. A. Sallal, M. S. Radhi, M. H. Mahboba, and Z. Al-Khafaji, *Egypt. J. Chem.*, **55**, No. 6: 197 (2023); doi:10.21608/EJCHEM.2022.154630.6684
10. Chen Yang, Huiqing Fan, Yingxue Xi, Jin Chen, and Zhuo Li, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, Iss. 9: 2685 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.006>
11. M. N. Chaudhari, R. B. Ahirrao, and S. D. Bagul, *IJRASET*, **9**, No. 1: 5215 (2021); <https://www.ijraset.com/files/serve.php?FID=36154>
12. N. D. Fahad, N. S. Radhi, Z. S. Al-Khafaji, and A. A. Diwan, *Heliyon*, **9**, No. 3: 14103 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14103>
13. I. Karaduman Er, S. Uysal, A. Ateş, and S. Acar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **34**, No. 20: 1512 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10930-9>
14. X. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, *Nat. Mater.*, **15**, No. 4: 383 (2016); <https://doi.org/10.1038/nmat4599>
15. Timothy J. Coutts, Thomas O. Mason, John D. Perkins, and David S. Ginley, *Proc. Electrochem. Soc.*, **99**, No. 1999: 274 (1999); <https://docs.nrel.gov/docs/fy99osti/26640.pdf>
16. Jianyu Fu, Wenjuan Xiong, Haiping Shang, Ruiwen Liu, Junfeng Li, Weibing Wang, Wenwu Wang, and Dapeng Chen, *Mater. Sci. Semicond. Process*, **89**,

- No. 1: 1 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.024>
17. S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, Inc.: 2006); <https://doi.org/10.1002/0470068329>
18. Bing Zhou, Xiaohong Jiang, Zhubo Liu, Ruiqi Shen, and Aleksandr V. Rogachev, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **16**, No. 2: 513 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.05.001>
19. S. H. Woo and C. K. Hwangbo, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, Nos. 19–20: 8250 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.085>
20. H. S. Nalwa, *Handbook of Thin Films (Five-Volume Set)* (Academic Press: 2001).
21. X. Tian, X. Cui, T. Lai, J. Ren, Z. Yang, M. Xiao, B. Wang, X. Xiao, and Y. Wang, *NMS*, **3**, No. 4: 390 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.011>
22. N. K. Elumalai, M. A. Mahmud, D. Wang, and A. Uddin, *Energies*, **9**, No. 11: 861 (2016); <https://doi.org/10.3390/en9110861>
23. T. Wen, J. Gao, J. Shen, and Z. Zhou, *J. Mater. Sci.*, **36**, No. 1: 5923 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1012989012840>
24. E. Traversa, G. Gnappi, A. Montenero, and G. Gusmano, *Sens. Actuators B: Chem.*, **31**, Nos. 1–2: 59 (1996); [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(96\)80017-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(96)80017-7)
25. Robert Alan May, *Ellipsometric and Nanogravimetric Porosimetry Studies of Nanostructured, Mesoporous Electrodes* (Dissertation for Doctor of Philosophy) (The University of Texas at Austin: 2009).
26. F. Scheepers, A. Stähler, M. Stähler, M. Carmo, W. Lehnert, and D. Stolten, *JCTR*, **16**, No. 1: 1213 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00206-5>
27. J. Ben Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh, and R. Chtourou, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, Iss. 2: 422 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.041>
28. X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, Q. Wang, Z. Liu, R. Geng, H. Wang, W. Jiang, and W. Ding, *J. Alloys Compd.*, **929**, No. 1: 167278 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167278>
29. S. Banerjee, E. Adhikari, P. Sapkota, A. Sebastian, and S. Ptasińska, *Mater.*, **13**, No. 13: 2931 (2020); <https://doi.org/10.3390/ma13132931>
30. Yu-Hsiang Wang, Kazi Hasibur Rahman, Chih-Chao Wu, and Kuan-Chung Chen, *Catalysts*, **10**, No. 6: 598 (2020); <https://doi.org/10.3390/catal10060598>
31. N. Mozaffari, S. H. Elahi, S. S. Parhizgar, N. Mozaffari, and S. M. Elahi, *MRX*, **6**, No. 11: 116428 (2019); doi:10.1088/2053-1591/ab4662
32. Fubao Zhang, Xianming Wang, Haonan Liu, Chunli Liu, Yong Wan, Yunze Long, and Zhongyu Cai, *Applied Sciences*, **9**, No. 12: 2489 (2019); <https://doi.org/10.3390/app9122489>
33. V. T. Lukong, K. Ukoba, and T. C. Jen, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **122**, Nos. 9–10: 3525 (2022); <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10043-3>
34. J. I. Larruquert, *Optical Properties of Thin Film Materials at Short Wavelengths. Optical Thin Films and Coatings* (Elsevier: 2018), p. 291–356; doi:10.1016/B978-0-08-102073-9.00007-2
35. X. Teng, B. Liu, and T. Ichiye, *Chem. Phys.*, **153**, No. 10 (2020); doi:10.1063/5.0021472
36. A. J. Haider, A. A. Najim, and M. A. H. Muhi, *Opt. Commun.*, **370**, No. 1: 263 (2016); doi: 10.1016/j.optcom.2016.03.034
37. O. Y. Ramírez-Esquivel, D. A. Mazón-Montijo, Z. Montiel-González, and F. S. Aguirre-Tostado, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **185**: 392 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.029>

PACS numbers: 61.05.cf, 61.46.Hk, 62.25.Mn, 64.75.Jk, 68.37.Hk, 78.67.Bt, 81.05.Pj

Features of Formation of Optically Transparent Nanostructured Spinel-Containing Glass-Ceramic Materials

O. V. Savvova, O. H. Tur, M. M. Hozha, O. V. Babich, O. I. Fesenko,
V. V. Bielov, and Yu. O. Smyrnova

*O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv,
17, Marshal Bazhanov Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

The main conditions for the formation of the sintered nanostructure of glass-ceramic materials based on spinel containing Co^{2+} ions with high absorption in the range of 1.6–1.7 μm for laser shutters operating in the mode of passive Q -switched are determined: the presence of phase-forming oxides $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3) = 40.0 \text{ wt.}\%$, glass-forming oxides $\Sigma(\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) = 54.0 \text{ wt.}\%$, crystallization catalysts $\Sigma(\text{P}_2\text{O}_5, \text{ZnO}, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3) = 4.9 \text{ wt.}\%$, modifying additives $\Sigma(\text{SrO}, \text{BaO}, \text{CaO}, \text{CoO}) = 1.1 \text{ wt.}\%$; glass melting at a temperature of 1550°C for 6 hours; three-stage heat treatment (I stage—800°C, $\tau = 1 \text{ h}$; II stage—900°C, $\tau = 30 \text{ min}$; III stage—950°C, $\tau = 5 \text{ min}$). As established, ensuring high values of light transmission ($T = 74\%$) and crack resistance ($K_{\text{IC}} = 5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) of glass-ceramic material is realized due to the following stages: metastable phase immiscibility by the mechanism of spinodal decomposition (800°C), intensification of nucleation (850°C) while keeping the bidispersity of the system and providing the structural stability of the glass with kinetic inhibition of the crystal growth process under conditions of high viscosity, formation of solid solutions with the structure of high-temperature quartz in the low-temperature region (900°C) and spinel crystals of 50 nm in size in the amount of 50 vol.% (950°C) with a regular distribution of nanocrystals in the residual glass phase.

Визначено основні умови формування ситалізованої наноструктури склокристаличних матеріалів на основі шпінелі, що містять йони Co^{2+} , з високим вбиранням у діапазоні 1,6–1,7 мкм для лазерних заслінок, які функціонують у режимі пасивної модуляції добротності: наявність фазоутворювальних оксидів $\Sigma(\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3) = 40,0 \text{ мас.}\%$, склоутворювальних оксидів $\Sigma(\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) = 54,0 \text{ мас.}\%$, каталізаторів кристалізації $\Sigma(\text{P}_2\text{O}_5, \text{ZnO}, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3) = 4,9 \text{ мас.}\%$, модифікувальних добавок $\Sigma(\text{SrO}, \text{BaO}, \text{CaO}, \text{CoO}) = 1,1 \text{ мас.}\%$; вариво стекол за температури у 1550°C упродовж 6 год; тристадійне термооброблення (І стадія за

800°C, $\tau = 1$ год; II стадія за 900°C, $\tau = 30$ хв; III стадія за 950°C, $\tau = 5$ хв). Встановлено, що забезпечення високих значень світлопроникності ($T = 74\%$) і показника тріщиностійкості ($K_{1C} = 5,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) склокристалічного матеріалу реалізується за рахунок стадій: метастабільного фазового незмішування за механізмом спинодального розпаду (800°C), інтенсифікації зародкоутворення (850°C) із збереженням бідисперсності системи та забезпеченням структурної стійкості скла з кінетичним гальмуванням процесу росту в умовах підвищеної в'язкості, формування твердих розчинів зі структурою високотемпературного кварцу в низькотемпературній області (900°C) та кристалів шпінелі розміром у 50 нм у кількості 50 об.% (950°C) з регулярним характером розподілу нанокристалів у залишковій склофазі.

Key words: glass-ceramic materials, magnesium-aluminosilicate glasses, spinel, nanostructure, light transmission, crack resistance.

Ключові слова: склокристалічні матеріали, маґнійалюмосилікатні стекла, шпінель, наноструктура, світлопроникність, тріщиностійкість.

(Received 3 December, 2024; in revised form, 9 February, 2025)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology is of great importance for both fundamental science and advanced technology [1]. The creation of glass-ceramics based on very small crystallites with volume percent of nanocrystals in it up to more than 90 vol.% was as an example of nanotechnology. Glass-ceramics is a material that consists of a nanocrystalline phase dispersed within the glass matrix. This microstructure can be achieved *via* controlled crystallization of a glass, but the crystal growth rate must be limited [2].

The use of a certain composition of glass and a defined mode of its heat treatment make it possible to synthesize a glass-ceramics with such important properties as chemical, thermal, optical, mechanical and dielectric tailored to particular values [3].

An important class of photonic materials is transparent glass-ceramics, activated by luminescent elements, due to their specific structural, optical and spectroscopic properties [4]. Glass-ceramics, consisting of nanocrystals in a glass phase, become the most promising photonic material for use in tuneable solid-state lasers, luminescent solar concentrators, optical amplifiers and up-conversion luminescence devices, *etc.* [5]. Alternative matrices are spinel crystals of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) with high thermomechanical properties [6].

Cobalt-doped magnesium–aluminium spinel is an effective material for passive solid-state lasers with a *Q*-switched output operat-

ing in the near-infrared range [7]. To obtain transparent Co:MgAl₂O₄ ceramics with a high absorption cross-section and a high linear transmittance, nanopowders of cobalt-doped magnesium-aluminium spinel with a pure phase were synthesized by the coprecipitation method. The 0.05 at.% Co:MgAl₂O₄ highly transparent ceramics were obtained after vacuum sintering and hot isostatic pressing (HIP). The HIP post-treated ceramic at 1800°C for 3 h demonstrated the best optical qualities, which were of 81.4% at 400 nm and of 85.9% at 900 nm, as well as the average grain size was of 16.8 µm. Co²⁺ was incorporated into the spinel lattice, as evidenced by broad absorption bands in the wavelength range of 500–700 nm and 1200–1600 nm. However, the limitation of the application of such ceramics is related to the low absorption in the transition range ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4F)$ of Co²⁺ ions and, therefore, the low saturated absorption contrast at the generation wavelength [9]. The difficulty of obtaining spinel ceramics is related to the fact that it is very hard to inhibit the growth of the particle size during solid-phase sintering, which significantly affects the change in the optical properties of the materials. In addition, when using pure nanooxide powders for the production of spinel, which allows to reduce the formation temperature and activation energy, the formation of MAS-based materials occurs at high temperatures from 1000°C to 1400°C [10]. Thermoplastic magnesium–aluminate spinel (MAS) nanocomposite developed in Ref. [11] can be shaped *via* polymer injection moulding at high rate and precision. The nanocomposite becomes dense MAS by means of debinding, pre-sintering, and hot isostatic pressing obtaining transparent ceramics with high mechanical strength and high optical transmission up to 84%. However, the limitation of thermoplastic moulding for the production of ceramic materials is the difficulty of obtaining large-size materials and the presence of total porosity (of $\cong 3\text{--}5\%$), which can significantly affect the reduction of optical characteristics. In addition, the use of nanooxide powders significantly increases the cost of such materials, and the use of complex technological equipment requires significant changes in the production of ceramic materials. All this inhibits the market entry of nanostructured ceramic materials and limits their competitiveness. Therefore, an important scientific and technical task is the development of new high-tech nanostructured materials based on spinel containing Co²⁺ ions with high absorption in the range of 1.6–1.7 µm.

The prospective use of transparent glass-ceramics is determined by the possibility of providing high light transmission ($T = 72\%$) due to nanostructuring according to the traditional technology of glass production under conditions of low-temperature heat treatment [12]. The high manufacturability and relatively low cost of

glass-ceramics allows it to be effectively used in many fields of science and technology, including photonics, given the fact that their structural or functional elements, namely, clusters, crystallites or molecules, are in the size range from 1 nm to 100 nm [13].

Thus, the authors of Ref. [14] studied thermal, mechanical, and optical properties, in addition to the electron paramagnetic resonance (EPR) spectra and microstructure, for $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ spinel glass and glass-ceramics. The presence of uniform cubic crystals with a size of 10–15 nm in the glass-ceramics was shown by the TEM images. The obtained glass-ceramic samples were characterized by high values of microhardness (6.0 GPa), 3-point flexural strength (of 100 MPa), elastic modulus (of 55 GPa), and fracture toughness (of $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

Homogeneous crystallization of crystallites with a size of about 9 nm and not great spherulitic structures consisting of small crystallites ensure the transparency of spinel glass-ceramics with increasing crystallinity. The total amount of nucleating agents ($\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$) in the parent glass composition should exceed 5 mol.% for obtaining such a uniform microstructure [15].

For the synthesis of protective transparent high-strength glass-ceramic materials, a methodological approach has been developed that provides transparency in the visible spectral range and high ballistic resistance by fine volumetric crystallization of glass with the formation of a high-strength lithium-disilicate phase of ≈ 50 vol.% with a size of crystal of $\leq 0.4 \mu\text{m}$ [12]. The lithium-silicate system was chosen as the initial. The low-temperature two-stage heat treatment was established. It comprises annealing at 723 K for 30 min; stage I—903 K, 30 min; stage II—1123 K, 5 min. The factors that influence on the formation of a fine volumetric crystallized structure under the chosen heat-treatment mode were determined. The ratio of phase-forming oxides is $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4.0$. There were given the type and quantity of modifying additives SrO, MgO, and CaO, crystallization catalysts ZnO, P_2O_5 , and ZrO_2 and fining agents CeO_2 and Sb_2O_3 for the crystallization of glass. The high strength ($HV = 8.74 \text{ GPa}$, $K_{1C} = 3.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) and light transmission in the visible spectrum ($T = 72\%$) of the developed glass-ceramics were achieved *via* fine volumetric crystallization of glass with the lithium-disilicate content of 45 vol.% and the β -spodumene content of 5 vol.%. However, to create compact lasers on Yb:Er glass, it is necessary to use glass-ceramics, which are characterized by the best parameters of pulses in the passive Q-switched mode (PQS). In the model of a laser on Yb:Er glass with lateral diode pumping, this was demonstrated by glass-ceramics based on $\text{Co}^{2+}\text{:Mg}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_4$ nanocrystals and based on $\text{Co}^{2+}\text{:}\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocrystals [16]. An important drawback is that these glass-ceramic materials differ in

high and long-term temperatures of melting and heat treatment.

Ensuring high performance characteristics (Vickers hardness of 10.4 GPa, fire resistance of 1350°C) and reduced cost due to a two-stage heat treatment at temperatures of 850°C and 1150°C is realized by the determined content and ratio of modifying, glass-forming, and phase-forming components and the introduction into the composition of the combined crystallization catalyst $\Sigma(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)$ with the aim of forming a sitalized structure based on solid solutions of mullite [17]. It has been established that ensuring phase separation at temperatures of 800–850°C by the spinodal mechanism for experimental magnesium–aluminosilicate glass in the pre-crystallization period is an important stage in the formation of solid solutions with the structure of high-temperature quartz in the low-temperature region (850–900°C) with the simultaneous formation of α -quartz and spinel (850–1000°C), which contributes to their recrystallization into α -cordierite (1000–1050°C) and the formation of mullite from α -cordierite at 1100°C [18]. However, although these materials are nanostructured and characterized by a significant spinel content (> 50 vol.%), they are opaque due to the mismatch of the refractive indices of the glass phase and the crystalline phase and the presence of spinel-crystal growth of $\approx 1 \mu\text{m}$.

Therefore, in order to develop optically transparent nanostructured spinel-containing glass-ceramic materials, it is important to study the features of their structure formation at the initial stages of nucleation under conditions of low-temperature heat treatment.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. Aim Setting and Research Methodology

The purpose of the work is to study the structure formation of magnesium–aluminosilicate glasses in the process of nucleation and growth of crystals under the conditions of high-speed low-temperature heat treatment.

Investigation of phase transformations in glasses and determination of their heat-treatment temperatures was carried out using gradient-thermal (gradient furnace), petrographic (NU-2e optical microscope with a magnification of 25–1200 times in transmitted light in opaque sections), x-ray phase analysis (DRON-3M diffractometer, Siemens small-angle x-ray diffractometer (radiation source— CuK_α , voltage—30 kV, current—18 mA, set at a point—200 seconds), electron microscopy (Tesla 3 LMU scanning electron microscope with a resolution of 1 nm). The light transmission T [%] of the glass-ceramic material was determined on a FM-94g photometer. The stress intensity coefficient of materials K_{1c} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) was

determined according to the calculation method [19], which was based on measuring the hardness of samples using PMT-3.

2.2. Rationale for the Selection of Compositions and Synthesis of Glasses for Obtaining Transparent Glass-Ceramic Materials

A glass-ceramics can be transparent in the visible range if it meets one or a combination of the following requirements: the sizes of crystals must be much smaller than the wavelength of visible light (*i.e.*, less than 200 nm); the birefringence must be very low or the difference between the refractive indices of the residual glass matrix and the crystals must be negligible. This applies to most existing transparent glass-ceramics, because they have crystals smaller than 200 nm and a crystallized phase of 1-to-70% [3].

In order to ensure high light transmission ($T \geq 74\%$) and mechanical strength ($HV > 8.0$ GPa, $K_{1c} > 3.0$ MPa·m^{1/2}) of transparent glass-ceramic material, it is necessary to provide the following conditions during low-temperature heat treatment:

- the metastable phase separation of glass by the spinodal mechanism in the glass-transition interval;
- the formation of a developed droplet biframe structure near the softening point in a short period of time ($\cong 1$ h);
- the formation of evenly distributed crystalline nuclei in the amount of $(10^{12} - 10^{15})/\text{cm}^3$ in the pre-crystallization period;
- the formation of a significant number of crystals > 50 vol.% at the temperature crystallization;
- the inhibition of crystal growth due to high viscosity $\geq 10^8$ Pa·s;
- the formation of a self-organized sitallized nanostructured texture of glass with the size of spinel crystals ≤ 200 nm.

Taking into account the specified criteria to the glass matrix, compositions with PSK marking in the magnesium–aluminosilicate system, which are characterized by a certain content of glass-forming, phase-forming, modifying components and crystallization catalysts (Table 1), were designed with the aim of forming spinel as a crystalline phase that provides high light transmission and mechanical strength.

The choice of phase-forming components in the composition of magnesium–aluminosilicate glasses was based on the classical principles of the sitallized-structure formation of materials and the results of previous developments [18]. In addition, the liquid phase-separation of glass can give an opportunity to control the glass properties and obtain new unique optical materials [20]. Traditionally, to ensure the nucleation and the formation of crystalline phases in the region of lower temperatures, ZnO is introduced into the glass composition, which, along with CeO₂ and P₂O₅, will contribute

TABLE 1. Features of the chemical composition of the PSK series experimental glasses and the crystalline-phase content after heat treatment at temperatures of 850°C and 1000°C for 2 hours.

Marking	Phase-forming and glass-forming components, wt. %				Crystallization catalysts, wt. % P_2O_5 , ZnO, ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Sb_2O_3	Modifying additives, wt. % SrO, BaO, CaO, CoO	Crystalline phase content
	SiO_2	B_2O_3	MgO	Al_2O_3			
PSK-7	50.0	1.0	10.0	30.0	7.9	2.1	spinel 40 vol.%, α -cristobalite 20 vol. %
PSK-8	45.0	1.0	10.0	35.0	7.9	2.1	spinel 20 vol.%, α -cristobalite 10 vol. %
PSK-9	45.0	1.0	15.0	30.0	7.9	2.1	spinel 20 vol.%, α -quartz 10 vol. %
PSK-10	50.0	4.0	15.0	25.0	4.9	1.1	spinel 40 vol.%, α -quartz 10 vol. %
PSK-11	50.0	4.5	10.0	25.0	7.4	2.1	spinel 20 vol.%, α -quartz 10 vol. %

to the phase separation of glass and the formation of a nanodispersed structure of glass during its heat treatment. The propensity for phase separation of the experimental glasses is determined by the presence of B_2O_3 , refractory compounds Al_2O_3 and ZrO_2 , and the regulated content of CaO, MgO, SrO, and BaO [18]. As the ionic radius increases in the series $MgO > CaO > SrO > BaO$, the degree of liquid-phase separation decreases.

It is known that the crystallization temperatures (T_c) of liquid MAS system decreased with the addition of B_2O_3 or P_2O_5 from 764°C to 726°C and 764°C to 750°C, respectively [21]. In order to increase the refractive index of the glass phase, zirconium oxide was introduced as a crystallization catalyst. According to Ref. [22], the vis-

cosity of the glass melt of the MAS system increases with an increase in the concentration of ZrO_2 and CeO_2 ; so, they were introduced to increase the transparency of the glass.

Experimental glasses with PSK marking in the chosen system were melted in corundum crucibles at temperatures of 1600–1650°C in condition of oxidising atmosphere.

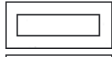
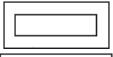
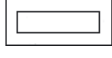
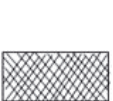
2.3. Study of the Crystallization Nature of Experimental Glasses under Heat Treatment in Relation to Their Light Transmission and Crack Resistance

In order to determine the possibility of spinel crystallization, experimental glasses were treated at the temperatures of nucleation ($T_1=850^\circ\text{C}$) and crystal growth ($T_2=1000^\circ\text{C}$) for 2 hours at each stage, which were chosen based on the results of previous studies of the crystallization ability of magnesium–aluminosilicate glasses [12, 17, 18]. After heat treatment, the light-transmission index for PSK-7 glass-ceramics is of 50%; for PSK-8, PSK-9, PSK-11, it is of 70%, and for PSK-10, it is of 72% and is due to the type (Table 1) and the content of the crystalline phase, which was determined using scanning electron microscopy. To obtain optically transparent glass-ceramic materials with high-strength characteristics, which are distinguished by a high crystalline-phase content of $\cong 80$ vol.% and crystal size of $\leq 0.4\ \mu\text{m}$, an important condition is the optimization of the heat-treatment mode of the experimental glasses.

The mechanism of nucleation and crystallization of PSK-7 and PSK-10 glasses, which were previously heat-treated at the ‘manifestation’ temperature (T_{manif}), namely, at 800°C for 1 hour with subsequent holding at temperatures of 850°C , 900°C , 950°C , and 1000°C (Table 2) for 2 hours, were studied to optimize the heat-treatment regime. The ‘manifestation’ method is based on the crystal growth at the temperature T_{manif} , which originated under heat treatment at lower temperatures. The application of this method is especially valuable for designing the regime of heat treatment of transparent glass-ceramic materials, for which the presence and content of the crystalline phase cannot be determined using traditional methods of gradient–thermal and petrographic methods of analysis and temperatures of crystal formation and growth (Fig. 1).

The influence of the preliminary heat treatment of PSK-7 and PSK-10 glasses at $T_{\text{manif}} = 850^\circ\text{C}$ made it possible to confirm that the pre-crystallization treatment allows to intensify the crystallization and to form a sintered structure with a crystalline-phase content of 80 vol.%. An important manifestation of the possible phase separation with subsequent nucleation in glasses is the presence of opalescence already at 850°C . This character of phase formation is

TABLE 2. The crystallization ability and the crack resistance of experimental glasses PSK-7 and PSK-10, which were previously ‘manifested’ at a temperature of 800°C for 1 hour.

Temperature, °C; duration 2 hours	Marking	Nature of crystallization*/degree of transparency	K_{1C} , MPa·m ^{1/2}	Marking	Nature of crystallization*/degree of transparency	K_{1C} , MPa·m ^{1/2}
	PSK-7			PSK-10		
800		not identified crystalline phase/clear glass	1.5		not identified crystalline phase/clear glass	1.5
850		opalescence	1.5		opalescence	1.5
900		opalescence	2.0		not identified crystalline phase/clear glass	2.4
950		surface crystallization/opaque glass light transmission coefficient 50%	2.0		not identified crystalline phase/clear glass light transmission coefficient 72%	4.8
1000		volume crystallization 80 vol. %/opaque glass	4.0		volume crystallization 80 vol. %/opaque glass	4.3

Notes: *no crystals were detected by x-ray diffraction.

confirmation of the existence of precrystallization liquation and the formation of an optically transparent crystallized structure of PSK-10 glass in the temperature range of 850–900°C. The presence of a crystalline phase in this temperature range is evidenced by the significant content of the crystalline phase at 1000°C. For PSK-7 glass in the temperature range of 850–900°C, there is opalescence, which indicates intensive nucleation and crystal growth already at 950°C.

Confirmation of the transparent sitallized-structure formation is a change in the crack resistance of the experimental materials from 1.5 MPa·m^{1/2} under heat treatment in the temperature range of 800–850°C, when the glasses retain their amorphous structure, to 4.0–4.8 MPa·m^{1/2} under heat treatment in the temperature range of 950–1000°C, when a sitallized structure forms in the glass. Some decrease in the crack-resistance index at a temperature of 1000°C for PSK-10 indicates the crystal growth and destrengthening of the glass structure. In general, the developed glass-ceramic materials are characterized by a higher coefficient of crack resistance compared to spinel-based ceramic materials (≈ 2.0 MPa·m^{1/2}) [22], that is possible due to the formation of nanostructured glass.

2.4. Study of Structure Formation

The structure of PSK-7 and PSK-10 glasses at characteristic temperatures was studied to determine the features of phase formation of glasses in relation to performance properties. According to the results of electron microscopy, the PSK-7 glass material at $t_1 = 800^\circ\text{C}$ ($\tau = 1$ h) represents a multiphase system formed from a mother glass with spherulites with well-defined boundaries ≈ 100 nm in size (Fig. 1, *a*, I), which combine into agglomerates and ribbons on the general background of nanoinhomogeneities with a size of 10–50 nm (Fig. 1, *b*, II), which may be nuclei of crystallization. The uniformity of the distribution of inhomogeneities in the entire volume of ≈ 50 vol.% is characteristic. The glass material PSK-10,

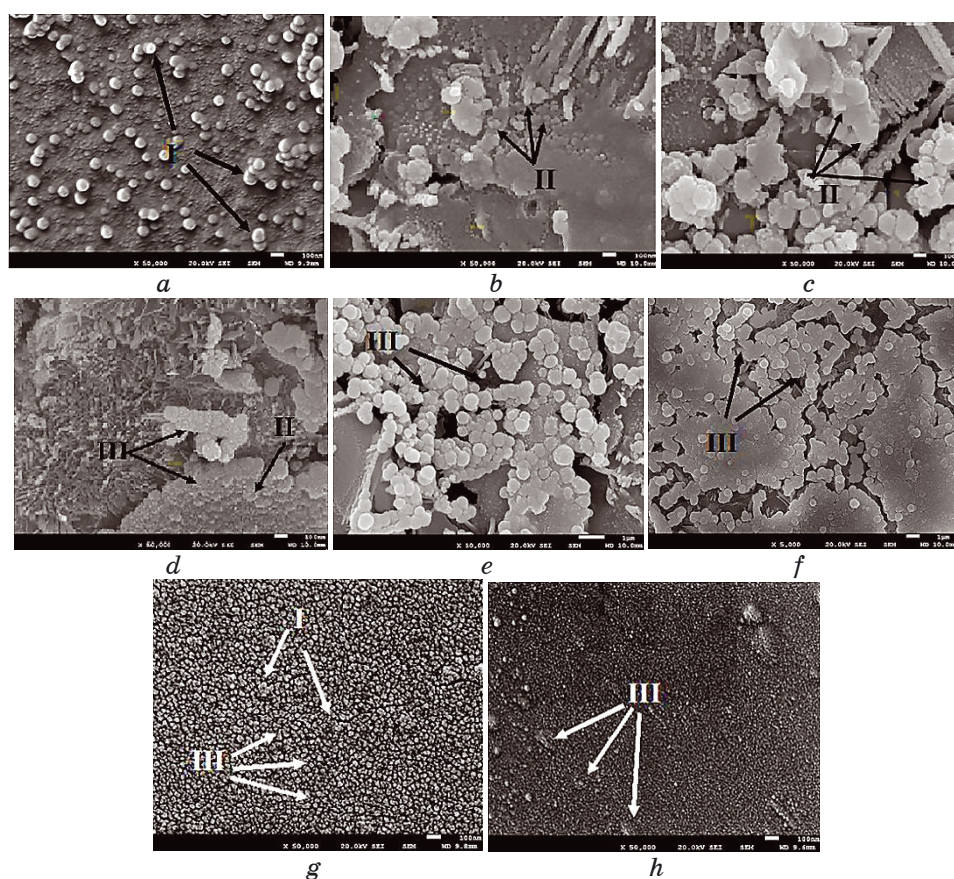


Fig. 1. Structure of experimental glass-ceramic materials after heat treatment: *a*—PSK-7, *b*—PSK-10 at 800°C ; *c*—PSK-7, *d*—PSK-10 at 850°C ; *e* PSK-7, *f*—PSK-10 at 900°C ; *g*—PSK-10, *h*—PSK-7 at 950°C .

which was treated according to the same regime, is characterized by an increase of up to 80 vol.% in the number of spherical inhomogeneities with sizes of 50–100 nm, which are formed based on nanoinhomogeneities with sizes of 10–20 nm. The formation of a significant number of spherulites is an important condition that prevents the further crystal growth with increasing temperature, which can lead to a decrease in light transmission.

When the temperature is increased to $t_2 = 850^\circ\text{C}$ for the PSK-7 glass material, there is a slight increase in nanoinhomogeneities in the glass structure and their combination in ridges with a size of 100–200 nm (Fig. 1, *c*, II), and the formation of crystallization nuclei on their faces. The difference in the formation of the structure at the initial stages of nucleation for PSK-10 glass material is the increase in the number and the decrease in the size of spherical inhomogeneities with sizes of 50–100 nm (Fig. 1, *d*, II), which form a single interconnected structure. The crystal growth is a characteristic difference of phase separation by the spinodal mechanism, which is manifested in the merging into druses and the coarsening of aggregates (Fig. 1, *d*, III), when the temperature is increased to $t_3 = 900^\circ\text{C}$ (Fig. 1, *e*, *f*, III). The formation of quartz-like solid solutions and matrix magnesium–aluminosilicate glass are close.

Therefore, in the formed heterogeneous system, sharp boundaries of separation of two phases are not formed that is important for ensuring the light transmission of the material due to the approximation of the refractive indices of the crystalline and glass phases. The dissipative structure of experimental glasses at the stages of nucleation is the main reason for the formation of spinel crystals of an octahedral habit already at $t_4 = 950^\circ\text{C}$ (Fig. 1, *g*, I). A characteristic feature of PSK-10 glass material is the uniform nature of the distribution of nanocrystals of ≈ 50 nm size with a content of ≈ 80 vol.% in the residual glass phase (Fig. 1, *g*, III), which is decisive for ensuring high strength and optical indicators of the glass material. For PSK-7 glass material, some clusters > 200 nm are observed against the background of nanosize crystals (Fig. 1, *h*, III), which can lead to crystal growth and loss of transparency.

The study of the curves of small-angle x-ray scattering (SAXS) phase analysis of PSK-10 and PSK-7 glasses allows us to trace in detail the process of phase separation and nanostructure formation depending on the heat-treatment temperature (Fig. 2).

A significant increase in the intensity $\phi I(\phi)$ of SAXS and, accordingly, the values of the mean square of the difference in the electron densities of the coexisting phases is observed before the appearance of crystalline phases recorded by the x-ray diffraction method (XRD). The formation of a nanoinheterogeneous structure at the initial stages of nucleation is associated with the processes of

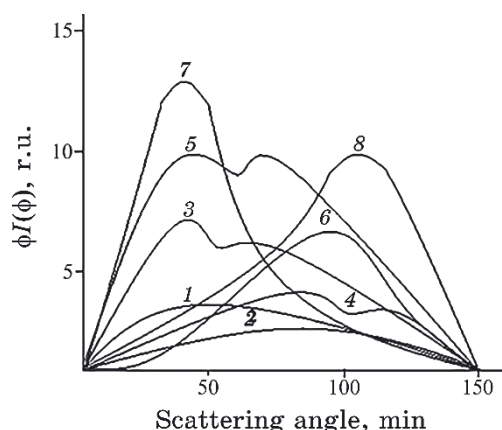


Fig. 2. Dependence of $\phi I(\phi)$ on ϕ (SAXS) during heat treatment of PSK-10 and PSK-7 glasses in the area of metastable liquation and nucleation: 1, 2—initial glasses PSK-10 and PSK-7; 3, 4—PSK-10 and PSK-7 glasses after heat treatment at a temperature of 800°C; 5, 6—PSK-10 and PSK-7 glasses after heat treatment at a temperature of 850°C; 7, 8—PSK-10 and PSK-7 glasses after heat treatment at a temperature of 900°C.

metastable liquid-type phase separation. A weakly expressed maximum is observed on the curves of the SAXS of the initial glasses, which indicates the presence of inhomogeneities—sybotaxic groups after the glass melting (Fig. 2, curves 1, 2).

In the process of heat treatment, an increase in the intensity of the SAXS and a sharpening of the maximum on the SAXS curves with the highest peak for PSK-10 (Fig. 2, curves 7, 8) were observed. This character of SAXS is usually observed with the spinodal mechanism of phase separation, which is associated with the regularity of the distribution of the concentration of the components of the phase that is formed and occurs in the early stages of decomposition. After heat treatment at 800°C, the SAXS curves (Fig. 2, curves 3, 4) have two maxima each, which indicate the coexistence of two types of inhomogeneity regions: for PSK-10 glass, a significant number of nanoinhomogeneities is observed near the scattering angle of 50 min, while, for PSK-7, nanoinhomogeneities are concentrated at higher scattering angles near 100 min.

The areas under the curves make it possible to estimate their part in the total volume of the inhomogeneous sample. The observed bidispersity results from metastable separation.

When the processing temperature is increased to 850°C, the tendency to bidispersity is observed after high-temperature heat treatments at the stage of relative stability of the structure (Fig. 2, curve 5). This means that a relatively stable state of the structure

is achieved at each temperature under the conditions of long-term heat treatment. Thus, in PSK-10 glass, the values and sizes of regions of inhomogeneity grow rapidly up to 850°C and change uniformly at higher temperatures. When the temperature rises to 900°C for PSK-10 glass, the presence of only one phase is recorded, while the structure remains stable (Fig. 2, curve 7). This may be associated with an increase in the viscosity of the silicate matrix during the separation of phases containing magnesium and aluminium oxides, *i.e.*, with a kinetic inhibition of the phase growth process. Therefore, this structural stability of PSK-10 glass determines the formation of its nanoscale structure during further heat treatment and ensuring high light transmission. For the composition of PSK-7, the SAXS curves have a gentler slope, which indicates an increase in the size of nanoinhomogeneities and the manifestation of monodispersity, when the temperature is increased to 850°C (Fig. 2, curve 6), that leads to the crystal growth at a temperature of 900°C (Fig. 2, curve 8) and the decrease in light transmission (Table 2).

Therefore, in the temperature range of 800–850°C, which precedes the crystallization of glass, the metastable liquation immiscibility by the mechanism of spinodal decomposition is observed, which will allow the formation of a finely dispersed structure of glass during heat treatment. Keeping the bidispersity of the system in this interval leads to the structural stability of the glass and the kinetic inhibition of the phase-growth process. The regular nature of the distribution of nanocrystals in the residual glass phase leads to interference effects in scattering x-rays and visible light that allows obtaining a highly transparent glass-ceramic material.

Taking into account the conducted research and previous studies on the development of transparent glass-ceramic materials, the following heat-treatment mode was chosen for obtaining transparent nanostructured spinel-containing glass-ceramic materials: (I stage— $T = 800^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60.0$ min; II stage— $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ min; III stage— $T = 950^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5$ min).

A transparent nanostructured sitall based on PSK-10 glass with content of 50 vol.% of spinel crystals, which is characterized by light transmission of 72% and a stress-intensity index of $4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, allows it to be considered promising in obtaining of optical materials for laser technology.

4. CONCLUSIONS

The main criteria for ensuring high light transmission and, at the same time, mechanical strength of the magnesium–aluminosilicate glass-ceramic material by forming a self-organized sitallized nanostructured glass texture with a size of spinel crystals of 50 nm

under conditions of low-temperature heat treatment have been determined.

The peculiarities of the formation of optically transparent nanostructured spinel-containing glass-ceramic materials have been established. They consist in: the formation of two types of inhomogeneities with sizes of 10–50 nm and 50–100 nm based on sybotaxic groups by phase separation *via* the spinodal mechanism ($T = 800^{\circ}\text{C}$); stimulation of nucleation during the combination of bidisperse spherulites in the ridge ($T = 850^{\circ}\text{C}$) and the stabilization of the nanostructure by limiting the growth of monodisperse spherulites and their fusion into druses ($T = 900^{\circ}\text{C}$); the formation of a dissipative sitallized structure ($T = 950^{\circ}\text{C}$) due to nanostructuring with the presence of spinel of an octahedral habit with a size of ≈ 50 nm and a content of ≈ 50 vol.% in the residual glass phase, which is decisive for ensuring high strength and optical indicators of the glass material.

The technological parameters for obtaining of a transparent glass-ceramic material based on spinel were selected (stage I— $T = 800^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60.0$ min; stage II— $T = 900^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ min; stage III— $T = 950^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5$ min) and a transparent nanostructured sitall with a content of 80 vol.% of spinel crystals, with a light transmission of 72% and a stress-intensity index of $4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ as a basis for functional elements of optics and laser technology was developed.

REFERENCES

1. S. Prakash Singh, M. Li, and H. J. Fecht, *Front. Mater.*, **9**: 869266 (2022); <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.869266>
2. G. A. Khater, E. M. Safwat, J. Kang, Y. Yue, and A. G. A. Khater, *IJRSET*, **7**, Iss. 3: 1 (2020); <http://www.ijrsset.org/pdfs/v7-i3/1.pdf>
3. A. Chakrabarti, S. Menon, A. Tarafder, and A. Rahaman Molla, *Glasses and Glass-Ceramics*, **1**: 265 (2022); http://dx.doi.org/10.1007/978-981-19-5821-2_10
4. Yu. C. Teng, K. Sharafudeen, S. Zhou, and J. Qiu, *JCS-Japan*, **120**, No. 1407: 458 (2012); <https://doi.org/10.2109/jcersj2.120.458>
5. J. M. Pappas, E. C. Kinzel, and X. Dong, *MFGLET*, **24**: 92 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2020.04.003>
6. Y. Qi, Z. Bai, Y. Wang, X. Zhang, Y. Qi, J. Ding, Z. Bai, and Z. Lu, *Infrared Physics & Technology*, **116**: 103727 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2021.103727>
7. J. Yanqiu, L. Qiang, S. Sha, L. Xiaoying, L. Ziyu, W. Jingya, and L. Jiang, *Journal of Inorganic Materials*, **36**, Iss. 8: 877 (2021); <https://doi.org/10.15541/jim20200679>
8. J. Hostaša, *Ceramics for Laser Technologies. Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* (Ed. M. Pomeroy) (Elsevier: 2021), vol. **3**, p. 451, p. 110–124; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11779-5>

9. N. Saheb, S. Lamara, F. Sahnoune, and S. F. Hassan, *SSRG—IJTE*, **20**: 11549 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11344-1>
10. Z. Shi, Q. Zhao, B. Guo, T. Ji, and H. Wang, *Mater. Des.*, **193**: 108858 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108858>
11. O. Savvova, G. Voronov, V. Topchyi, and Yu. Smyrnova, *Chemistry and Chemical Technology*, **12**, No. 3: 391 (2018); <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.391>
12. G. C. Righini, A. De Pablos-Martín, M. J. Pascual, and M. Ferrari, *La Rivista del Nuovo Cimento*, **201538**, Iss. 7–8: 311 (2015); <http://dx.doi.org/10.1393/ncr/i2015-10114-0>
13. A. R. Molla, C. R. Kesavulu, R. P. S. Chakradhar, A. Tarafder, S. K. Mohanty, J. L. Rao, B. Karmakar, and S. K. Biswas, *Journal of Alloys and Compounds*, **583**: 498 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.122>
14. A. L. Mitchell and C. M. Smith, *Journal of the American Ceramic Society*, **103**, Iss. 9: 4925 (2020); <https://doi.org/10.1111/jace.17129>
15. Y. Shi, C. Gao, Q. Ye, S. Wang, Q. Wang, M. Gao, P. Loiko, N. Skoptsov, O. Dymshits, A. Zhilin, S. Zapalova, M. Tsenter, V. Vitkin, X. Mateos, and K. Yumashev, *Laser Physics Letters*, **15**: 4 (2018); <http://dx.doi.org/10.1088/1612-202X/aaa9a8>
16. V. O. Savvova, S. M. Logvinkov, O. V. Babich, and A. R. Zdorik, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, **3**: 96 (2018).
17. O. V. Savvova, H. K. Voronov, O. I. Fesenko, V. D. Tymofieiev, and O. I. Pylypenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 667 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.667>
18. O. V. Savvova, O. V. Babich, G. K. Voronov, and S. O. Ryabinin, *Vysokomitsni Spodumenovi Sklokristalichni Materiali* [High-Grade Spodumene Glass-Crystalline Materials] (Kyiv: G. S. Pisarenko Institute for Problems of Strength, N.A.S. of Ukraine: 2017) (in Ukrainian).
19. Alexander Veber, Zhuorui Lu, Manuel Vermillac, Franck Pigeonneau, Wilfried Blanc, and Laetitia Petit, *Fibers*, **7**, Iss. 12: 105 (2019); <https://doi.org/10.3390/fib7120105>
20. Z. Hong Bao, L. Feng Miao, W. Hui Jiang, and J. Min Liu, *Materials Science Forum*, **848**: 243 (2016); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.848.243>
21. M. D. Karkhanavala and F. A. Hummel, *Journal of the American Ceramic Society*, **36**, Iss. 12: 389 (2006); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1953.tb12825.x>
22. S. Honda, Y. Ogihara, A. Ikesue, Y. Lin Aung, S. Hashimoto, and Y. Iwamoto, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **11**, Iss. 4: 451 (2023); <https://doi.org/10.1080/21870764.2023.2248714>

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 78.30.Hv, 81.07.Bc, 81.16.Be, 82.33.Pt, 82.80.Gk

Кобальт- і карбонатвмісні фосфати Кальцію: синтез і дослідження

Н. Ю. Струтинська¹, О. М. Бебкевич¹, І. Д. Жилик², М. С. Слободяник¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

²Уманський національний університет садівництва,
вул. Інститутська, 1,
20305 Умань, Україна

Наночастинки Кобальт- і карбонатвмісних Кальцій-фосфатів апатитового типу та біфазних Кальцій-фосфатів (суміш фаз на основі гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і β -трикальцій-фосфату $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) синтезовано з водних розчинів системи $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x - y/2):x:(6 - y):y$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$; $y = 0, 0,5$) за кімнатної температури з подальшим нагріванням до температури у 500°C . Розміри кристалітів у всіх випадках, незалежно від складу вихідного розчину, є близько 30 нм. Розраховані параметри комірок для синтезованих Кальцій-фосфатів (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) зменшуються в міру збільшення кількості катіонів Кобальту в їхньому складі, що свідчить про часткове заміщення атомів Кальцію Кобальтом у катіонній підґратниці апатитового типу. Результати ІЧ-спектроскопії підтверджують реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону карбонатними групами (Б-тип) у структурі гідроксиапатиту. Одержані результати можуть бути використані у розробках наноматеріалів різного призначення на основі легованих катіонами Кобальту (до 3 мас.%) Кальцій-фосфатів апатитового типу.

Nanoparticles of cobalt and carbonate-containing calcium phosphates with apatite-type structure as well as biphasic calcium phosphates (a mixture of phases based on hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and β -tricalcium phosphate $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) are obtained from aqueous solutions of the $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ system at the molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x - y/2):x:(6 - y):y$ ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0, 0.5$) at room temperature with subsequent heating to a temperature of 500°C . The size of the crystallites in all cases, regardless of the composition of the initial solution, is close to 30 nm. The calculated cell parameters for synthesized calcium phosphates (hexagonal system, space group $P6_3/m$) decrease as the amount of cobalt cations in their composition increases. This fact in-

dicates partial substitution of calcium atoms by cobalt ones in the cation sublattice of apatite-type structure. The results of FTIR spectroscopy confirm the partial substitution of the phosphate anion by carbonate groups (B type) in the hydroxyapatite structure. The obtained results can be used in the development of nanomaterials for various purposes based on apatite-related calcium phosphates doped with cobalt cations (up to 3 wt.%).

Ключові слова: гідроксиапатит, біфазний Кальцій-фосфат, Кобальт, карбонат, ІЧ-спектроскопія.

Key words: hydroxyapatite, biphasic calcium phosphate, cobalt, carbonate, FTIR spectroscopy.

(Отримано 13 серпня 2024 р.)

1. ВСТУП

Кальцій-фосфати апатитового типу (гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) й β -трикальцій фосфат ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) та їхні заміщені аналоги привертають значний інтерес у розробках функціональних матеріалів різного призначення — від матеріалів для ортопедії, стоматології [1–4] до каталізаторів в органічних системах [5–8], сорбентів [9–10] чи фотокаталізаторів [11–13]. Одним із ефективних підходів щодо впливу на їхні функціональні властивості, зокрема для відновлення кісткової тканини, є модифікування вихідної структури катіонами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , що впливають на фізико-хімічні характеристики матеріалу чи забезпечують антимікробну активність [14–16].

Метою даної роботи було: встановлення особливостей формування Кобальт- і карбонатвмісних Кальцій-фосфатів у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x - y/2):x:(6 - y):y$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$; $y = 0, 0,5$) в умовах осадження з водного розчину з подальшим відпалом зразків за температури у 500°C , з'ясування впливу додавання карбонату у вихідному розчині на склад одержаних фаз. Синтезовані модифіковані Кальцій-фосфати аналізували методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії; оцінено вплив модифікування Кальцій-фосфатів на розміри їхніх наночастинок.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтеза фосфатів. Взаємочин у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ досліджували, варіюючи вміст катіонів Кобальту та додаючи карбонат-аніони за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x):x:(6 - y):y$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$; $y = 0, 0,5$). Як вихідні компоненти ви-

користували $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а»), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а»), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («ч.д.а») і NH_4HCO_3 («ч.д.а»). Згідно з методикою експерименту змішували водні розчини, що містили розраховані кількості нітратів Кальцію і Кобальту та фосфату амонію або його суміші з гідрокарбонатом амонію (у випадку карбонатвмісного розрізу) за кімнатної температури. Одержану гетерофазну систему перемішували впродовж 5 хв і додавали 3 мл розчину амонію (25%) для досягнення рН вище 10. Суміш перемішували ще 3 хв і в подальшому нагрівали на піщаній бані до одержання твердого залишку. Порошки ретельно перетирали та нагрівали до температури у 500°C за 2 год. з ізотермічним витриманням 2 год.; після охолодження до кімнатної температури фосфати повторно перетирали й аналізували. Муфельну піч SNOL-7.2/1100 з регулятором Termo Pro-601 було використано для нагрівання зразків. **Методи дослідження.** Фазовий склад синтезованих зразків встановлювали за методом рентгенівської дифракції на порошках. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю у $1^\circ/\text{хв.}$; $2\theta = 5.0^\circ \dots 60.0^\circ$; графітовий монохроматор). Ідентифікацію фаз здійснено шляхом порівняння експериментальних дифрактограм зразків із даними з бази ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Параметри елементарної комірки розраховано з використанням програми FullProf. Ефективний розмір наночастинок розраховано за формулою Шеррера: $L = k\lambda / (\beta \cos \theta_{hkl})$, де k — коефіцієнт, що дорівнює 0,9, β — кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), що визначається як ширина максимуму на половині його висоти, θ_{hkl} — кутове положення дифракційного максимуму. Аніонний склад фосфатів підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровано у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з використанням спектрометра PerkinElmer Spectrum BX для зразків, заготовлених у таблетки з KBr.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Особливості формування Кобальт- і карбонатвмісних Кальцій-фосфатів у системі $\text{Ca}^{2+}\text{--Co}^{2+}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$ досліджено за різних кількостей Кобальту у вихідному розчині (мольне співвідношення $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} = (10 - x)/x$, де $x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$) без додавання карбонату (мольне співвідношення $(\text{Ca}^{2+} + \text{Co}^{2+})/\text{PO}_4^{3-} = 1.67$) чи у розрізі мольного співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$, що передбачало реалізацію часткового ізовалентного заміщення ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) в катіонній підґратниці та комбінованого заміщення ($\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$) у катіонній і аніонній підґратницях гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ відповідно.

ТАБЛИЦЯ. Результати стосовно фазового складу та розраховані параметри елементарної комірки для синтезованих фосфатів у системах $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ і $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$.¹

Мольне співвідношення	Типи фаз	Параметри елементарної комірки	
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
Система $\text{Ca}^{2+}\text{--Co}^{2+}\text{--PO}_4^{3-}\text{--NO}_3^-$			
$\text{Ca}^{2+}\text{--Co}^{2+}\text{--PO}_4^{3-}$			
9,95:0,05:6	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.416(8)	6.883(7)
9,9:0,1:6		9.414(2)	6.877(8)
9,5:0,5:6		9.413(1)	6.863(1)
9:1,0:6	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (50 мас.%) +	10.396(3)	37.371(2)
	+ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (50 мас.%)	9.413(2)	6.871(2)
Система $\text{Ca}^{2+}\text{--Co}^{2+}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$			
$\text{Ca}^{2+}\text{:Co}^{2+}\text{:PO}_4^{3-}\text{:CO}_3^{2-}$			
9,7:0,05:5,5:0,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.418(3)	6.872(5)
9,65:0,1:5,5:0,5		9.410(9)	6.869(9)
9,25:0,5:5,5:0,5		9.392(1)	6.867(3)
8,75:1,0:5,5:0,5	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (25 мас.%) +	10.391(2)	37.369(3)
	+ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (75 мас.%)	9.424(9)	6.878(2)

За даними рентгенівської дифракції на порошках встановлено вплив співвідношень вихідних компонентів на фазовий склад одержаних продуктів взаємочину (табл., рис. 1). У випадку безкарбонатних розчинів за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} = (10 - x)/x$, де $x = 0,05, 0,1$ і $0,5$, формуються модифіковані Кальцій-фосфати апатитового типу (рис. 1, *a, б, в*), а за $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1,0$ одержано біфазний композит — суміш фаз на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (вітлокітовий структурний тип) і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (апатитовий тип) у масовому співвідношенні 50:50. Це може вказувати на межі заміщення Кальцію меншим за розміром катіоном Кобальту, що може реалізовуватися зі збереженням структури апатитового типу.

У випадку додавання карбонату у вихідний розчин для системи $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ фазовий склад продуктів взаємочину не змінюється за виключенням розчину, що містив найбільшу серед досліджених розчинів кількість Кобальту, для якого виявлено збільшення вмісту фази на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ до 75 мас.%, на відміну від розчину без додавання карбонату (рис. 2, *г*, табл.).

Рентгенограми монофазних зразків індексовано у гексагональній сингонії з просторовою групою $P6_3/m$ (фаза на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — PDF2 #01-089-6495; рис. 1, *a-в* та рис. 2, *a-в*);

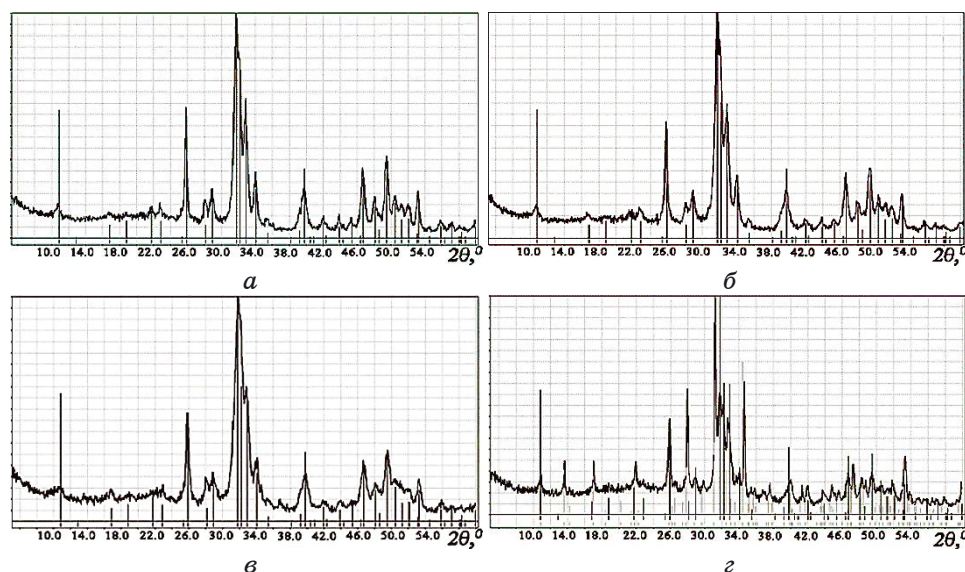


Рис. 1. Рентгенограми зразків, синтезованих у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10 - x):x:6$ для $x = 0,05$ (а), 0,1 (б), 0,5 (в) й 1,0 (г) і нагрітих до 500°C . Індexсація фази апатитового типу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 #00-089-6495) — вертикальні лінії чорного кольору, а фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065) — вертикальні лінії сірого кольору.²

розраховані параметри елементарних комірок наведено у табл. Аналіза одержаних даних виявила, що для Кальцій-фосфатів, синтезованих з водних розчинів без додавання карбонат-аніону (система $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$) у міру збільшення кількості катіонів Кобальту відмічається зменшення параметрів комірки — в більшій мірі параметра c у порівнянні з відповідними параметрами $a = 9,435(5) \text{ \AA}$, $c = 6,890(1) \text{ \AA}$ для фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, що підтверджує реалізацію часткового заміщення катіонів Кальцію меншими за розмірами катіонами Кобальту. У випадку фосфатів, синтезованих з розчинів з додаванням карбонат-аніону, відмічено більш істотне зменшення параметрів комірки.

У зразках, синтезованих з розчинів, що містили найбільшу кількість катіонів Со за співвідношень $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-} = 9:1,0:6$ і $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-} = 8,75:1,0:5,5:0,5$, окрім фази на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, формується фаза на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що належить до тригональної сингонії (просторова група $R\text{-}3c$ — PDF2 #00-070-2065) (рис. 1, г, рис. 2, г). Розрахунок параметрів комірки для останньої та порівняння їх з параметрами незаміщеного $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($a = 10,429(8) \text{ \AA}$, $c = 37,380(1) \text{ \AA}$) свідчать про реалізацію часткового заміщення Са катіоном Со у структурі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (табл.).

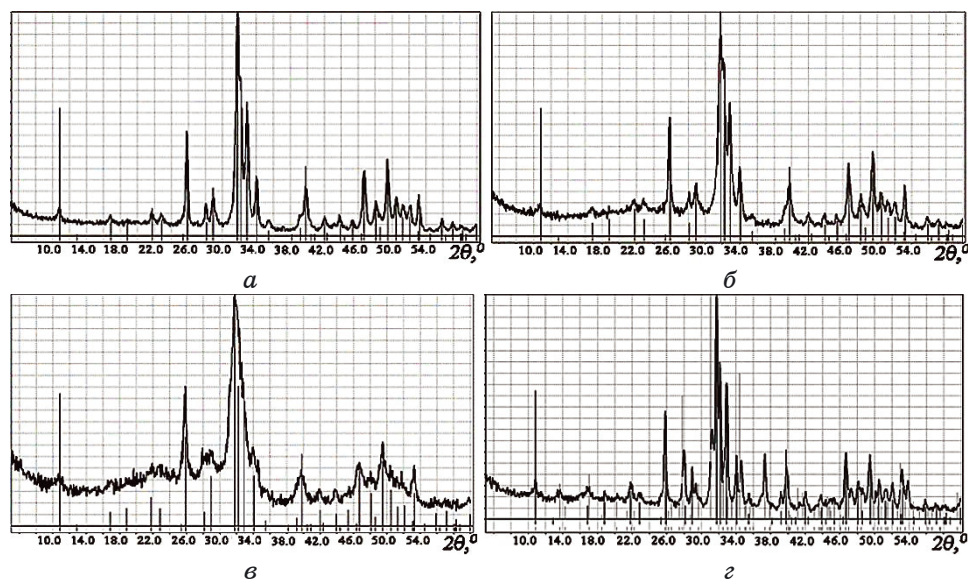


Рис. 2. Рентгенограми зразків, синтезованих у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9,75-x):x:5,5:0,5$ для $x = 0,05$ (а), 0,1 (б), 0,5 (в) й 1,0 (г), нагрітих до 500°C . Індксація фази апатитового типу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 #00-089-6495) — вертикальні лінії чорного кольору, а фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065) — вертикальні лінії сірого кольору.³

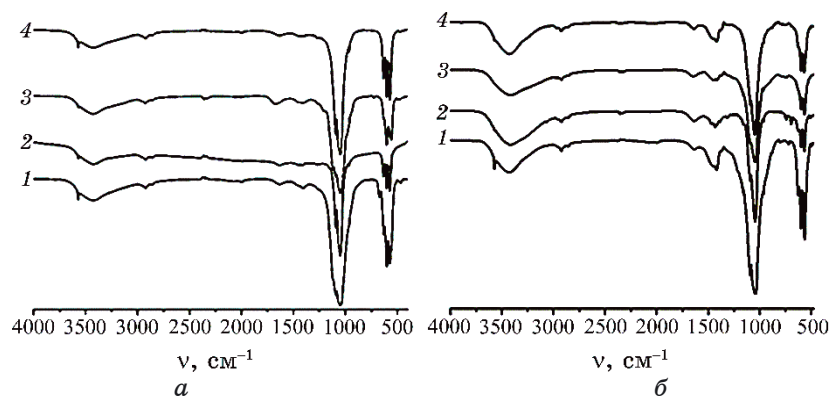


Рис. 3. ІЧ-спектри модифікованих Кальцій-фосфатів, синтезованих у системах (а) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ (мольні співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10-x):x:6$) і (б) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ (мольні співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9,75-x):x:5,5:0,5$), де $x = 0,05$ (крива 1), 0,1 (крива 2), 0,5 (крива 3) й 1,0 (крива 4), нагрітих до 500°C .⁴

Розмір кристалітів модифікованих Кальцій-фосфатів апатитового типу розраховували за формулою Дебая–Шеррера та встановили відсутність впливу складу вихідного розчину на розміри синтезованих частинок. У всіх випадках одержано наночастинки розмірами близько 30 нм.

В ІЧ-спектрах усіх синтезованих зразків спостерігаються коливні моди фосфатних тетраедрів за $550\text{--}630\text{ см}^{-1}$ (ν_4) і $990\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ (ν_1 і ν_3) та OH^- -групи за 3480 см^{-1} і 600 см^{-1} (рис. 3). Смука у частотній області $3210\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає адсорбованій воді та містить коливання OH^- -групи у структурі апатитового типу. Положення коливних мод у частотних областях $1355\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ (ν_3) і $880\text{--}890\text{ см}^{-1}$ (ν_2) свідчить про реалізацію часткового заміщення $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ (Б-тип) у структурі гідроксиapatиту.

4. ВИСНОВКИ

В результаті виконання роботи здійснено синтезу модифікованих Кальцій-фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) загальних складів $\text{Ca}_{10-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{9,75-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_2$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5$) та біфазних Кальцій-фосфатів з різним масовим співвідношенням фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що містять до 6 мас% Co^{2+} . Встановлено, що додавання карбонату у вихідний розчин у співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 11:1$ сприяє збільшенню вмісту фази на основі гідроксиapatиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ від 50 мас.% (без додавання карбонату) до 75 мас.% у складі біфазних Кальцій-фосфатів. Розраховані параметри комірок синтезованих фаз апатитового типу є дещо меншими, ніж відповідні для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, що підтверджує реалізацію заміщення у катіонній та аніонній підґратницях Кальцій-фосфату. Положення коливних мод карбонатних груп у ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів свідчать про реалізацію Б-типу ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$) заміщення у структурі гідроксиapatиту.

Одержані результати в подальшому можуть бути корисними у розробках ефективних функціональних матеріалів на основі наночастинок модифікованих катіонами Кобальту Кальцій-фосфатів різного призначення, у тому числі й каталізаторів.

Роботу виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (проект №0122U001959).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Yotsova and S. Peev, *Pharmaceutics*, **16**: 291 (2024); <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16020291>
2. R. Yotsova and S. Peev, *Scr. Sci. Med. Dent.*, **9**: 33 (2023); <https://doi.org/10.14748/ssmd.v9i1.8776>

3. T. H. M. Mysore, A. Y. Patil, C. Hegde, M. A. Sudeept, R. Kumar, M. E. M. Soudagar and I. M. R. Fattah, *Eur. Pol. J.*, **209**: 112842 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112842>
4. E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar, E. Verné, and F. Baino, *Ceramics*, **4**: 542 (2021); <https://doi.org/10.3390/ceramics4040039>
5. S. Sebt, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, *Applied Catalysis A*, **228**: 155 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00961-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00961-9)
6. M. Gruselle, *J. Organomet. Chem.*, **793**: 93 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.01.018>
7. A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, *Coordination Chemistry Reviews*, **347**: 48 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009>
8. A. Rhihil, Y. Aichi, M. Zahouily, S. Sebt, and M. El Guendouzi, *Nat. Prod. Bioprospect.*, **12**: 35 (2022); <https://doi.org/10.1007/s13659-022-00359-8>
9. S. Pai, M. S. Kini, and R. Selvaraj, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**: 11835 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07319-9>
10. H. Bensalah, S. A. Younssi, M. Ouammou, A. Gurlo, and M. F. Bekheet, *J. Environm. Chem. Eng.*, **8**, No. 3: 103807 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>
11. K. Kandori, Y. Yamaguchi, and M. Wakamura, *Colloid Polym. Sci.*, **295**: 1079 (2017); <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4096-7>
12. Rafael Lisandro P. Rocha, Luzia Maria C. Honorio, Roosevelt Delano de S. Bezerra, Pollyana Trigueiro, Thiago Marinho Duarte, Maria Gardennia Fonseca, Edson C. Silva-Filho, and Josy A. Osajima, *Minerals*, **12**, Iss. 5: 525 (2022); <https://doi.org/10.3390/min12050525>
13. M. P. Reddy, A. Venugopal, and M. Subrahmanyam, *Applied Catalysis B: Environmental*, **69**, Iss. 3–4: 164 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.003>
14. D.-E. Radulescu, O. R. Vasile, E. Andronescu, and A. Ficai, *Int. J. Mol. Sci.*, **24**: 13157 (2023); <https://doi.org/10.3390/ijms241713157>
15. Nataliia Strutyńska, Oksana Livitska, Svitlana Prylutska, Yuliia Yumyna, Pavlina Zelena, Larysa Skivka, Anna Malysenko, Lyudmyla Vovchenko, Viktor Strelchuk, Yuriy Prylutskyi, Nikolai Slobodyanik, and Uwe Ritter, *J. Mol. Struct.*, **1222**: 128932 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
16. Iryna I. Grynyuk, Olga M. Vasyliuk, Svitlana V. Prylutska, Nataliia Yu. Strutyńska, Oksana V. Livitska, and Mykola S. Slobodyanik, *Open Chemistry*, **19**, Iss. 1: 39 (2021); <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0199>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²Uman National University of Horticulture,
1, Instytut's'ka Str.,
UA-20305 Uman, Ukraine

¹ **TABLE.** Phase-analysis results and calculated cell parameters for obtained calcium phosphates in the $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ and $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ systems.

² **Fig. 1.** XRD patterns for obtained samples in $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ system at molar ratio $\text{Ca}^{2+}\text{:Co}^{2+}\text{:PO}_4^{3-} = (10 - x)\text{:}x\text{:}6$ ($x = 0.05$ (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 1.0 (d)) and heated to 500°C. Indexing was done with respect to data for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 No. 00-089-6495)—vertical black lines, and for $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065)—vertical grey lines.

³ **Fig. 2.** XRD patterns for obtained samples in $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ system at molar

ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75 - x):x:5.5:0.5$ ($x = 0.05$ (a), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) and heated to 500°C. Indexing was done with respect to data for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 No. 00-089-6495)—vertical black lines, and for $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065)—vertical grey lines.

⁴ **Fig. 3.** FTIR spectra for modified calcium phosphates obtained in systems: (a) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ (molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10 - x):x:6$) and (б) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ (molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75 - x):x:5.5:0.5$) ($x = 0.05$ (curve 1), 0.1 (curve 2), 0.5 (curve 3), 1.0 (curve 4)) and heated to 500°C.

PACS numbers: 52.80.Mg, 52.80.Tn, 52.90.+z, 79.60.Jv, 81.15.Gh, 81.16.-c, 82.33.Xj

Characteristics of the Pulse-Periodic Gas-Generating Source of Flows of Ultraviolet Radiation and Silver Sulphide Microstructures

O. K. Shuaibov, R. V. Hrytsak, O. Yo. Minya, A. O. Malinina,
O. M. Malinin, M. O. Marhitych, O. V. Zubaka, and M. M. Feldii

*Uzhhorod National University,
3, Narodna Str.,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

The research results on the synthesis conditions of surface microstructures of silver sulphide from the plasma of an overvoltage nanosecond discharge (OND) between electrodes made of polycrystalline Ag_2S compound in helium are presented. The discharge is ignited in atmospheric-pressure helium with a 2 mm-gap between the electrodes. Silver sulphide vapours are introduced into the He– Ag_2S gas–vapour mixture by means of the ectonic mechanism. The voltage pulses, current, pulsed discharge power, and energy input into the plasma per pulse are studied at pulse repetition frequencies of 40–1000 Hz. Spectral and spatial characteristics of the OND are analysed. Using micro-Raman spectroscopy of laser-radiation scattering, the Raman scattering spectra of thin films deposited from the OND plasma onto a quartz substrate located near the electrode system are investigated and analysed. Based on solving the stationary Boltzmann kinetic equation for the electron-energy distribution function, numerical modelling is performed for the plasma transport parameters, specific energy losses, and rate constants of electron processes as functions of the parameter E/N , where E is the electric-field strength, and N is the total particle concentration in the working mixture. The discharge can be utilized as a source of bactericidal radiation, a source of silver sulphide microstructures, and as a plasma-chemical reactor for synthesizing corresponding thin films.

Наведено результати дослідження умов синтези поверхневих мікроструктур сульфиду Аргентуму з плазми перенапруженого наносекундного розряду (ПНР) між електродами з полікристалічної сполуки Ag_2S в гелії. Розряд запалювався в гелії атмосферного тиску за віддалі між електродами у 2 мм. Пари сульфиду Аргентуму вносилися в газопарову суміш He– Ag_2S за рахунок ектонного механізму. Досліджено імпульси напруги, струму, імпульсна потужність розряду, енергетичний внесок у

плазму за один імпульс за частот повторення імпульсів у 40–1000 Гц. Досліджено спектральні та просторові характеристики ПНР. Методом мікроспектроскопії розсіяння лазерного випромінювання досліджено та проаналізовано спектри Раманового розсіяння тонких плівок, які були осаджені з плазми ПНР на кварцову підкладку, встановлену біля системи електрод. На основі рішення стаціонарного Больцманова кінетичного рівняння для функції розподілу електронів за енергіями виконано числове моделювання транспортних параметрів плазми, питомих втрат енергії та констант швидкості електронних процесів в залежності від величини параметра E/N , де E — напруженість електричного поля, N — повна концентрація частинок у робочій суміші. Розряд може бути використаний як джерело бактерицидного випромінювання та джерело мікроструктур сульфиду Аргентуму, а також як плазмохімічний реактор синтезу відповідних тонких плівок.

Key words: overvoltage nanosecond discharge, silver sulphide, helium, radiation spectrum, Raman spectrum, thin film.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, сульфід Аргентуму, гелій, спектр випромінювання, Раманів спектр, тонка плівка.

(Received 19 December, 2024)

1. INTRODUCTION

An overvoltage nanosecond discharge (OND) of atmospheric pressure between electrodes made of transition metals (Cu, Zn, Fe, Al) and the CuInSe_2 compound in air and oxygen was successfully used for the synthesis of surface micro-nanostructures of electrode material on a solid substrate installed near the electrode system [1–4]. The introduction of vapours of the electrode material in these cases occurred due to microexplosions of natural inhomogeneities of the electrode surface in the form of nanopoints in a strong electric field (formation of ectons) [5]. The plasma of such a discharge was quite homogeneous in space even without prior ionization of the interelectrode gap [6] and was a source ultraviolet radiation, therefore, the synthesis of these structural elements took place with the automatic assistance of ultraviolet radiation, which can be promising for improving the characteristics of the synthesized structures, conditions of application of such films in solar batteries and other optoelectronic devices.

A windowless OND-based reactor in atmospheric pressure air between transition metal electrodes was effectively a source of UV radiation streams and metal oxide nanoparticle streams that were automatically time-synchronized.

Therefore, it may be promising to use OND in inert gases at atmospheric pressure and for the synthesis of surface structures

based on superionic conductors such as Ag_2S , Ag_8GeS_6 , *etc.* Such compounds are synthesized by various chemical methods initially in the form of macroscopic polycrystalline elements. However, their use in micro-nanotechnology requires the synthesis of such compounds in the form of thin films.

Physical methods for the synthesis of thin films based on superionic conductors were used in Ref. [8], where the synthesis of thin films from the Ag_2S compound in a magnetron discharge was reported, and the results of the synthesis of films from the Ag_2S compound, which was excited in the form of a vapour by a low-voltage electron beam ($E = 800\text{--}1600$ eV) are given in Ref. [9].

To optimize the process of gas-discharge synthesis of films of superionic conductors, it is necessary to study the characteristics and parameters of the OND plasma in inert gases between electrodes made of superionic conductors in the form of polycrystalline samples. Such characteristics and parameters of plasma currently do not exist. This restrains the development of new supercapacitors, batteries, photovoltaic devices and sensitive gas sensors based on superionic conductors.

The goal and task of this research is the development of new gas-discharge UV lamps based on the destruction products of superionic conductors (Ag_2S) and the development of a technique for the synthesis of thin nanostructured films with the properties of superionic conductors by using microexplosions of inhomogeneities on the surface of metal electrodes and electrodes made of superionic conductors in an overvoltage nanosecond electric field discharge (formation of ectons, flow of nanoparticles and clusters of electrode material and UV plasma radiation).

The article presents the results of an experimental study of electrical and optical characteristics and numerical modelling of the OND plasma parameters in helium at atmospheric pressure between silver sulphide electrodes. Thin films from the products of destruction of electrodes in plasma were synthesized and their qualitative composition was determined.

2. EXPERIMENTAL METHODOLOGY

Experimental measurements were carried out using the method of measuring the spectral analysis of the emission of light sources.

A bipolar high-voltage discharge with duration of 100–450 ns was ignited between two electrodes, which were made of a polycrystalline Ag_2S compound. The distance between the electrodes was 2 mm. The radius of rounding of the end parts of the cylindrical electrodes is of 10 mm. The diameter of the electrodes is of 5 mm.

Silver sulphide is a superionic conductor, and thin films based on

it are promising for use in high-voltage pulse technology (supercapacitors, *etc.*). Since such films contain silver, in addition to high ionic conductivity, they can also have bactericidal properties.

The scheme of the installation, the structure of the discharge device and other conditions for studying the characteristics of the OND are given in the work [4].

The discharge was ignited by overvoltage of the discharge gap, when a beam of runaway electrons is formed in it [6]. Under the action of such a beam, the discharge in atmospheric pressure helium was uniform and had an aperture close to square, the area of which was of 4 mm². In a strong electric field on the working surface of the electrode based on the Ag₂S superionic conductor, micro-explosions of inhomogeneities occur on the surface of the electrodes [5], which contributed to the introduction of vapours of the superionic conductor Ag₂S products and their decay (Ag, Ag⁺, S, ...) into the plasma and the formation of a flow of clusters and of nanoparticles based on the Ag₂S compound and its dissociation products in the plasma, which were further deposited on the quartz substrate in the form of thin films. For the synthesis of nanostructures of superionic conductors, which are intended for various applications in micro-nanotechnology, mainly chemical methods are used, *i.e.*, methods of exploding thin wires or plates, when a current pulse of hundreds to thousands of amperes passes through them. Therefore, the application of synthesis technologies of these nanostructures based on more technological and less expensive gas discharge technologies is promising. At the same time, it becomes possible to carry out the synthesis of nanostructures without the use of vacuum technology in low-cost gases, both in gasostatic conditions and in low-velocity gas flows.

The UV-radiation power density of the discharge was measured using a TKA-PCM UV meter at a distance of 15 cm from the centre of the discharge.

The surface of synthesized samples of thin films was examined with the help of a microscope with a magnification of 50 times.

The polycrystalline compound of silver sulphide (Ag₂S), from which the electrodes are made, was synthesized in the technological laboratory of the Uzhhorod National University.

The study of thin films of Ag₂S in helium at atmospheric pressure was carried out under the following conditions: the voltage at the anode of the thyatron modulator of high-voltage nanosecond pulses was of 13 kV, the frequency of following voltage pulses was of 80 Hz, the distance from the centre of the discharge to the glass plate was of 10 mm, the sputtering time was of five cycles of 30 minutes each. Analysis of thin films was carried out using three available laser wavelengths, 532, 633 and 785 nm, on a Renishaw

In Via confocal Raman microscope spectrometer at their 100% power of 60.6, 9.2 and 32 mW, respectively. The diameter of the laser beam was of 1–2 μm . The micro-Raman method is recognized as a powerful and versatile tool for the analysis of solid films and condensed media in general. This method is non-contact, which allows non-destructive and quantitative microanalysis of structural and electrical properties.

The OND plasma parameters were determined numerically and calculated as total integrals of the electron distribution function (EEDF). The EEDF was found by solving the Boltzmann kinetic equation in the binomial approximation [13]. EEDF calculations were carried out using the program [14]. Based on the obtained EEDF, the plasma parameters were calculated depending on the magnitude of the reduced electric field— E/N (the ratio of the electric field strength (E) to the total concentration of helium atoms and a small admixture of silver sulphide vapours (N)). The range of changes in the parameter $E/N = 1\text{--}1000\text{ Td}$ ($1\cdot 10^{-17}\text{--}1\cdot 10^{-14}\text{ V}\cdot\text{cm}^2$) included the values of the parameter E/N , which were implemented in the experiment. These values of the E/N parameter were of 327 Td and 53 Td at 0 ns and 180 ns from the start of the discharge, respectively (Fig. 1, *a*).

In the integral of collisions of electrons with helium atoms and silver atoms, the following processes are taken into account: elastic scattering of electrons on helium and silver atoms; excitation of the energy level of helium atoms (threshold energy of 19.80 eV); ionization of a helium atom (threshold energy of 24.58 eV); excitation of energy levels of atoms and silver ions (threshold energies of 6.01 eV, 5.99 eV, 3.78 eV, 3.66 eV, 7.19 eV, 7.02 eV, 6.71 eV, 5.99 eV, and 17.00 eV); ionization of silver atoms (threshold energy of 8.00 eV); electron–electron and electron–ion collisions. Effective sections of processes were taken from databases [15–18].

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 1, the oscillograms of voltage and current pulses, the pulsed power of the OND and the energy contribution to the plasma of the He–Ag₂S gas–vapour mixture for one discharge pulse are shown.

The total duration of voltage pulses reached 450 ns. The voltage pulse included oscillations decaying in time with duration of 40–50 ns. The maximum values of the electrical characteristics of the OND were observed at the atmospheric pressure of helium. Thus, the greatest drop in the value of the voltage of positive polarity during the discharge interval was of 17 kV, and the maximum amplitude of the pulse of the current of positive polarity reached 150 A. The maximum impulse power of the discharge was observed at

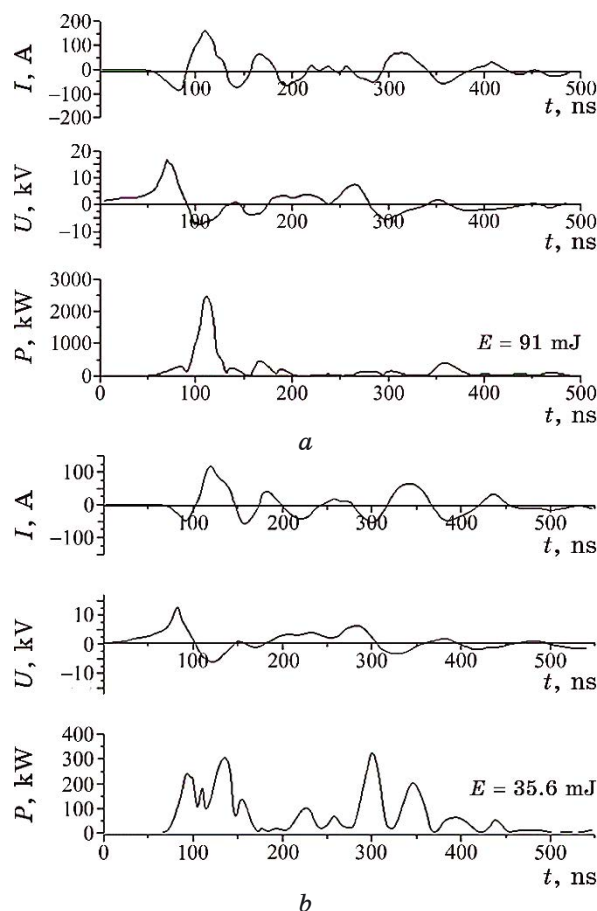


Fig. 1. Oscillograms of current pulses, voltages, pulsed power, and energy contribution to the plasma of an overvoltage nanosecond discharge for one discharge pulse: (a) $p(\text{He}) = 101$ kPa, (b) $p(\text{He}) = 13.3$ kPa; $f = 1000$ Hz.

$p(\text{He}) = 101$ kPa in the first 110 ns from the moment of its ignition and reached 2.3 MW (at $t = 110$ ns). The energy of a single electric pulse at $p(\text{He}) = 101$ kPa was of 91 mJ, and at $p(\text{He}) = 13.3$ kPa, it decreased to 35.6 mJ.

Let us consider the dependence of the radiation intensity of the discharge in He-Ag₂S gas-vapour mixtures on the value of the helium pressure and the main parameters of its excitation system—the pulse tracking frequency and the value of the charging voltage of the working capacitor of the high-voltage modulator of nanosecond pulses.

Figures 2, 3 present the dependence of the intensity of UV-radiation on the frequency of repetition of voltage pulses and the

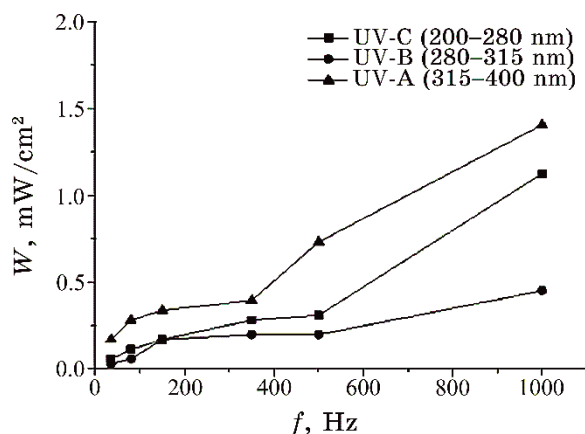


Fig. 2. Dependences of the UV-radiation intensity in the UV-C, UV-B, and UV-A ranges for OND plasma on the value of the repetition frequency of voltage pulses at a charging voltage of $U = 13$ kV in helium between Ag_2S electrodes at a He pressure of 101 kPa.

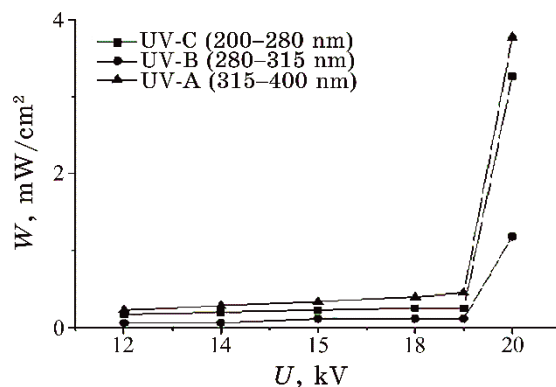


Fig. 3. Dependences of the UV-radiation intensity in the UV-C, UV-B, UV-A ranges for the OND plasma on the voltage on the electrodes at a frequency $f = 80$ Hz in helium between the Ag_2S electrodes at a He pressure of 101 kPa.

value of the charging voltage.

The highest value of the average power of plasma UV radiation was observed at a helium pressure equal to 101 kPa at a maximum frequency $f = 1000$ Hz and a charging voltage of 19 kV (Figs. 2, 3).

The emission spectra of OND in the He– Ag_2S gas–vapour mixture at different helium pressures and different repetition frequencies of voltage pulses are shown in Fig. 4. For the spectrum in Fig. 4, the reference book [10] was used to decode the spectrum.

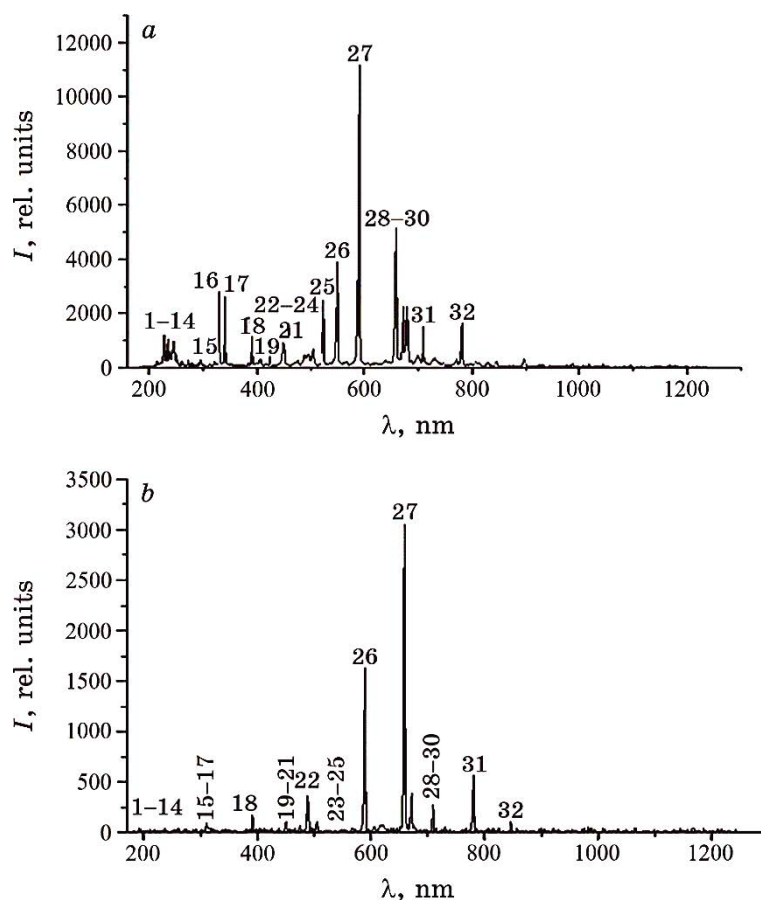


Fig. 4. The emission spectra of OND between the Ag_2S -compound electrodes at: $p(\text{He}) = 101 \text{ kPa}$, $f = 1000 \text{ Hz}$ (a); $p(\text{He}) = 13.3 \text{ kPa}$, $f = 80 \text{ Hz}$ (b).

TABLE 1. The maximum values of the power of UV-OND radiation in helium–silver sulphide steam–gas mixtures at different pressures of helium ($U_{ch} = 20 \text{ kV}$, $f = 1000 \text{ Hz}$).

Spectral range	$p(\text{He}) = 13.3 \text{ kPa}$	$p(\text{He}) = 101 \text{ kPa}$
	$W, \text{ a.u.}$	$W, \text{ a.u.}$
UV-C (200–280 nm)	1.4	3.3
UV-B (280–315 nm)	0.8	1.2
UV-A (315–400 nm)	1.7	3.8

As can be seen in Table 1, in the ultraviolet part of the OND-plasma spectrum, radiation at the transitions of an atom and a singly charged silver ion is prevailing.

The results of identification of spectral lines are shown in Table 2.

TABLE 2. The results of the identification of the emission spectra of OND between the electrodes of the Ag_2S compound at atmospheric pressure of helium ($f = 1000$ Hz).

No.	λ_{tab} , nm	I , a.u.	Object	E_{low} , eV	E_{upper} , eV	Lower _{term}	Upper _{term}
1	211.38	250	AgII	4.85	10.71	$4d^9(^2D_{5/2})5s\ ^2\Gamma_{5/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{5/2}^5$
2	224.64	1226	AgII	4.85	10.37	$4d^9(^2D_{5/2})5s\ ^2\Gamma_{5/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{7/2}^5$
3	227.99	582	AgII	5.70	11.05	$4d^9(^2D_{3/2})5s\ ^2\Gamma_{3/2}^5$	$4d^9(^2D_{3/2})5p\ ^2\Gamma_{5/2}^5$
4	232.02	1514	AgII	5.05	10.36	$4d^9(^2D_{5/2})5s\ ^2\Gamma_{5/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{3/2}^5$
5	238.62	584	AgII	11.14	16.34	$4d^9(^2D_{3/2})5p\ ^2\Gamma_{3/2}^5$	$4d^9(^2D_{3/2})5d\ ^2\Gamma_{3/2}^5$
6	241.13	975	AgII	5.42	10.56	$4d^9(^2D_{3/2})5s\ ^2\Gamma_{3/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{5/2}^5$
7	243.77	952	AgII	4.85	9.94	$4d^9(^2D_{5/2})5s\ ^2\Gamma_{5/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{3/2}^5$
8	244.78	580	AgII	5.70	10.77	$4d^9(^2D_{3/2})5s\ ^2\Gamma_{3/2}^5$	$4d^9(^2D_{3/2})5p\ ^2\Gamma_{5/2}^5$
9	260.59	251	AgII	10.18	14.94	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{7/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})6s\ ^2\Gamma_{5/2}^5$
12	271.17	254	AgII	10.37	14.94	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{7/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})6s\ ^2\Gamma_{5/2}^5$
13	276.75	150	AgII	5.70	10.18	$4d^9(^2D_{3/2})5s\ ^2\Gamma_{3/2}^5$	$4d^9(^2D_{5/2})5p\ ^2\Gamma_{7/2}^5$
14	293.83	280	AgII	10.77	14.99	$4d^9(^2D_{3/2})5p\ ^2\Gamma_{5/2}^5$	$4d_9(^2D_{5/2})6s\ ^2\Gamma_{5/2}^5$
15	318.77	256	HeI	19.81	23.70	$1s2s\ ^3S_1$	$1s4p\ ^3P_2$
16	328.06	2793	AgI	0.00	3.77	$4d^{10}5s\ ^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p\ ^2P_{3/2}$
17	338.28	2589	AgI	0.00	3.66	$4d^{10}5s\ ^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p\ ^2P_{1/2}$
18	388.86	1129	HeI	7.42	23.00	$1s2s\ ^3S_1$	$1s3p\ ^3P_1$
19	405.54	356	AgI	3.66	6.72	$4d^{10}5p\ ^2P_{1/2}$	$4d^{10}6d\ ^2D_{3/2}$
20	421.09	417	AgI	3.77	6.72	$4d^{10}5p\ ^2P_{3/2}$	$4d^{10}6d\ ^2D_{5/2}$
21	447.14	905	HeI	20.96	23.73	$1s2p\ ^3P_1$	$1s4d\ ^3D_2$
22	487.41	465	AgI	7.30	9.84	$4d^95s(^3D)5p\ ^4F_{9/2}$	$4d^95s(3D)6s\ ^4D_{7/2}$
23	490.24	508	SII	15.55	18.08	$3s^23p^2(^3P)4p\ ^2S_{1/2}$	$3s3p^4\ ^2P_{1/2}$
24	501.56	673	HeI	20.61	23.08	$1s2s\ ^1S_0$	$1s3p\ ^1P_1$
25	520.90	2482	AgI	3.66	6.04	$4d^{10}5p\ ^2P_{1/2}$	$4d^{10}5d\ ^2D_{3/2}$
26	546.54	3888	AgI	3.77	6.04	$4d^{10}5p\ ^2P_{3/2}$	$4d^{10}5d\ ^2D_{5/2}$
27	587.59	11174	HeI	20.96	23.07	$1s2p\ ^3P_2$	$1s3d\ ^3D_2$
28	657.07 -328.06(2)	5157	AgI	0.00	3.77	$4d^{10}5s\ ^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p\ ^2P_{3/2}$
29	667.81	2663	HeI	21.21	23.07	$1s2p\ ^1P_1$	$1s3d\ ^1D_2$
30	679.2 -338.28(2)	2253	AgI	0.00	3.66	$4d^{10}5s\ ^2S_{1/2}$	$4d^{10}5p\ ^2P_{1/2}$
31	706.51	1498	HeI	20.96	22.71	$1s2p \rightarrow ^3P_2$	$1s3s\ ^3S_1$
32	777.19	1669	OI	9.14	10.74	$3s\ ^5S_2$	$3p\ ^5P_3$

The most intense lines were the resonant spectral lines of the silver atom at 328.06 nm of AgI and 338.28 nm of AgI . The 224.64 lines stood out from the ion spectral lines by intensity at 232.02 nm.

The most intense spectral lines include lines 388.86, 447.14, 501.56, 587.59, 667.81, 706.51 nm of HeI . These lines of the He atom in a pulsed atmospheric pressure plasma are observed, when the process of energy transfer from the lower metastable levels of HeI to some impurity (for example, silver sulphide molecules and its dissociation products) is effective [11, 12].

When the frequency of voltage pulses was reduced to 80 Hz and the He pressure was reduced to 13.3 kPa, a decrease in the intensity of all spectral lines of silver was observed that is caused by a decrease in the concentration of the electrode material in the discharge plasma.

The formation of excited silver atoms and ions can occur during the excitation of a silver atom by electrons, in the processes of excitation of a singly charged silver ion by electrons with subsequent recombination of silver ions (AgII , AgIII).

When the quartz substrate was installed at a distance of 2–3 cm from the centre of the discharge gap and the burning time of the discharge was of 30–60 minutes, the deposition of a thin film from the products of sputtering of the electrode material in atmospheric-pressure helium was recorded on the substrate (Fig. 5). As can be seen from this photo, the surface of the synthesized thin film is quite uniform. Against the background of a homogeneous surface, individual surface microstructures with characteristic dimensions of

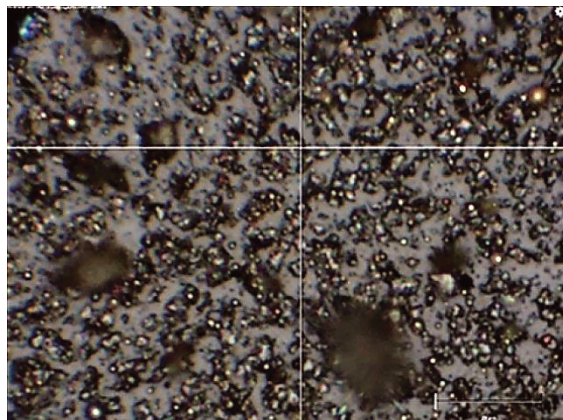


Fig. 5. Photo of the surface of the current film obtained at a 50-fold magnification and synthesized from OND products between electrodes from the superionic conductor Ag_2S at atmospheric pressure of helium.

10–20 μm can be observed (in the photo, they have a dark gray colour and an ellipsoidal shape). It is most likely that these are pieces broken off from the electrodes, when their surface is affected by the powerful electric field of the OND. Therefore, in order to improve the uniformity of the film, it is worth reducing the pulsed power of the OND energy contribution to the plasma.

Of all buffer inert gases (Ne, Ar, Kr), the energy characteristics of OND in Ne are minimal. It is also possible to reduce the energy characteristics of the OND by reducing the pressure of the buffer gas and the magnitude of the electric field between the electrodes (lowering the charging voltage on the anode of the thyatron), but this will lead to significant changes in the value of the E/N parameter, as indicated by the results of modelling plasma parameters [2] and the result of calculations shown below.

Figures 6–8 show the Raman spectra of a thin film that was synthesized from OND products between silver sulphide electrodes at atmospheric helium pressure using laser radiation at wavelengths $\lambda = 785\text{ nm}$, $\lambda = 532\text{ nm}$ and $\lambda = 633\text{ nm}$, in accordance. The use of different wavelengths of laser radiation allows obtaining additional information about the properties of Ag_2S nanoparticles, since the intensity and position of the bands in the Raman scattering spectra depend on the wavelength of the excitation radiation. The wavelength affects the depth of radiation penetration into the sample and the efficiency of the induced oscillations in the crystals. This can lead to a difference in the intensity and position of the spectral bands of scattered light.

When examining the samples using laser radiation at $\lambda = 785\text{ nm}$, the spectra in Fig. 6, *a*, *b*, *c* are characterized by bands in the range of $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, in particular, at 228 cm^{-1} (Fig. 6, *a*), 235 cm^{-1} (Fig. 6, *c*); laser spectrum at $\lambda = 532\text{ nm}$ in Fig. 7, *a* are characterized by bands in the range of $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, in particular, at 242 cm^{-1} (Fig. 7, *a*); laser spectra at $\lambda = 633\text{ nm}$ are characterized by bands in the range of $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, in particular, at 238 cm^{-1} (Fig. 8, *a*), 242 cm^{-1} (Fig. 8, *b*). Broad bands in the range of $210\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, in particular, the maxima in this range given above caused by Ag_2S nanoparticles, are associated with symmetric longitudinal vibrational modes of Ag–S–Ag bonds. Bands with a maximum at 604 cm^{-1} (Fig. 6, *c*), 595 cm^{-1} (Fig. 8, *a*), 602 cm^{-1} (Fig. 8, *b*) can be attributed to O–S–O bonds (asymmetric bending). Bands with a maximum at 960 cm^{-1} (Fig. 2, *c*), 957 cm^{-1} (Fig. 8, *a–d*) refer to the symmetric stretching of S–O bonds.

In Figures 6, *b*, 7, *b*, 8, *d*, visible broad bands in the range of $1460\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ are associated with fluctuations of silver and sulphur oxide compounds, which are formed during the photoinduced decomposition of Ag_2S .

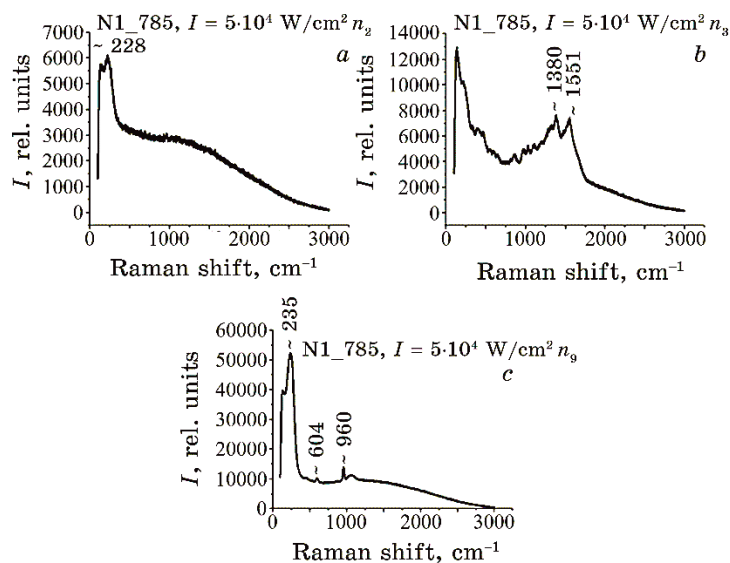


Fig. 6. Raman spectra of light scattering by a thin film deposited from OND plasma at atmospheric helium pressure, which were obtained using laser radiation at $\lambda = 785$ nm (a, b, c).

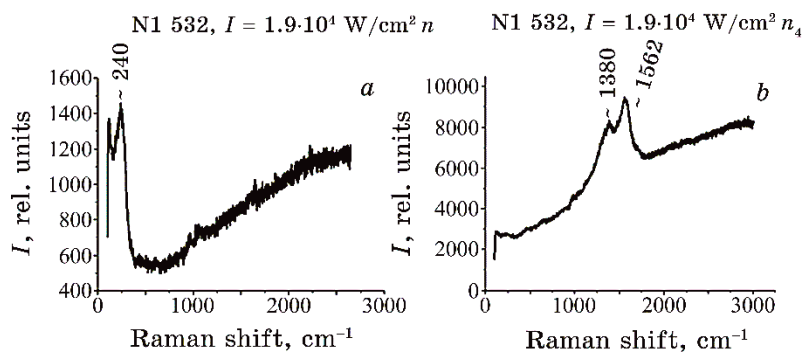


Fig. 7. Raman spectra of light scattering by a thin film deposited from an OND plasma at atmospheric helium pressure, which were obtained using laser radiation at $\lambda = 532$ nm (a, b).

Therefore, the results showed that the Raman spectra reflect the characteristic features of Ag_2S films and their oxides. In particular, bands were observed that corresponded to chemical bonds in the composition of Ag_2S compounds. This indicates a successful synthesis and formation of films with the desired properties.

Let us consider the results of numerical modelling of the parameters of the OND plasma in the He- Ag_2S gas-vapour mixture.

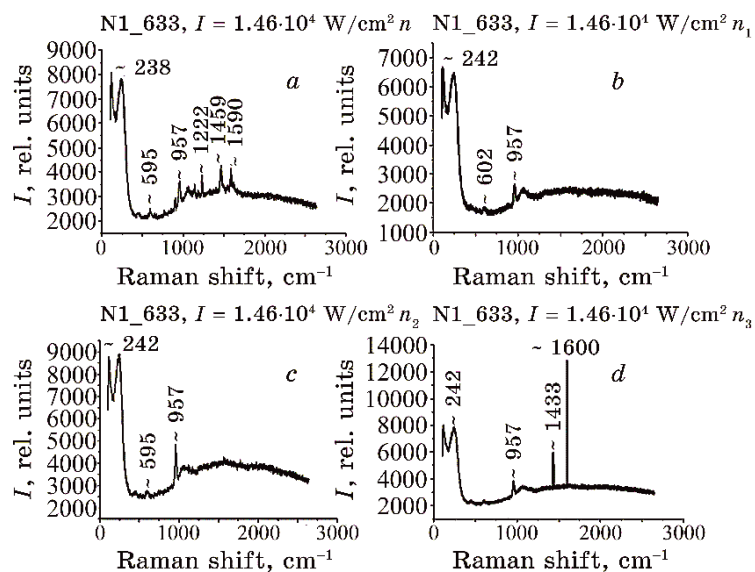


Fig. 8. Raman spectra of light scattering by a thin film deposited from OND plasma at atmospheric helium pressure, which were obtained using laser radiation at $\lambda = 633$ nm (a–d).

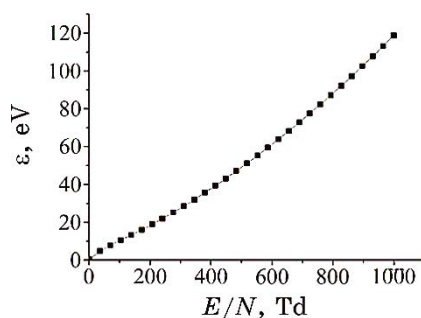


Fig. 9. Dependence of the average energy of electrons in the plasma of a gas–vapour mixture, $\text{He:Ag}_2\text{S} = 101000:300$ [Pa], at a total pressure $p = 101300$ Pa on the value of the parameter E/N .

Figure 9 shows the dependence of the average energy of electrons in the discharge on the value of the reduced electric field strength for the gas–vapour mixture $\text{He:Ag}_2\text{S} = 101000:300$ [Pa].

The mean energy of discharge electrons in the gas–vapour mixture increased from 0.3778 to 118.8 eV (Fig. 9) as the reduced electric-field strength increased from 1 to 1000 Td. At the same time, an increase in the rate of its change was observed in the range of growth of the E/N parameter from 100 to 1000 Td.

TABLE 3. Electron-transport characteristics for times 60 and 180 ns at electric-field strength $E = 8 \cdot 10^6$ V/m and $1.3 \cdot 10^6$ V/m for a discharge in a gas–vapour mixture He:Ag₂S = 101000:300 [Pa] at total pressure $p = 101300$ Pa.

τ , ns	E/N , Td	Mixture He:Ag ₂ S = 101000:300 [Pa]			
		ε , eV	T , K	V_{dr} , m/s	N_e , m ⁻³
60	327	28.54	331 064	$6.7 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^{19}$
180	53	4.774	51 898	$8.4 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^{20}$

TABLE 4. The value of the specific power of discharge losses due to the elastic and inelastic processes of collisions of electrons with helium and silver atoms in the plasma of the steam–gas mixture He:Ag₂S = 101000:300 [Pa] for the reduced electric-field strength on the plasma, which was reached at the moment of time $\tau = 60$ ns and 130 ns from the start of the breakdown of the bit gap.

Mixture He:Ag ₂ S = 101000:300 [Pa]		
E/N , Td	Elastic, Power/ N , eV·m ³ /s	Inelastic, Power / N , eV·m ³ /s
327	$0.4371 \cdot 10^{-15}$	$0.1519 \cdot 10^{-12}$
53	$0.1041 \cdot 10^{-15}$	$0.2532 \cdot 10^{-14}$

Table 3 shows the results of calculating the transport characteristics of discharge electrons: mean energy (ε), temperature (T , K) and drift speed (V_{dr}) of electrons for plasma on a mixture of helium and silver. The following regularities were observed: the mean energy, temperature, and electron drift speed increased with an increase in the applied voltage and were of 28.54 eV and 4.774 eV, 331.064 K and 51.898 K, $6.7 \cdot 10^5$ m/s and $8.4 \cdot 10^4$ m/s for $E/N = 327$ Td and 53 Td, respectively, which were reached at the time $\tau = 60$ ns and 180 ns from the start of breakdown between the electrodes. The values of the electron concentration at these moments of time were of $2.4 \cdot 10^{19}$ m⁻³ and $2.3 \cdot 10^{20}$ m⁻³ at the current density of (2.55 and $3.06 \cdot 10^6$) A/m² on the surface of the electrode of the radiation source ($0.196 \cdot 10^{-4}$ m²) for the reduced electric-field strengths $E/N = 327$ Td and 53 Td (Fig. 2).

Table 4 shows the values of the specific power of discharge losses due to elastic and inelastic processes of collisions of electrons with helium and silver atoms in the plasma of the gas–vapour mixture He:Ag₂S = 101000:300 [Pa] at a total pressure of $p = 101300$ Pa for the reduced electric-field strength between the electrodes, which was reached at the time $\tau = 60$ ns and 180 ns from the start of breakdown. The maximum value of the specific power of discharge losses was obtained for inelastic processes, and it was of $0.1519 \cdot 10^{-12}$

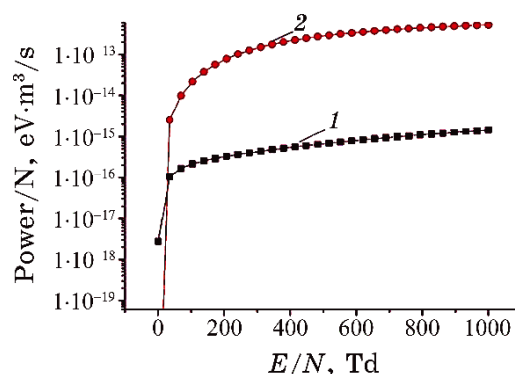


Fig. 10. Dependence of the specific power of discharge losses on the elastic and inelastic processes of collisions of electrons with helium and silver atoms on the reduced electric-field strength in the plasma of the vapour-gas mixture He:Ag₂S = 101000:300 [Pa] at a total pressure of $p = 101300$ Pa.

eV·m³/s for $E/N = 327$ Td.

Specific discharge power losses in the mixture of He:Ag₂S = 101000:300 [Pa] were the largest for elastic scattering on helium atoms (Fig. 10, curve 1) at $E/N = 1$ Td. For the total inelastic scattering and ionization of electrons on silver atoms, they were of 80% for $E/N = 35.4$ Td; a smaller value (34.8%) was reached for $E/N = 248$ Td for the process of atom ionization helium. Excitation of the energy level of helium atoms (threshold energy of 19.80 eV), namely, by 27.3% at $E/N = 104$ Td, and for ionization of silver atoms, by 5% at $E/N = 50$ Td. The specific discharge power losses for the excitation of energy levels of silver atoms had maximum values at $E/N = 30$ Td for the excitation of energy levels of silver atoms (threshold energy of 3.78 eV, $\lambda = 328.068$ nm and threshold energy of 3.66 eV, $\lambda = 338.289$ nm), and they are of 3.8% and 2.2%, respectively.

This completeness was consistent with the radiation spectrum of the discharge, where these spectral lines were the most intense (Fig. 2), for ionization of silver atoms (threshold energy of 8 eV), by 3.2% at a reduced electric-field strength of 70 Td.

The rate of rise and fall of discharge power losses due to the processes of excitation of electronic states and ionization and its magnitude are related to the nature of the dependence of the effective cross sections of inelastic processes of collisions of electrons with the components of the mixture on the energies of electrons, their absolute values, and the dependence of the electrons' distribution function on the values of the reduced field strength and threshold energy values of the process.

The rate constants of electron collisions with helium and silver at-

TABLE 5. Excitation-rate constants of the spectral lines of silver atoms for fixed values of the reduced electric-field strength in the plasma on a gas–vapour mixture of helium with silver at time points of 50 ns and 100 ns from the start of discharge ignition.

E/N , Td	Mixture He:Ag = 101000:300 [Pa]					
327	Ag	λ , nm	328.06	338.28	405.54	421.09
		k , m ³ /s	$0.1914 \cdot 10^{-12}$	$0.1138 \cdot 10^{-12}$	$0.2362 \cdot 10^{-15}$	$0.2362 \cdot 10^{-15}$
53	Ag	λ , nm	328.068	338.289	405.54	421.09
		k , m ³ /s	$0.9089 \cdot 10^{-14}$	$0.5541 \cdot 10^{-17}$	$0.5791 \cdot 10^{-17}$	$0.5791 \cdot 10^{-17}$

oms on the E/N parameter in the discharge on gas–vapour mixtures varied in the range of $k \approx 10^{-12}–10^{-29}$ m³/s that is related to the values of the absolute effective cross sections of the corresponding processes. For silver atoms, they are maximal for the excitation of lines with wavelengths $\lambda = 328.06$ nm and 338.28 nm (Table 5) and reached values of $0.1914 \cdot 10^{-12}$ m³/s and $0.1138 \cdot 10^{-12}$ m³/s at the value of the reduced electric field of 327 Td. The elastic-scattering rate constant of electrons on helium atoms was greater than the elastic-scattering rate constant on silver atoms, namely, $0.6666 \cdot 10^{-13}$ on helium and $0.1815 \cdot 10^{-12}$ on silver, both for the parameter $E/N = 327$ Td, and for the parameter $E/N = 53$ Td of the reduced electric field, they are of $0.7151 \cdot 10^{-13}$ on helium and $0.4276 \cdot 10^{-13}$ on silver.

4. CONCLUSIONS

As a result of studies of the characteristics and parameters of the plasma of an overvoltage nanosecond discharge in helium at atmospheric pressure between electrodes made of a polycrystalline Ag₂S compound, the following was revealed:

- with the total duration of the voltage pulses up to 450 ns, the maximum amplitude of the voltage of positive polarity between the electrodes reached 17 kV, and the maximum amplitude of the current pulses reached 150 A, the largest pulsed electric power of the discharge reached 2.3 MW with the energy in a single pulse of 91 mJ; decreasing the helium pressure to 13.3 kPa led to a decrease in the amplitudes of voltage, current, and pulse power, and the energy in the pulse decreased to 35.6 mJ, the maximum intensity of UV radiation was achieved at the atmospheric pressure of helium, the frequency was of 1000 Hz, and the value of the charging voltage was of 19 kV;
- discharge plasma radiated in the UV range of wavelengths at the transitions of an atom and a singly charged silver ion; resonance spectral lines of the silver atom (328.06 and 338.28 nm of AgI)

were distinguished by intensity; the discharge plasma is the source of the flow of UV radiation and the flow of silver sulphide nanostructures that is promising for applications in micro-nanotechnology, microbiology and biomedical engineering; the highest intensity of UV radiation at the transitions of atoms and singly charged silver ions was obtained at the atmospheric pressure of helium at the repetition frequency of voltage pulses $f = 1000$ Hz;

— surface microstructures with dimensions of 10–20 μm were synthesized during deposition of electrode-erosion products on a quartz substrate installed near the electrode system;

— the results of Raman light-scattering spectra of synthesized films showed that they consist exclusively of silver sulphide and are quite homogeneous in terms of surface structure;

Analysis of the plasma parameters of an overvoltage discharge in a gas-vapour mixture of helium and silver sulphide showed the following patterns:

— an increase in the reduced electric-field intensity led to an increase in the number of ‘fast’ electrons in the discharge and an increase in the mean electron energy from 0.3778 eV to 118.8 eV in the range of $E/N = 1\text{--}1000$ Td; the mean energy, temperature, and electron drift speed increased with increasing applied voltage and were of 4.774 eV and 28.54 eV, 51898 K and 331064 K, $8.4 \cdot 10^4$ m/s and $6.7 \cdot 10^5$ m/s for $E/N = 53$ Td and 327 Td, respectively, which were reached at the moment of time $\tau = 180$ ns and 60 ns from the beginning of the breakdown between the electrodes; the electron concentration at these moments was of $2.3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ and $2.4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ for reduced electric-field strength $E/N = 53$ Td and 327 Td;

— an increase in power losses was observed with an increase in the reduced electric-field strength, both for elastic electronic processes and for inelastic electronic processes; for inelastic processes, discharge losses were approximately three orders of magnitude higher for $E/N = 327$ Td and approximately two orders of magnitude higher for $E/N = 53$ Td; the maximum value of the specific power of discharge losses was for inelastic processes, and it was equal to $0.1519 \cdot 10^{-12} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ for $E/N = 327$ Td; the specific discharge power losses for the excitation of the energy levels of silver atoms had maximum values at $E/N = 30$ Td for the excitation of the energy levels of silver atoms at $\lambda = 328.068$ nm and $\lambda = 338.289$ nm, and they are of 3.8% and 2.2%, respectively; for ionization of silver atoms, λ loss is of 3.2% at $E/N = 70$ Td.

Taking into account the results of our work [20], in which the characteristics of OND between selenium electrodes in an inert gas atmosphere are given, it is possible to propose a gas-discharge plasma chemical reactor based on OND for the synthesis of complex compounds of the $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--Ag}_2\text{S}$ type, which will combine the proper-

ties of individual silver chalcogens and can find new fields of application in medicine, biomedical engineering and biotechnology. For this, one electrode made of selenium and another one made of sulphur sulphide should be installed in the reactor and filled with helium at atmospheric pressure.

REFERENCES

1. Alexander Shuaibov, Alexander Minya, Antonina Malinina, Alexander Malinin, Roman Golomb, Igor Shevera, Zoltan Gomoki, and Vladislav Danilo, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **9**, No. 3: 035018 (2018); <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aadc4b>
2. O. K. Shuaibov, O. Y. Mynia, A. O. Malinina, R. V. Hrytsak, and O. M. Malinin, *Ukrainian Journal of Physics*, **67**, No.4: 240 (2022) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.4.240>
3. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, A. O. Malinina, O. M. Malinin, and I. V. Shevera, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 189 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.189>
4. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021); <https://doi.org/10.15407/ufm.22.03.382>
5. G. A. Mesyats, *Usp. Fizich. Nauk*, **165**, No. 6: 601 (1995); <https://doi.org/10.1070/%20PU1995v038n06ABEH000089>
6. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
7. A. K. Abduev, A. S. Asvarov, A. K. Akhmedov, R. M. Emiro, and V. V. Belyaev, *Tech. Phys. Lett.*, **43**: 1016 (2017); <https://doi.org/10.1134/S1063785017110153>
8. Zh. Liu, A. A. Rogachev, M. A. Yarmoolenko, H. N. Zhang, A. V. Rogachev, and D. L. Gorbachev, *Problems of Physics, Mathematics and Technology*, **4**, No. 1: 13 (2013).
9. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel', and A. I. Gusev, *JETP Lett.*, **106**: 587 (2017); <https://doi.org/10.1134/S002136401721010X>
10. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*; https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
11. A. K. Shuaibov, *Czechoslovak Journal of Physics*, **49**, No. 2: 225 (1999); <https://doi.org/10.1023/A:1022806112782>
12. O. K. Shuaibov, *Multielectrode Corona Discharge in High-Pressure Gases* (Uzhgorod: Publishing House of Uzhgorod National University 'Hoverla': 2015) (in Ukrainian).
13. G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, *Plasma Sources Sci. Techn.*, **14**, No. 4: 722 (2005); <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>
14. *BOLSIG+*, *Electron Boltzmann Equation Solver* [Electronic resource]; Resource access mode: <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>
15. Yu. M. Smirnov, *Journal of Technical Physics*, **69**, No. 2: 6 (1999).
16. D. Gupta, R. Naghma, and B. Antony, *Can. J. Phys.*, **91**: 744 (2013); <https://doi.org/10.1139/cjp-2013-0174,%20P%20744-750>
17. Yu. M. Smirnov, *Quantum Electronics*, **29**, No. 2: 168 (1999); <https://doi.org/10.1070/qe1999v029n01ABEH001381>

18. O. K. Shuaibov, R. V. Hrytsak, O. I. Minya, Z. T. Gomoki, and M. I. Vatralla, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1509 (2022) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1509>
19. I. Martina, R. Wiesinger, and M. Schreiner, *J. Raman Spectrosc.*, **44**, No. 5: 770 (2013); <https://doi.org/10.1002/jrs.4276>
20. Oleksandr Shuaibov, Oleksandr Minya, Roksolana Hrytsak, Antonina Malinina, Oleksandr Malinin, Yuriy Bilak, and Zoltan Homoki, *Journal of Clinical and Biomedical Advances*, **3**, No. 1: 1 (2024); [doi:10.63620/MKJCBA.2024.1018](https://doi.org/10.63620/MKJCBA.2024.1018)

PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Hh, 68.55.jm, 68.90.+g, 81.07.Bc, 81.15.Cd

The Influence of Substrate and Buffer Layers on the Structure of GaN Thin Films During Radio-Frequency Sputtering

O. M. Bordun¹, I. Yo. Kukharskyi¹, M. V. Protsak¹, I. I. Medvid¹,
I. O. Bordun¹, I. M. Kofliuk¹, I. S. Kuz¹, A. I. Tyslyuk¹, R. V. Pavlius¹,
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 GaN films are obtained on sapphire (Al_2O_3) substrates and amorphous quartz ($\nu\text{-SiO}_2$) substrates with MgAl_2O_4 , AlN, and ZnO buffer layers using radio-frequency (RF) ion-plasma spraying in a nitrogen atmosphere. Based on x-ray phase analysis, the phase composition of the obtained films is investigated, and the sizes of the nanocrystallites forming the deposited GaN films, as well as the average stresses in the crystal lattices, are determined. As found, the smallest crystallite sizes and the highest mechanical stresses are characteristic for thin GaN films deposited on quartz substrates with an MgAl_2O_4 buffer layer.

Методом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення в атмосфері азоту одержано тонкі плівки GaN на сапфірових підкладках (Al_2O_3) та підкладках з аморфного кварцу ($\nu\text{-SiO}_2$) із буферними підшарами MgAl_2O_4 , AlN і ZnO. На основі рентгенофазової аналізи досліджено фазовий склад одержаних плівок, визначено розміри нанокристалітів, які формують осажені плівки GaN, та середні напруження кристалічних ґратниць. Встановлено, що найменші розміри кристалітів і найбільші механічні напруження характерні для тонких плівок GaN, осаджених на кварцові підкладки з буферним підшаром MgAl_2O_4 .

Key words: gallium nitride, thin films, buffer layer, RF sputtering.

Ключові слова: нітрид Галію, тонкі плівки, буферний підшар, високочастотне напорошення.

(Received 12 August, 2025)

1. INTRODUCTION

Compounds based on gallium nitride (GaN) and gallium oxide (Ga_2O_3) are promising materials for optoelectronic applications. They are used to produce semiconductor lasers and light-emitting diodes, which emit in the blue and ultraviolet regions of the spectrum, and are also used as detectors of ultraviolet radiation [1–8]. Along with this, high-power fast-acting transistors based on GaN have also become widely used. Such devices surpass their silicon counterparts in terms of operating frequencies and power densities [9–13].

An important technical task in the creation of various electronic devices based on thin GaN films is to obtain films of perfect quality with a controlled composition of intrinsic defects. Such atomic defects largely determine the absorption and emission spectra, the type and magnitude of electrical conductivity, and a number of other optical and electrical properties of the material.

To obtain samples of the required quality based on thin GaN films in electronic or optoelectronic device technologies, it is important to find optimal substrates, which match GaN in terms of crystal-lattice parameters and thermal-expansion coefficient. Another approach to solving this problem is to use thin buffer layers, whose characteristics are consistent with the high-temperature growth modes of the main gallium-nitride layer. The properties of the buffer layer used are indirectly determined by the properties of the main thin-film layer deposited on it. At the same time, optimisation of the deposition mode of films of the required quality is only possible, if there is a suitable buffer layer. In general, the procedure for determining the optimal parameters for the deposition of thin GaN films is complex and multifaceted.

Based on this, this work conducts structural studies of thin GaN films obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma spraying on various substrates and MgAl_2O_4 , AlN, and ZnO buffer sublayers. The RF ion-plasma spraying method is considered optimal for obtaining homogeneous semiconductor and dielectric films [14].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin GaN films with a thickness of 0.3–1.0 μm were obtained by radio-frequency ion-plasma spraying in a nitrogen atmosphere. The films were deposited on sapphire (Al_2O_3) substrates and amorphous quartz ($\nu\text{-SiO}_2$) substrates, on which there are corresponding buffer sublayers of MgAl_2O_4 ($\nu\text{-SiO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$), AlN ($\nu\text{-SiO}_2 + \text{AlN}$) and ZnO ($\nu\text{-SiO}_2 + \text{ZnO}$).

The structure and phase composition of the obtained gallium-nitride films were studied by x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600). X-ray structural studies showed the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (002) and (011) planes, depending on the type of substrate. At the same time, all diffraction maxima are identified according to the selection rules for the ideal hexagonal structure of wurtzite.

3. RESULTS AND DISCUSSION

One of the most reliable methods for determining the composition and structure of a substance under investigation is x-ray phase analysis. The diffraction patterns we obtained for thin GaN films on various substrates and buffer layers are shown in Fig.

Analysis of the obtained diffractograms shows that the structure of the deposited films differs slightly depending on the type of substrate or buffer layer. In particular, it has been established that films deposited on sapphire (Al_2O_3) substrates and quartz ($\nu\text{-SiO}_2$) substrates with MgAl_2O_4 and AlN sublayers have a dominant orientation in the (011) plane. At the same time, films deposited on a quartz substrate with a ZnO sublayer have a dominant orientation in the (002) plane. In addition, we have established that, for thin GaN films deposited on a $\nu\text{-SiO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ substrate, there is a slight shift of the maximum dominant characteristic reflection band from the (011) plane towards smaller 2θ -angle values up to 36.35° . For gallium-nitride films deposited on pure sapphire (Al_2O_3) sub-

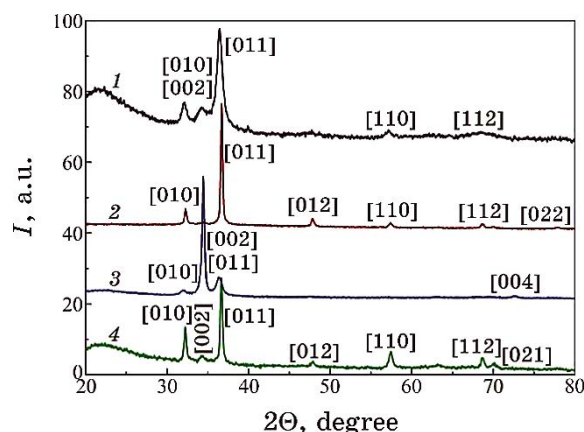


Fig. X-ray diffractograms of thin GaN films deposited on a quartz substrate with an MgAl_2O_4 underlayer (1), on a pure sapphire substrate (2), on a quartz substrate with a ZnO underlayer (3), and an AlN underlayer (4).

strates and ν -SiO₂ + AlN substrates, the 2Θ -angle values for this reflection band are of 36.68° and 36.65° , respectively. The reason for this shift is most likely a slight increase in the interplanar distances in GaN films on ν -SiO₂ + MgAl₂O₄ substrates relative to films on the other two types of substrates. Considering that the value of the detected shift exceeds the instrumental error of the experiment ($\Delta 2\Theta > 0.07^\circ$), it can be stated that the packing density of GaN films on ν -SiO₂ + MgAl₂O₄ substrates is lower than on the Al₂O₃ and ν -SiO₂ + AlN substrates. This situation is consistent with previous studies, which have shown that the packing density of thin films is determined by technological parameters and the type of substrate and is lower than the packing density of single-crystal samples [15].

It is known that the widths of diffraction bands are determined by the sizes of nanocrystals (areas of coherent scattering) and the presence of defects and mechanical stresses in the sample [16]. This allows the obtained results to be used to determine the size of the particles, which form the obtained thin films, and to analyse the mechanical stresses in the samples.

According to Debye and Scherrer, the relationship between the half-width of the diffraction band and the size of the crystallites d is given by the expression

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

where λ is the wavelength of the diffracting wave, which is of 0.15418 nm (CuK $_{\alpha}$ radiation) in our case, β is the half-width of the diffraction band (width at half height), and Θ is the diffraction angle.

Another reason for the broadening of diffraction bands is imperfections in the structure of crystallites and defects, which cause stress in crystallites. Stress-related broadening is described by the expression

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

where ε is the average value of the crystal-lattice stresses.

If the broadening of the bands is caused by the presence of very small particles in the sample, then, the characteristic bands will have values close to $\beta \cos \Theta$. Otherwise, in the presence of stresses, the diffraction bands will have values close to the ratio $\beta/(4 \operatorname{tg} \Theta)$.

The results of calculations of the crystallite sizes d and the average values of the crystal-lattice stresses ε in gallium-nitride films depending on the substrate type are given in Table.

Analysis of the results presented in Table indicates that the sizes

TABLE. Analysis of diffraction-band broadening in thin GaN films depending on the substrate type and buffer layer.

Substrates	Characteristic band	Angle 2Θ , degree	β	d , nm	ε
Al_2O_3	(011)	36.68	0.0040	38.2	0.0031
$\nu\text{-SiO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	(011)	36.35	0.0116	13.2	0.0088
$\nu\text{-SiO}_2 + \text{AlN}$	(011)	36.65	0.0052	29.4	0.0039
$\nu\text{-SiO}_2 + \text{ZnO}$	(002)	34.42	0.0059	25.7	0.0047

of nanocrystals forming thin GaN films are determined by the type of substrate and buffer layer, on which these films are deposited. At the same time, the smallest size of nanocrystals and the highest stresses in them are observed for thin GaN films deposited on quartz substrates with an MgAl_2O_4 buffer layer. Other types of substrates and buffer layers are characterised by larger sizes of nanocrystals, which form GaN films and lower stresses. The ε values we obtained indicate that thin GaN films obtained by RF sputtering in a nitrogen atmosphere are characterised by rather low average crystal-lattice stresses. For example, in thin films based on Y_2O_3 obtained by RF sputtering in different atmospheres, the ε values vary from 0.0125 to 0.0148 [17].

4. CONCLUSIONS

Based on x-ray phase analysis data, it was established that thin GaN films obtained by RF sputtering in a nitrogen atmosphere form a hexagonal wurtzite structure on sapphire (Al_2O_3) substrates and quartz ($\nu\text{-SiO}_2$) substrates with MgAl_2O_4 , AlN and ZnO. Analysis of the width of the diffraction bands showed that the sizes of nanocrystals forming gallium-nitride films on these substrates vary from 13.2 to 38.2 nm, depending on the type of substrate. It was found that low average crystal-lattice stresses are observed in the deposited GaN films for all types of substrates. At the same time, the smallest crystal sizes and the highest mechanical stresses are characteristic of thin GaN films deposited on a quartz substrate with an MgAl_2O_4 buffer layer.

REFERENCES

1. J. Bruckbauer, G. Cios, A. Sarua, P. Feng, T. Wang, B. Hourahine, A. Winkelmann, C. Trager-Cowan, and R.W. Martin, *J. Appl. Phys.*, **137**: 135705 (2025); <https://doi.org/10.1063/5.0259840>
2. C. M. Furqan, Jacob Y. L. Ho, and H. S. Kwok, *Surfaces and Interfaces*, **26**:

- 101364 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101364>
3. L. Srinivasan, C. Jadaud, F. Silva, J.-Ch. Vanel, J.-L. Maurice, E. Johnson, P. Roca i Cabarrocas, and K. Ouaras, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **41**: 053407 (2023); <https://doi.org/10.1116/6.0002718>
4. F. Roccaforte and M. Leszczynski, *Nitride Semiconductor Technology. Power Electronics and Optoelectronic Devices* (Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA: 2020).
5. M. Higashiwaki, *AAPPS Bull.*, **32**: 3 (2022); <https://doi.org/10.1007/s43673-021-00033-0>
6. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **86**, No. 6: 1010 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00932-4>
7. M. A. H. Khan and M. V. Rao, *Sensors*, **20**: 3889 (2020); <https://doi.org/10.3390/s20143889>
8. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0425-3>
9. A. Zhong, L. Wang, Y. Tang, Yo. Yang, J. Wang, H. Zhu, Zh. Wu, W. Tang, and B. Li, *Chin. Phys. B*, **32**: 076102 (2023); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/acb8a>
10. J. Tian, C. Lai, G. Feng, D. Banerjee, W. Li, and N. C. Kar, *Int. J. Sustainable Energy*, **39**, No. 1: 88 (2020); <https://doi.org/10.1080/14786451.2019.1657866>
11. M. Monish, Sh. Mohan, D. S. Sutar, and S. S. Major, *Semicond. Sci. Technol.*, **35**, No. 4: 045011 (2020); <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab73ec>
12. V. Bondar, I. Kucharsky, B. Simkiv, L. Akselrud, V. Davydov, Yu. Dubov, and S. Popovich, *phys. stat. sol. (a)*, **176**, Iss. 1: 329 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199911\)176:1<329::AID-PSSA329>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199911)176:1<329::AID-PSSA329>3.0.CO;2-E)
13. A. Lidow, M. De Rooij, J. Strydom, D. Reusch, and J. Glaser, *GaN Transistors for Efficient Power Conversion* (John Wiley & Sons Ltd: 2020).
14. K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (William Andrew Inc. Publishing—Springer-Verlag GmbH&Co. KG: 2004).
15. O. M. Bordun and L. M. Lymarenko, *Ukr. J. of Physics*, **42**, Nos. 11–12: 1390 (1997) (in Ukrainian).
16. S. L. Morelhão, *Computer Simulation Tools for X-Ray Analysis. Scattering and Diffraction Methods* (Switzerland: Springer International Publishing: 2016).
17. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, O. Ya. Mylyo, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, Iss. 4: 711 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.711>

PACS numbers: 61.05.cp, 62.23.Pq, 81.05.Ni, 81.40.Cd, 83.80.Ab, 83.80.Kn

Nanomodified Solutions Based on Composite Sulphoaluminate Binding Substances

H. M. Hryshko, Yu. L. Savin, D. O. Smolin, O. W. Vatazhyshyn,
and V. I. Mospan

*Ukrainian State University of Science and Technologies,
Educational and Scientific Institute
'Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture',
24^a, Architect Oleh Petrov Str.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine*

The article deals with development of solutions and influence caused by nanoadditives and surfactants on the processes of structural formation of sulphoaluminate phases. According to the results of the research, the introduction of nanoadditives is not possible without surfactants. The influence of modifiers is determined on the basis of experimental studies of mixtures of pure C_3A and AC, AC + H minerals. Therefore, the technology of dispersion of nanoadditives and their introduction during the process of preparation of the mixture is proposed. Based on the methods of planning a full-factor experiment and conducting experimental studies, a set of experimental and statistical models are developed, a number of solution compositions based on the components of alumina and gypsum binders containing the maximum amount of ettringite are determined: 17.1% alumina cement, 7.32% gypsum, 0.4% plasticizer, 0.18% nanotubes, 75% sand, and a system strength of 40.2 MPa is provided. The optimal composition providing system strength of 37.8 MPa includes 16.7% alumina cement, 7.15% gypsum, 0.4% plasticizer, 0.75% taurite, and 75% sand. Samples with silicon dioxide (the optimal content of it is of 1%) have system strength of 42.8 MPa and consist of 16.52% alumina cement, 8.48% gypsum, 0.4% plasticizer, 1% taurite, and 75% sand. Formation of a strong structure of solutions is associated with the creation of a gel phase and hydroaluminates of cubic crystal system C_3AH_6 , as well as a stable ettringite phase. With the use of nanomodifiers, the formed blocks are freely joined in the cement matrix that leads to a decrease in internal stresses in the not yet formed cement system. In addition, doping of C_3ASH_{32} and C_3ASH_{12} crystals is suggested. Internal stresses leading to a decrease in the strength of the not yet formed structure do not arise because the joining of blocks takes place in free space. In the case when the hydration process is topochemical, the rate of structure formation will

depend on the granulometric composition of the components and the rate of diffusion inside the grain. By means of changing conditions for introduction of various additives into the solution system, it is possible to influence the shape, size, number of crystals, and, accordingly, formation of a spatial structure for the purpose of obtaining a product with the required properties.

В статті розглядаються питання розробки розчинів і впливу нанодобавок і ПАР на процеси структуроутворення сульфоалюмінатних фаз. За результатами дослідження введення нанодобавок є неможливим без ПАР. Вплив модифікаторів визначали на основі експериментальних досліджень сумішей чистих мінералів C_3A і ГЦ, ГЦ + Г. Тому запропоновано технологію диспергації нанодобавок і введення їх у процесі приготування суміші. На основі методів планування повнофакторного експерименту та проведення експериментальних досліджень розроблено ряд експериментально-статистичних моделей, визначено ряд складів розчинів на основі компонентів глиноземистих і гіпсових зв'язувальних речовин, що містять максимальну кількість еtringіту (17,1% глиноземистого цементу, 7,32% гіпсу, 0,4% пластифікатора, 0,18% нанотрубок, 75% піску) та забезпечують міцність системи у 40,2 МПа. Оптимальним складом, який забезпечує міцність системи у 37,8 МПа, є: 16,7% глиноземистого цементу, 7,15% гіпсу, 0,4% пластифікатора, 0,75% тауриту та 75% піску. Зразки з діоксидом Силіцію, оптимальний вміст якого становить 1%, мають міцність системи у 42,8 МПа і складаються з 16,52% глиноземистого цементу, 8,48% гіпсу, 0,4% пластифікатора, 1% тауриту та 75 % піску. Формування міцної структури розчинів пов'язане з утворенням драглистої фази та гідроалюмінатів кубічної сингонії C_3AH_6 , а також стійкої еtringітової фази. За допомогою наномодифікаторів сформовані блоки вільно зрощуються в цементній матриці, що приводить до зменшення внутрішніх напружень у ще несформованій цементній системі. Крім того, припущено легування кристалів C_3ASi_{32} та C_3ASi_{12} . Внутрішні напруження, що призводять до пониження міцності ще неутвореної структури, не виникають внаслідок того, що зрощення блоків відбувається у вільному просторі. У разі, коли процес гідратації йде топохемічно, швидкість формування структури буде залежати від гранулометричного складу компонентів і швидкості дифузії всередині зерна. Змінюючи умови введення різних добавок у систему розчину, можна впливати на форму, розмір, кількість кристалів і, відповідно, на формування просторової структури з метою одержання продукту з потрібними властивостями.

Key words: nanomodified solutions, sulphoaluminate binders, alumina cement, carbon nanotubes, hydration, nanosystem, hardened structure.

Ключові слова: наномодифіковані розчини, сульфоалюмінатні зв'язувальні речовини, глиноземистий цемент, вуглецеві нанотрубки, гідратація, наносистема, затвердла структура.

(Received 20 June, 2024; in revised form, 11 July 2025)

1. INTRODUCTION

In modern construction, there is a rather great need to use cements with special properties and solutions based on them [1–5]. Aluminate and sulphoaluminate cements belong to the group of such cements. However, the disadvantages of their properties include recrystallization during the exploitation of the ettringite phase [3, 6].

To solve this problem, a hypothesis was proposed as follows: stabilization of the ettringite phase of sulphoaluminate cements due to nanomodification.

During the research, the following tasks were set:

1. to determine the factors affecting the stability of ettringite;
2. to conduct a study of the effect of Gibbs surface energy on the order of formation of minerals;
3. to test the hypothesis of stabilization of the ettringite phase with nanoadditives (silicon dioxide, taurite, SiC, carbon nanotubes).

2. RESULTS AND DISCUSSION

An analysis of potential reserves for improving physical and mechanical properties of sulphoaluminate binders was performed.

The method of creating composite binders based on compositions of alumina cement and gypsum and the hypothesis of increasing the stability of the high-sulphate ettringite phase (calcium monosulphatoaluminate hydrate—CmSAH) and the production of solutions based on them was proposed.

Sulphoaluminate cements belong to the group of special cements with phase composition represented by calcium sulphoaluminate minerals $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$ (CAS). Positive properties: firing temperature (1250–1350°C), reduced amount of CO_2 release, high hydraulic activity, rapid gain of strength, no volume changes during hardening.

However, production of sulphoaluminate cement (SAC) with C_3AC as its main material requires the use of scarce materials: bauxite ores, aluminate slags. In addition, some sulphoaluminates are not stable under certain operating conditions [7–9].

The second direction consists in development of special cements and composite binders based on the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system of increased stability of ettringite due to modification with nanoadditives. This is because one of the main phases of these binders is represented as hydrosulphoaluminate $\text{C}_3\text{As}_3\text{H}_{32}$ [6].

Analysis of research results in the field of concrete science confirms that creation of a cement matrix with the regulation of structure formation processes at the macro-, micro- and nanolevel is a necessity today, as far as it will allow obtaining new construction

materials with improved strength characteristics in terms of composition and structure [3, 6].

The main research work during the development of such cements is carried out in the direction of creating new compositions providing replacement of scarce components. With such a material composition, the cost of such cements is slightly higher than those of ordinary cements, but their properties make it possible to replace sulphotoaluminate cements in construction. Summarizing the accumulated experience, we note that new effective sulphotoaluminate compositions can be obtained on the basis of gypsum and production waste. Modification of calcium sulphates will make it possible to purposefully regulate the rate of their hydration and coordinate the structure formation of pastematrix in time.

Works of the following domestic scientists are devoted to studying technology and properties of cements: P. V. Kryvenko, R. F. Runova, L. Y. Dvorkin, V. D. Hlukhovskiy, I. V. Kryvenko, T. V. Kuznetsova, O. O. Pashchenko, T. H. Habadadze, I. H. Lugina, A. A. Saley, H. M. Shabanova, and this matter was also researched by foreign scientists: M. Polivky, J. L. Kolouseka, P. K. Mehty, H. Lakhuma, U. Yarmaki and others. Also, the generalization of scientific and technical information in the field of cements made it possible to draw a conclusion about expediency of using nanoadditives as a structuring component of the formation of calcium hydrosilicates; this matter was developed in the fundamental works by H. F. Taylor, M. V. Belov, V. V. Ilyukhin, L. H. Shpinova, M. A. Sanytskyi, H. S. Sobol.

Characterization of raw rocks and production waste, which can be used for the production of alumina and composite sulphotoaluminate cements, was carried out.

Special attention is paid to the technology of manufacturing and use of composite binders (alumina cement + gypsum).

To determine the properties and structure of materials, a complex of modern physical and physical and chemical methods of analysis (chemical, x-ray phase, differential-thermal, electron-microscopic, determination of the degree of sintering and glass phase formation, micro- and macroporosity research) carried out in Ukraine were used in the work. Determination of physical and mechanical properties was carried out according to standard methods.

A research methodology was developed, which includes the following using a hypothetical method. According to the purpose of the work, it is development of special concretes based on composite binders of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ system, where the main mineralogical phase of such binders during the transition to the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system is represented as ettringite, which is characterized by a violation of stability in certain operating conditions. Therefore, the

methodology of conducting research provides for determination of influencing factors as well as dependence of stability on these factors. First, analysis of research results obtained in this direction by the following scientists was performed: P. V. Kryvenko, R. F. Runova, L. Y. Dvorkin, V. D. Hlukhovskiy, I. V. Kryvenko, T. V. Kuznetsova, O. O. Pashchenko, T. H. Habadadze, I. H. Lugina, A. A. Saley, H. M. Shabanova, V. A. Voznesensky [11–17].

Next, a study of the properties of the ettringite phase was carried out using pure minerals: C_3A and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

The main goal of experimental research is to test the hypothesis of increasing phase stability due to CNT nanomodification.

Research methods were based on the use of x-ray phase and electron microscopic analysis, as well as on determination of the main properties of solidified solutions.

Due to the fact that it is difficult to organize production of sulphoaluminate cements due to the lack of bauxites in Ukraine, the hypothesis for production of composite binders of the $CaO-Al_2O_3-SO_3$ system based on alumina cement and gypsum binders is proposed.

According to the research methodology, the main properties of raw materials AC-400, AC-500 (Turkish and Polish manufacturers) and gypsum binders (G-5 Kamianets-Podilskyi and Ivano-Frankivsk) were determined according to the methods of DSTU.

Additives based on surface-active substances of the plasticizing group were used for reducing water consumption, regulating rheological properties, as well as for introducing nanomodifiers.

As a result of the research, it was established that the mineralogical composition of alumina cement is represented as monalbite ($d/n = 0.275, 0.243, 0.229, 0.213, 0.204, 0.1988, 0.1893, 0.1727, 0.1574, 0.1490, 0, 1455$).

Theoretical calculations of the amount of ettringite based on pure minerals C_3A and $C\bar{S}H_2$ gave a ratio of 28:72.

For the composition of alumina cement + gypsum plaster, this ratio was determined experimentally with the help of research conducted on the basis of Full Factorial Experiment (FFE-2ⁿ).

Further investigation of the hydration processes of the $Al_2O_3-CaO-SO_3-H_2O$ system shows that the formation of ettringite can be divided into two stages. At the first stage, compounds are formed and then they interact with sulphates. The direct formation of ettringite is the reaction of C_3A aluminates and sulphates, as well as a small amount of CA and CA_2 . Hydration processes, formation of hydrosulphoaluminates of highly sulphated form based on intermediate compounds create problems of internal stresses. Moreover, when the system has gained certain strength, it leads to destruction of the structure (Fig. 1, 2).

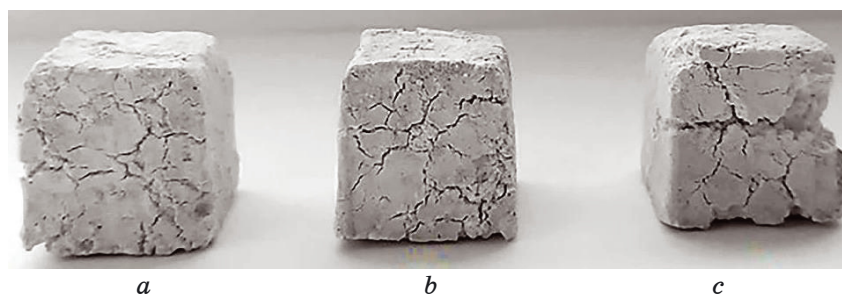


Fig. 1. Photos of the structure of composition samples of the highly sulphated hydrosulphoaluminates $C_3AS_3H_{32}$: *a*—3 days; *b*—28 days; *c*—90 days.

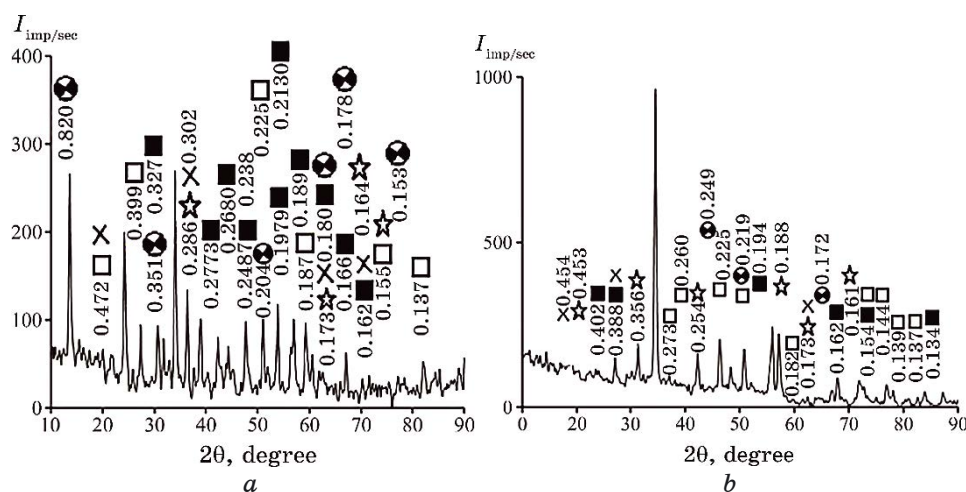


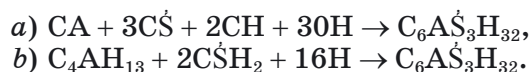
Fig. 2. Roentgenograms of the composition of alumina cement + gypsum (AC + G); during hardening periods 1–3 days (*a*) and 14–28 days (*b*); ■—ettringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$); □—ettringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 12H_2O$); ⊙—hydroaluminate ($Ca_4Al_2(OH)_{14} \cdot 6H_2O$); ☆—tetracalcium nineteen-hydroaluminate ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$); ×—tetracalcium thirteen-hydroaluminate ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$).

In the process of hydration of minerals of the $CaO-Al_2O_3-H_2O$ system, hydroaluminates and gel CAH_{10} , C_4AH_{10} , C_3AH_6 , C_3AH_8 , C_4AH_{13} , $Al(OH)_3$ are formed. With the presence of calcium sulphates ($CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$) in the system, the hydration process is more complicated.

Ettringite or the calcium trisulphatoaluminate hydrate (CtSAH) and calcium monosulphatoaluminate hydrate (CmSAH) (accordingly, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ and $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 12H_2O$) is a product of the hydration reaction in many mineralogical mixtures. Con-

tents of crystallization water may vary. When heating the sample in dry conditions, ettringite is stable up to 65°C, and in wet conditions, it is stable up to 93°C. Within 10–12% relative humidity, the amount of crystallization water does not change, but when it decreases, 10–20 H₂O molecules are lost, which is accompanied by destruction of the ettringite structure.

Aluminous cement minerals in the presence of calcium sulphate ions also form ettringite of primary (a) and secondary (b) compounds:



Research on the properties of ettringite obtained in the process of hydration of pure minerals ettringite (C₃A) and dihydrate calcium sulphate (CSH₂) was carried out.

The process of hydration of alumina cement and the addition of calcium hydrosulphates also creates conditions for the formation of secondary ettringite (Fig. 4), the maximum amount of which is formed at the ratio of alumina cement + gypsum AC + G (70–30%) (Fig. 3, a).

According to the results of the research, the introduction of nanoadditives is not possible without surfactants. The influence of modifiers was determined on the basis of experimental studies of mixtures of pure C₃A and AC, AC + H minerals. Therefore, the

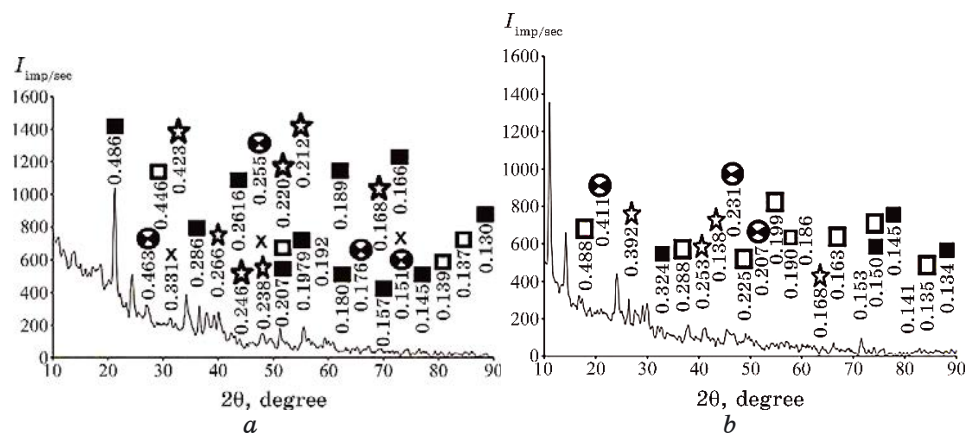


Fig. 3. X-ray diffractogram of samples made from the composition 70 AC:30 G (a) and 50 AC:50 G (b) on the 3rd day of hardening; ■—ettringite (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·31H₂O); □—ettringite (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·12H₂O); ●—hydroaluminate (Ca₄·Al₂(OH)₁₄·6H₂O); ☆ — tetracalcium nineteen-hydroaluminate (4CaO·Al₂O₃·19H₂O); × — tetracalcium thirteen-hydroaluminate (4CaO·Al₂O₃·13H₂O).

technology of dispersion of nanoadditives and their introduction in the process of preparation of the mixture is proposed.

A method of improving the distribution and stability of solutions using carbon nanotubes was developed. This is achieved by reducing the settling of solutions with the help of Sika plasticizer and their treatment with ultrasound with a frequency of oscillations from 15 Hz to 20 Hz, as well as further mixing with water to obtain stable connections, which opens prospects for introduction of a modification technology for construction solutions. Theoretical concepts were developed and confirmed by experimental studies regarding the mechanism of the ettringite phase stabilization by introducing functional nanotubes with a diameter of 5 to 25 nm. This mechanism includes alloying and nanoreinforcement of the structure of the ettringite phase, which guarantees its stability during operation of products.

The results of the development of solutions based on nanomodified composite binders of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ system are shown in Fig. 4 and Table.

First, it was performed the combined ultrasound treatment of carefully dosed and mixed components of the solution, which consists of plasticizer, nanoparticles, and water. Ultrasound treatment depends on the values of the transmission coefficient and optical density and is of 4.5 min for nanotubes. After the treatment of this solution with ultrasound, it was mixed with cement, gypsum and sand until a solution of normal density was obtained. Samples $160 \times 40 \times 40$ mm in size were formed from the paste, which hardened in air-dry conditions.

4. CONCLUSIONS

Conducted research aimed at obtaining the maximum amount of ettringite phase showed that the best ratio of C_3A i CSH_2 is of 70–30.

In this way, it can be emphasized that, at the ratio of AC:G of 70–30, it is possible to replace 30% of AC with gypsum, and at the ratio of 30–70, it can be considered as a technology of modifying gypsum binders.

The results of studying nanomodified solutions containing the maximum amount of ettringite show that the optimal composition ensuring the strength of the system of 40.2 MPa is as follows: 17.1% alumina cement, 7.32% gypsum, 0.4% plasticizer, 0.18% nanotubes, and 75% sand.

The principles of dispersion and increasing the stability of solutions using carbon nanotubes by ultrasonic treatment at a frequency of 15–20 Hz and subsequent mixing with water was developed,

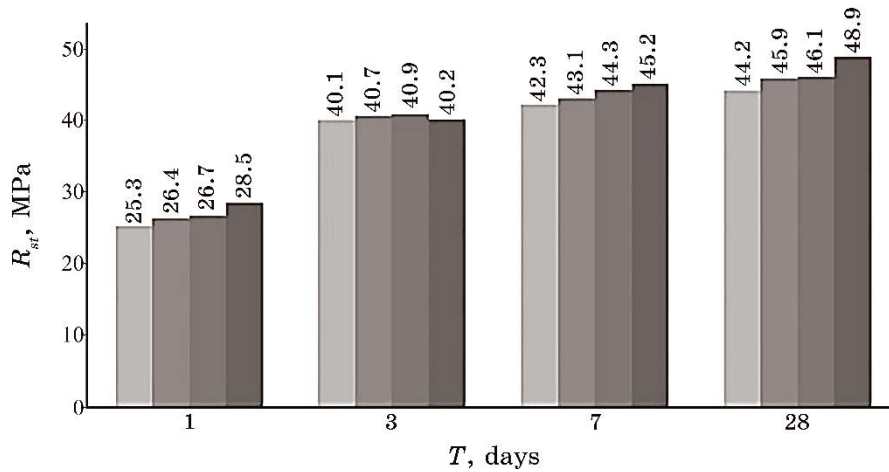


Fig. 4. Change in the compressive strength limit for AC:G solutions (7:17)% + 25% sand + 0.1–0.4% Sika + 0.035–0.18% CNT.

TABLE. Structures of research compositions and results of cement tests based on nanotubes.

Compositions of binders and their properties	Ratio of components (in wt.%) and indicators of properties			
	1	2	3	4
Alumina cement	7.47	9.88	12.28	17.1
Gypsum	17.4	14.82	12.28	7.32
Plasticizer	0.1	0.2	0.3	0.4
Nanotubes	0.035	0.1	0.14	0.18
Sand	75	75	75	75
Water/solid ratio	0.29	0.27	0.26	0.25
Compression strength, MPa				
1 day	25.3	26.4	26.7	28.5
3 days	40.1	40.7	40.9	40.2
7 days	42.3	43.1	44.3	45.2
28 days	44.2	45.9	46.1	48.9

which made it possible to develop a modified technology for production of construction solutions.

For the first time, theoretical provisions were developed and the mechanism of stabilization of the ettringite phase due to the introduction of functional nanotubes with a diameter of 5–25 nm was confirmed by means of experimental studies. The mechanism in-

volves alloying and nanoreinforcement of the ettringite phase structure, and in this way, its stability during operation of products is ensured.

REFERENCES

1. R. F. Runova, L. J. Dvorkin, O. L. Dvorkin, and Yu. L. Nosovskij, *V'yazhuchi Rechovyny* [Binders] (Kyiv: Osnova. Publ.: 2012) (in Ukrainian).
2. Gerrit Land and Dietmar Stephan, *14th International Conference on the Chemistry of Cement—14th ICCC (16–18 October, 2015, Beijing, China)*, p. 3485; https://iccc-online.org/fileadmin/gruppen/iccc/proceedings/ICCC14_2015.pdf
3. Andrii A. Plugin, Oleksii A. Plugin, H.-B. Fischer, and G. N. Shabanova, *Conference 1 Weimarer Gipstagung (30–31 März, 2011, Weimar, Bundesrepublik Deutschland) Tagungsbericht* (F. A. Finger Institut für Baustoffkunde–Bauhaus–Universität Weimar: 2011), vol. 21, p. 435–443.
4. Vinay Deep Punetha, Sravendra Rana, Hye Jin Yoo, Alok Chaurasia, James T. McLeskey Jr., Madeshwaran Sekkarapatti Ramasamy, Nanda Gopal Sahoo, and Nanda Gopal Sahoo, *Progress in Polymer Science*, **67**: 1 (2017).
5. M. Morsy, S. A. Elkhodary, and S. S. Shebl, *Reports of the V International Conference 'Nanotechnology for Green and Sustainable Construction' (23–25 March, 2012, Cairo)*, No. 2, p. 44.
6. M. A. Sanytsky, H.-B. Fischer, R. A. Soltysik, and S. W. Korolko, *Internationale Baustofftagung 'Ibausil' Tagungsband* (2003), vol. 1, p. 0211 (in German).
7. A. Ye. Kononiuk, *Obobshchyonnaya Teoriya Modelirovaniya. Nachala* [Generalized Modelling Theory. Principles] (Kyiv: Osvita Ukrainy: 2012), Vol. 1, Pt. 1 (in Ukrainian).
8. P. V. Kryvenko, K. K. Pushkariova, V. B. Baranovskyi, M. O. Kochevyh, Ye. G. Hasan, B. Ya. Konstantynivskyi, and V. O. Raksha, *Budivél'ne Materialoznavstvo: Pidruchnik* [Materials Science in Construction: Textbook] (Ed. P. V. Krivenko) (Kyiv: Lira-K: 2015) (in Ukrainian)
9. A. A. Pashchenko, V. P. Serbin, and Ye. A. Starchevskaya, *Vyazhushchie Materialy* [Binding Materials] (Kiev: Vysshaya Shkola: 1985).
10. K. K. Pushkariova and M. O. Kochevykh, *Materialoznavstvo dlya Arkhitektoriv ta Dyzayneriv: Navchal'nyy Posibnyk* [Materials Science for Architects and Designers: Textbook] (Kyiv: Lira-K: 2018) (in Ukrainian).
11. H. R. Ashani, S. P. Parikh, and J. H. Markna, *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*, **2**, No. 5: 32 (2015).
12. V. Derevianko, N. Kondratieva, N. Sanitskiy, and H. Hryshko, *Journal of Engineering Science*, **XXV**, No. 3: 74 (2018); <http://doi.org/10.5281/zenodo.2557324>
13. Victor Derevianko, Natalia Kondratieva, and Hanna Hryshko, *French–Ukrainian Journal of Chemistry*, **6**, No. 1: 92 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P92-100>

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 81.05.U-, 81.07.De, 81.16.Dn, 82.70.Gg, 83.60.Np

Вплив магнетного поля на утворення нанорозмірного вуглецю у матрицях з пірогенного діоксиду Силіцію

В. В. Гончарук¹, В. М. Огенко², Л. В. Дубровіна¹

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34,
03142 Київ, Україна

Пористі наноккомпозити, що складаються з кремнезему та вуглецю, було одержано методом одnoreакторної синтези шляхом карбонізації натрій-карбоксиметилцелюлози (КМЦ) у матриці з пірогенного Силіцію діоксиду. Змішували пірогенний кремнезем (пірогенний Силіцію діоксид А-50, розмір частинок ≤ 80 нм, $S_{\text{шт}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$) і водний розчин КМЦ (натрієва сіль карбоксиметилцелюлози Acucell AF 3265). За рахунок процесу самоорганізації (self-assembly) у дисперсії із Силіцію діоксидом і КМЦ формування матриці та розміщення у ній макромолекул полімеру відбувалося одночасно. Крім того, додавали розчин NiCl_2 у етанолі як прекаталізатор. Одну частину (зразок $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$) одержаної дисперсії у закритому вмістищі розташовували на дерев'яному столі, а другу (зразок $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$) — на постійному магнеті та витримували добу. Як контрольний, зразок без додавання розчину NiCl_2 синтезували у тих же умовах (SiO_2/C). Потім вмістища відкривали та висушували дисперсії до утворення ксерогелю. Ксерогелі карбонізували за 750°C у потоці аргону впродовж 20 хв; швидкість нагріву складала $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Після карбонізації зразки набули чорного кольору. Методом РФА показано, що синтезовані наноккомпозити складаються з SiO_2 , вуглецю у різних алотропних формах, відновленого до металевого стану нікелю та NaCl . Вивчення структури зразків за допомогою СЕМ показало, що візуально морфології зразків SiO_2/C й $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ практично ідентичні, тобто наноструктури вуглецю розташовані по поверхні частинок SiO_2 . У зразків $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ на присутність відновлених частинок металевого нікелю вказує наявність більш контрастних сферичних частинок розміром менше 100 нм та їхніх скупчень. У зразках $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$, крім піровуглецю, який утворився на поверхні частинок SiO_2 , присутні клубки з нанотрубок або волокон вуглецю розміром від 20 нм до 60 нм. На кінцях цих структур знаходяться наночастинки металевого нікелю розміром до

80 нм, що демонструє типове кінчикове каталітичне зростання нанотворень. Усі одержані композити є високопористими матеріалами; їхня позірна густина складає від 0,55 г/см³ до 0,64 г/см³. Проявом молекулярно-ситового ефекту є те, що відкрита пористість (від 73,3% до 55,2%) і вбирання розчинників зразками залежать від розміру молекул розчинника, по яких їх визначали. Найкращий ефект одержано для зразка SiO₂/C. Зразки SiO₂/C/Ni й *m*/SiO₂/C/Ni, які мають у своєму складі металевий нікель, притягуються до постійного магнету, тобто вони виявляють феромагнетні властивості.

Porous nanocomposites consisting of silica and carbon are obtained by the method of one-reactor synthesis by carbonization of sodium carboxymethyl cellulose (CMC) in a matrix of pyrogenic silicon dioxide. Fumed silica (fumed silicon dioxide A-50, particle size ≤ 80 nm, $S_{sp} = 50$ m²/g) and an aqueous solution of CMC (sodium carboxymethyl cellulose Acucell AF 3265) are mixed. Due to the process of self-assembly in the dispersion of silicon dioxide and CMC, the formation of the matrix and the arrangement of polymer macromolecules within it are occurred simultaneously. Additionally, a solution of NiCl₂ in ethanol is added as a precatalyst. One part (the SiO₂/C/Ni sample) of the obtained dispersion in a closed container is placed on a table, and the second part (the *m*/SiO₂/C/Ni sample) is placed on a permanent magnet and kept for a day. A sample of SiO₂/C is synthesized as a control under the same conditions without adding a NiCl₂ solution. Then, the containers are opened, and the dispersions are dried to form a xerogel. Xerogels are carbonized at 750°C in an argon stream for 20 min; the heating rate is of 10 degrees/min. After carbonization, the samples are acquired a black colour. The XRF method shows that the synthesized nanocomposites consist of SiO₂, carbon in various allotropic forms, metallic nickel, and NaCl. Studying the structure of the samples using SEM shows that the visual morphologies of the SiO₂/C and *m*/SiO₂/C/Ni samples are practically identical, *i.e.*, the carbon nanostructures are located on the surface of the SiO₂ particles. In the *m*/SiO₂/C/Ni samples, the presence of metallic nickel particles is indicated by the presence of both brighter spherical particles smaller than 100 nm and their clusters. In the SiO₂/C/Ni samples, in addition to the pyrocarbon formed on the surface of the SiO₂ particles, there are tangles of carbon nanotubes or fibres ranging in size from 20 nm to 60 nm. At the ends of these formations, there are nanoparticles of metallic nickel up to 80 nm in size that demonstrates the typical catalytic tip growth of nanoformations. All obtained composites are highly porous materials; their apparent density ranges from 0.55 g/cm³ to 0.64 g/cm³. A manifestation of the molecular-sieve effect is that the open porosity (from 73.3% to 55.2%) and the absorption of solvents by the samples depend on the size of the solvent molecules, by which they are determined. The best effect belongs to the SiO₂/C sample. The SiO₂/C/Ni and *m*/SiO₂/C/Ni samples, which contain metallic nickel, are attracted to a permanent magnet, *i.e.*, they have acquired ferromagnetic properties.

Ключові слова: пористі кремнезем-вуглецеві композити, пірогенний Силіцію діоксид, натрій-карбоксиметилцелюлоза, вуглецеві нанострук-

тури, нікелів наночастинки, ефект постійного магнетного поля.

Key words: porous silica-carbon composites, fumed silica, sodium carboxymethyl cellulose, carbon nanostructures, nickel nanoparticles, effect of permanent magnetic field.

(Отримано 27 вересня 2024 р.)

1. ВСТУП

В даний час для вирішення проблем нанотехнологій як у фундаментальному, так і в прикладному значенні для створення нових поколінь функціональних і конструкційних наноматеріалів використовують різні напрями пошуку. Розробка наноматеріалів із заданими властивостями є достатньо складним науковим і практичним завданням, яке має забезпечувати взаємозв'язок фундаментальних особливостей наноматеріалів із взаємодією наноб'єктів на всіх рівнях ієрархії структури. Завдяки своїй унікальній наноструктурі та хімічним властивостям багатообіцяючим матеріалом для різноманітних застосувань став нановуглець. Для синтезу вуглецевих наноматеріалів, таких як вуглецеві нанотрубки, графен і фуллерени, використовують хімічне осадження з парової фази, відновлення оксиду графену, дуговий розряд і методи лазерної абляції. Для одержання нанокомпозитів на основі вуглецю застосовують методи змішування в розчині, полімеризації *in situ*, змішування в розтопі, електроформування та відновлення *in situ* [1–3].

Пористі неорганічні матеріали мають різноманітні застосування для очищення води, повітря та багатьох інших речовин, зокрема, в медицині як ентеро- і хемосорбенти, а також як носії каталізаторів та ін. Все це зумовлено їхніми експлуатаційними властивостями: хімічною інертністю, високою термічною стійкістю, міцністю, великим об'ємом пор за низької вартості виробництва та простоти використання. Для синтезу таких матеріалів з високим ступенем контролю їхніх структурних і текстурних властивостей найчастіше використовують матричний метод. Як шаблони у компоненти для синтезу додаються молекулярні або супрамолекулярні одиниці. Завдяки вдалому вибору процедури шаблонування за останні декілька років було досягнуто безпрецедентний контроль структур і текстур розміром від нанометрів до мікрометрів. У більшості робіт темплатну синтезу кремнезем-вуглецевих нанокомпозитів проводять шляхом імпрегнації та втілення у силікатні матриці полімерних композицій з подальшою карбонізацією їх і видаленням матриць [4–6].

З використанням колоїдного кремнезему як матриць, що утво-

рюються методом самоскладання (self-assembly) в присутності полімерів або за одночасного утворення їх, нами було одержано після карбонізації нановуглецеві частинки, тобто одержано кремнезем-вуглецеві наноматеріали, в тому числі нанотрубки [7, 8].

В останні роки з'явилося багато робіт з вивчення впливу магнетного поля на структуру та властивості води, водних розчинів і розчинів полімерів. У присутності магнетного поля змінюється конформація деяких полімерних макромолекул, що зумовлено анізотропією їхньої магнетної сприйнятливості. Накладання магнетного поля на розчини полімерів приводить до додаткової орієнтації макромолекул, особливо поблизу рідкокристалічного фазового переходу. Для водних розчинів деяких ефірів целюлози було виявлено, що накладання магнетного поля приводить до помітного збільшення в'язкості розчинів, що пов'язане з орієнтацією макромолекул у полі та процесами додаткового структуроутворення між молекулами води та макромолекулами за рахунок гідрогенових зв'язків. За магнетного оброблення водно-дисперсних систем також відбувається зміна фізико-хімічних показників, що вказує на вплив магнетного поля на їхню структуру [9–13].

Метою даної роботи було вивчення впливу постійного магнетного поля на утворення нановуглецевих структур у матриці з пірогенного кремнезему та водних розчинів карбоксиметилцелюлози після карбонізації.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. Як структуроутворювальний компонент для одержання композитних матриць використовували пірогенний Силіцію діоксид (Калуш, А-50, розмір частинок ≤ 80 нм, $S_{\text{пит}} = 50$ м²/г). Полімерним прекурсором піровуглецю слугувала натрієва сіль карбоксиметилцелюлози (КМЦ, Нідерланди, Acusell AF 3265, харчова, ступінь заміщення 0,7–0,85). Як прекаталізатор використано Ніклю хлорид $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч). Розчинниками були дистильована вода й етанол.

Методика одержання нанорозмірного вуглецю у матрицях. У скляне вмістище, що містило 30 мл 1%-розчину КМЦ в дистильованій воді додавали 4 г А-50 (зразок SiO_2/C) і 1 мл 12%-розчину NiCl_2 в етанолі, перемішували 15 хв. за швидкості у 3000 об/хв. Одержаний гель [14] розділили на дві рівні частини й одну (зразок $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$) залишали на лабораторному столі, а іншу (зразок $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$) розміщували на залізо-кобальт-ніобійовому постійному магнеті з мідно-ніклевим покриттям, напруженість поля якого на полюсах становила 77 Тл. Закриті кришками зразки витримували у таких умовах добу, після чого

знімали кришки та висушували зразки за кімнатної температури на повітрі. Висушені зразки карбонізували за 750°C у потоці аргону упродовж 20 хв.; швидкість нагріву складала 10 °град/хв. Таким чином було одержано пористі неорганічні наноккомпозити. **Методи дослідження складу, структури та властивостей наноккомпозитів.** Позірну густину ($d_{\text{пор}}$) визначали ваговим методом, виходячи з геометричних розмірів зразків. Відкриту пористість наноккомпозитів (W , %) і вбирання цих розчинників зразками визначали за поглинанням (p , см³/г) органічних розчинників у статичних умовах після витримки їх упродовж 1 доби у відповідному розчиннику за кімнатної температури [15]. Склад наноккомпозитів вивчали методом рентгенофазової аналізи (РФА) на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М з джерелом випромінення CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) у діапазоні кутів 2θ від 5° до 70°. Віднесення рефлексів на дифрактограмах було зроблено на підставі бази даних програмного забезпечення Match!, що відноситься до ідентифікації фаз порошкових дифрактограм. Морфологію зразків досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL, Японія). Попередньо на поверхню зразків напорошували платинову плівку завтовшки у 30 Å. Зйомка виконувалася в режимі SEI за пришвидшувальної напруги у 10 кВ і струму зонда у 0,65 нА.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Використання неорганічних матриць для синтезу наноматеріалів зумовлює розмір і форму наноструктур і забезпечує збереження їх за рахунок ізоляції частинок стінками пор. Якщо для одержання нановуглецю використовують твердофазну карбонізацію полімерів, то їх, як правило, наносять у вигляді тонкого шару на пористу матрицю. Під час термічного розкладання полімерного прекурсора у твердій фазі утворюються такі вуглецеві структури, як активоване вугілля, молекулярні сита, волокна та ін. Формування тієї чи іншої структури піровуглецю залежить від структурних характеристик матриць, концентрації та складу полімеру та проміжних продуктів карбонізації [16, 17].

Ми використовували пірогенний кремнезем і водний розчин КМЦ одночасно; тому за рахунок процесу самоорганізації (self-assembly) формування матриці із Силіцій діоксиду та розташування у ній макромолекул полімеру відбувалось одночасно. Під час нагріву одержаного після висушування ксерогелю відбувається піроліза з утворенням різноманітних форм вуглецю та низькомолекулярних газоподібних сполук. Після карбонізації зразки набувають чорного забарвлення.

На рисунку 1 представлено результати дослідження складу

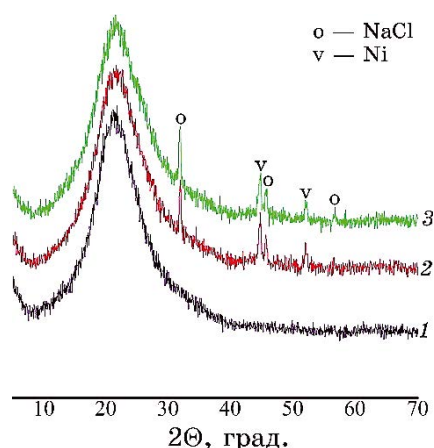


Fig. 1. Дифрактограми кремнезем-вуглецевих зразків SiO_2/C (1), $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ (2) та $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ (3).¹

одержаних матеріалів методом РФА. На дифрактограмах є широкий пік при 2θ у $15\text{--}30^\circ$, який відповідає аморфному Силіцію діоксиду та рефлексам від аморфного вуглецю, вуглецевих нановолокон, трубок і графіту. Також присутні рефлекси від металевого Ніклю та NaCl. Появу рефлексів від фази металевого Ніклю зумовлено відновленням Ni^{2+} з Ніклю хлориду газоподібними сполуками, які утворилися під час піролізу КМЦ. Металевий нікель є каталізатором утворення нанотрубок з органічних сполук; особливо яскраво ці властивості виявляються за його осадження на поверхню SiO_2 . Утворення NaCl перебігає як за реакції обміну між КМЦ і NiCl_2 у розчині, внаслідок чого утворюється сіль Ні-карбоксиметилцелюлози і NaCl, так і під час карбонізації КМЦ та розкладання NiCl_2 [18, 19].

На рисунку 2 наведено мікрофотографії одержаних зразків наноматеріалів. Як видно з наведених даних (рис. 2, а, б), візуально морфології зразків SiO_2/C і $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ є практично ідентичними, тобто наноструктури вуглецю розташовані по поверхні частинок SiO_2 . Але частинки нанокompозиту, який утворився під час карбонізації тільки КМЦ, упаковані більш щільно, ніж у зразка, який одержано за карбонізації суміші розчинів КМЦ і NiCl_2 , хоча присутні пори більших розмірів. На присутність металевого Ніклю у зразку $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ вказує наявність більш яскравих шароподібних частинок розміром менше 100 нм та їхніх скупчень. З рисунку 2, в, г видно, що, крім піровуглецю, який утворився на поверхні частинок SiO_2 у зразку $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$, присутні клубки з нанотрубок або волокон вуглецю розміром від 20 нм до 60 нм. На кінцях трубок знаходяться наночастинки металевого-

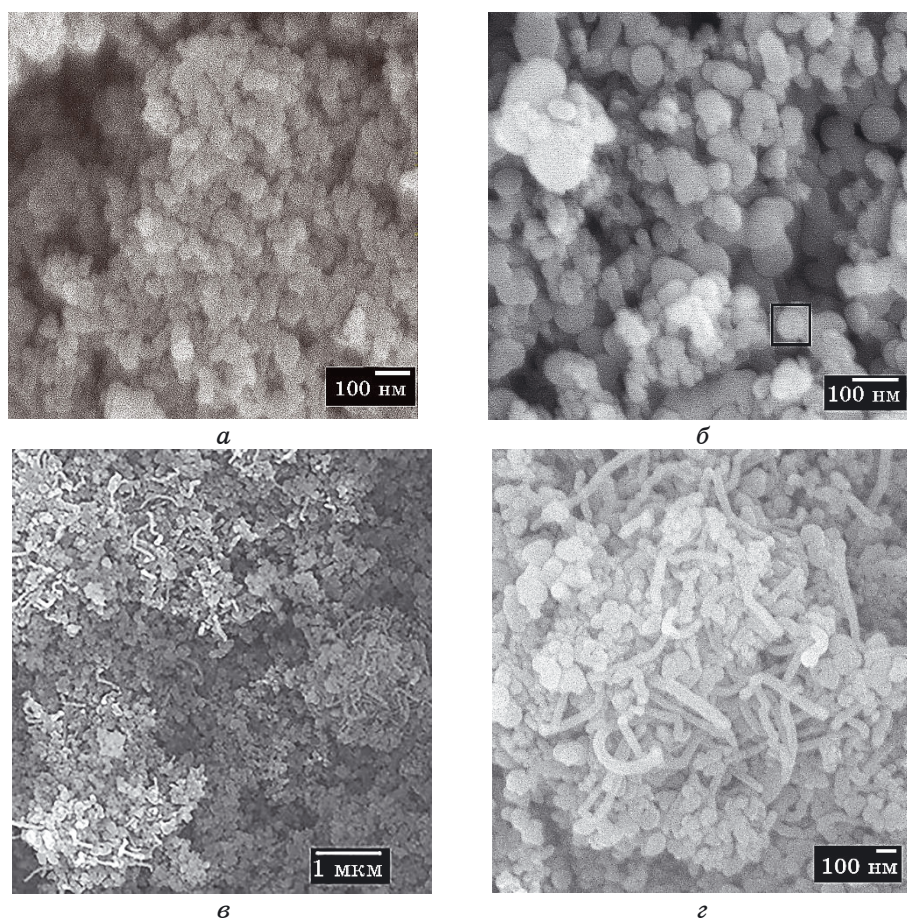


Fig. 2. СЕМ-мікрофотографії кремнезем-вуглецевих нанокompatитів SiO_2/C (a), $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ (b) та $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ (c, d).²

го ніклю розміром до 80 нм, що демонструє типове каталітичне кінчикове зростання наноутворень [20, 21]. Слід зазначити, що зразки вуглець-кремнеземних композитів $m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ та $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$ після карбонізації набули внаслідок присутності частинок металевго ніклю феромагнетних властивостей — вони притягуються до постійного магнету.

Одержані результати можна пояснити тим, що КМЦ є поліелектролітом, і її концентровані водні розчини є просторовою флуктуаційною сіткою зі стиснутих клубків макромолекул, тобто гелем, утворення якого зумовлено наявністю Кулонових і гідрофобних взаємодій, водневими зв'язками та взаємодією йонів Na^+ і COO^- -груп макромолекули. У присутності пірогенного кремнезе-

ТАБЛИЦЯ. Властивості кремнезем-вуглецевих композитів.³

зразок	$d_{\text{пор.}}, \text{ г/см}^3$	CCl_4		гексан		бензол	
		ван-дер-Ваальсів $\varnothing$ молекул, нм [25]					
		0,61–0,69		0,67		0,59	
		$W, \%$	$p, \text{ см}^3/\text{г}$	$W, \%$	$p, \text{ см}^3/\text{г}$	$W, \%$	$p, \text{ см}^3/\text{г}$
SiO_2/C	0,55	64,1	1,08	66,7	1,12	73,3	1,53
$\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$	0,64	62,7	1,06	64,5	1,04	67,5	1,07
$m/\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Ni}$	0,57	55,2	1,02	57,9	1,01	62,4	1,05

му на його поверхні відбувається адсорбція як окремих макромолекул КМЦ, так і їхніх клубків. Під час реакції йонів Ni^{2+} з макромолекулами КМЦ утворюється водонерозчинна сіль Ni -КМЦ, яка може перешкоджати зміні конформації макромолекул полімеру в розчині, що приведе за карбонізації зразків до утворення клубків нанотрубок або волокон (рис. 2, в, г) [22–24].

У присутності магнетного поля під його впливом анізотропні структури обертаються під дією магнетного моменту, внаслідок чого проходить певна переорієнтація макромолекул паралельно до ліній поля магнетної індукції, що приводить до додаткового впорядкування структури дисперсії SiO_2 -водний розчин КМЦ, і локальна концентрація полімеру стає недостатньою для утворення нанотрубок або волокон [11].

У таблиці представлено властивості одержаних карбонвмісних композитів. З таблиці видно, що композити є високопористими матеріалами, тому що їхня густина істотно нижча, ніж густина аморфного Силіцію діоксиду та графіту ($2,20 \text{ г/см}^3$ і $2,27 \text{ г/см}^3$ відповідно), а їхня структура залежить від складу та способу одержання.

Як видно з наведених даних, утворення металевого ніклю у зразках приводить до збільшення позірної густини. Залежність відкритої пористості зразків і кількості абсорбованих розчинників від розміру їхніх молекул свідчить про наявність молекулярно-ситових властивостей. Найбільш яскраво ці властивості проявляються у зразків, яких одержано без Ніклю хлориду, тобто утворення частинок металевого ніклю впливає на розмір або кількість пор у зразках.

Одержані пористі неорганічні наноккомпозити з магнетними властивостями можуть знайти достатньо широке застосування як сорбенти, носії каталізаторів та ін.

4. ВИСНОВКИ

Синтезовано вуглець-кремнеземні пористі наноккомпозити шля-

хом карбонізації натрійової солі карбоксиметилцелюлози (КМЦ) в матриці пірогенного Силіцію діоксиду з NiCl_2 . Формування частини зразків проводили на постійному магнеті. Показано, що після карбонізації ксерогелю з суміші нанорозмірного SiO_2 і водного розчину КМЦ утворюється композит, в якому частинки Силіцію діоксиду покриті шаром піровуглецю. Додавання у вихідну дисперсію розчину NiCl_2 в етанолі привело (після висушування та карбонізації) до одержання композитів з частинками металевого ніклю розміром менше 100 нм. У зразку, структура якого формувалась у магнетному полі, утворився шар піровуглецю на структурних складових матриці. У іншого зразка, який формувався у звичайних умовах, крім тонкого шару піровуглецю, утворилися вуглецеві нанотрубки або волокна розміром у 20–60 нм з частинками металевого ніклю розміром у 80 нм на їхніх кінчиках. Всі зразки мають високу відкриту пористість (від 73,3% до 55,2%) і проявляють молекулярно-ситові властивості.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Synthesis and Applications of Nanocarbons* (Eds. J.-C. Arnault and D. Eder) (John Wiley & Sons, Ltd.: 2021); <https://doi.org/10.1002/9781119429418>
2. F. Haque and Md. Z. Rahman, *Compr. Mat. Proc.*, **7**: 48 (2024); <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96020-5.00275-2>
3. G. Speranza, *Nanomaterials*, **11**, No. 4: 967 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11040967>
4. I. K. Tetteh, I. Issahaku, and A. Y. Tetteh, *Carbon Trends*, **14**: 100328 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100328>
5. F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **42**, No. 31: 3604 (2003); <https://doi.org/10.1002/anie.200300593>
6. N. D. Shcherban and V. G. Ilyin, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **6**, No. 1: 97 (2015) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp06.01.097>
7. L. V. Dubrovina, V. M. Ogenko, O. V. Naboka, V. O. Dymarchuk, Ya. V. Zaulychnyy, and O. Yu. Khyzhun, *Inorg. Mat.*, **44**: 697 (2008); <https://doi.org/10.1134/S0020168508070054>
8. L. Dubrovina, O. Naboka, V. Ogenko, P. Gatenholm, and P. Enoksson, *J. Mater. Sci.*, **49**: 1144 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7793-8>
9. M. Orlyuk, Yu. Kurnikov, V. Drukarenko, and V. Yakuhno, *16th Intern. Conf. 'Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment'* (Nov. 15–18, 2022) (Kyiv: EAGE: 2022), vol. **2022**, p. 1; <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2022580187>
10. V. V. Shilov and V. V. Tsukruk, *Struktura Polimernykh Zhidkikh Kristallov* [Structure of Polymer Liquid Crystals] (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
11. Tsunehisa Kimura, *Polym. J.*, **35**, No. 11: 823 (2003); <https://doi.org/10.1295/polymj.35.823>
12. V. Goncharuk and L. Dubrovina, *Russ. J. Appl. Chem.*, **93**, No. 7: 1019 (2020); <https://doi.org/10.1134/S1070427220070113>

13. S. Vshivkov and E. Rusinova, *Polymer Rheology* (Eds. Jose Luis Rivera Armenta and Beatriz Adriana Salazar Cruz) (IntechOpen: 2018); <https://doi.org/10.5772/intechopen.72137>; *idem*, *Magnetorheology of Polymer Systems C*, **1**: 3 (2018); <https://www.intechopen.com/chapters/60958>
14. R. Iler, *Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* (New York: John Wiley: 1979).
15. A. T. Volochko, K. B. Podbolotov, and Ye. M. Dyatlova, *Ogneupornyye i Tugoplavkie Keramicheskie Materiali* [Refractory and Refractory Ceramic Materials] (Minsk, Belarus: Navuka: 2013) (in Russian).
16. T. Kyotani, *B. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, No. 9: 1322 (2006); <https://doi.org/10.1246/bcsj.79.1322>
17. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, and R. S. Ruoff, *Chem. Mater.*, **10**, No. 1: 260 (1998); doi:10.1021/cm970412f
18. V. V. Chesnokov and R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.*, **69**, No. 7: 675 (2000); <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n07ABEH000540>
19. S. Takenaka, S. Kobayashi, H. Ogihara, and K. Otsuka, *J. Catal.*, **217**, No. 1: 79 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00185-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00185-9)
20. F. A. Gavanini, M. Lopez-Damian, D. Rafieian, K. Svensson, and P. Enoksson, *Sensor Actuat. A-Phys.*, **172**, No. 1: 347 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.04.036>
21. J. Zhu, J. Jia, and F.-L. Kwong, *Carbon*, **50**, No. 7: 2504 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.073>
22. Yu. S. Lipatov, *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Napolneniya Polimerov* [Physico-Chemical Basis of Polymer Filling] (Moskva: Khimiya: 1991) (in Russian).
23. G. A. Petropavlovskii, *Gidrofilnyye Chastichnozameshchyonnyye Ehfiiry Tsellyulozy i Ikh Modifikatsiya Putyom Khimicheskogo Sshivaniya* [Hydrophilic Partially Substituted Cellulose Ethers and Their Modification by Chemical Crosslinking] (Leningrad: Nauka: 1988) (in Russian).
24. C. G. Lopez, S. E. Rogers, R. H. Colby, P. Graham, and J. T. Cabral, *J. Polym. Sci. B Pol. Phys.*, **53**, No. 7: 492 (2015); <https://doi.org/10.1002/polb.23657>
25. A. M. Koganovskii, N. A. Klimenko, T. M. Levchenko, and I. G. Roda, *Adsorbtsiya Organicheskikh Veshchestv iz Vody* [Adsorption of Organic Substances from Water] (Leningrad: Khimiya: 1990) (in Russian).

¹A. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

²V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 32/34, Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. XRD patterns of silica-carbon samples SiO₂/C (1), m/SiO₂/C/Ni (2), and SiO₂/C/Ni (3).

² Fig. 2. SEM image of silica-carbon nanocomposites SiO₂/C (a), m/SiO₂/C/Ni (b), and SiO₂/C/Ni (c, d).

³ TABLE. Properties of silica-carbon composites.

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Effect of Different Concentrations of Nanoparticles on the Optical Parameters of Biopolymer Blend

Shaimaa Mazhar Mahdi, Majeed Ali Habeeb, and Hoda Shaker Mushi

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

Solution casting is used to create the PVA–PEG–Ag nanocomposites of silver (Ag), polyethylene glycol (PEG), and polyvinyl alcohol (PVA) with varying weight ratios of Ag nanoparticles: 0, 2, 4, and 6 wt.%. The results show that the index of refraction, the extinction coefficient, real and imaginary parts of the dielectric constant, and the optical conductivity all increase with increasing of concentration of Ag nanoparticles. These results could be crucial for the use of PVA–PEG–Ag nanocomposites in a variety of photonics applications and optoelectronic devices.

Для створення нанокомпозитів ПВС–ПЕГ–Ag зі срібла (Ag), поліетиленгліколю (ПЕГ) та полівінілового спирту (ПВС) з різним ваговим співвідношенням наночастинок Ag: 0, 2, 4 та 6 мас.% було використано метод лиття з розчину. Результати показують, що показник заломлення, коефіцієнт екстинкції, дійсна й уявна частини діелектричної проникності та оптична провідність зростають зі збільшенням концентрації наночастинок Ag. Ці результати можуть мати вирішальне значення для використання нанокомпозитів ПВС–ПЕГ–Ag у різноманітних застосуваннях фотоніки й оптоелектронних пристроїв.

Key words: polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene glycol (PEG), silver (Ag), extinction coefficient, dielectric constant, optical conductivity.

Ключові слова: полівініловий спирт, поліетиленгліколь, срібло, коефіцієнт екстинкції, діелектрична проникність, оптична провідність.

(Received 18 February, 2024)

1. INTRODUCTION

A novel synthetic material with potential applications in the field of

nanoscience is called a nanocomposite. Along with these qualities, it demonstrated the outstanding benefits of optical, structural, electrical, biodegradable, and biocompatible properties [1, 2]. Because of their remarkable qualities such as low cost, ease of synthesis, stability, *etc.*, polymers are widely used in a variety of applications. Polymer-based composites have advantages of being inexpensive and having straightforward manufacturing procedures [3, 4]. Furthermore, flexible electronics that are lightweight might be produced primarily from polymer matrix composites, which would be advantageous given consumer demands [5, 6]. The usage of nanocomposite materials in scientific research has increased recently, with modifications in energy storage technologies and the advancement of physical qualities being crucial elements for real-world applications [7]. Now, nanocomposites (NCs) are being used in gas sensors, UV filters, optoelectronics, high-energy batteries, fuel cells, and microwave absorbers. Stretchable, lightweight, dielectric/conductive polymer materials are needed for many microelectronic devices [8, 9].

Better optical and thermal characteristics can result from the successful formation of electrical conduction networks in insulating polymers with the addition of a small number of nanofillers [10, 11]. When building network co-ordination polymers, polyvinyl alcohol (PVA) anions make good bridge ligands. Because of bioinertness, it has drawn more interest in the biomedical arena [12, 13]. Hydrophilic and non-toxic, polyethylene glycol (PEG) possesses remarkable attributes such as electron-acceptor nature, biocompatibility, chain flexibility, and a broad molecular weight range [14, 15]. PEG is frequently used to improve the flexibility and ductility of stiff polymers [16]. Ag has the highest SPR peak in the visible range, which increases its demand across a variety of sectors, including electronic fields, optical sensors, and cosmetics [17, 18]. Because of their unique chemical and physical properties, silver nanoparticles are being used more and more in commercial, industrial, health care, and medical applications [19, 20].

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Casting process was used to create films of PVA/PEG/Ag NCs with different Ag concentrations of 0, 2, 4, and 6 wt.%. PVA and PEG were dissolved in 40 ml of distilled water by using a magnetic stirrer for 45 min at temperature of 70°C to create a more uniform solution. Ag nanoparticles were added to the polymer blend. A Shimadzu UV-1800 dual-beam spectrophotometer was used to analyse optical properties of nanocomposite films at wavelengths ranging from 190 nm to 800 nm.

One may find coefficient of extinction (k) by Refs. [21, 22] as follows:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}; \quad (1)$$

λ is wavelength.

Refractive index (n) is defined by Refs. [23, 24] as follows:

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

R is reflection.

Real (ε_1) and imaginary (ε_2) components of the dielectric constant are provided by Refs. [25, 26]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (3)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (4)$$

Optical conductivity (σ) is defined by Refs. [27, 28] as follows:

$$\sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi}, \quad (5)$$

where c is the velocity of light.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.3. The Optical Characteristics for PVA/PEG/Ag NCs

Figure 1 depicts how extinction coefficient of PVA/PEG/Ag NCs fluctuates with wavelength. Extinction coefficient is less at low concentrations and increases with increasing Ag nanoparticle concentrations. This is because as the proportion of nanoparticles grows, so, does the absorption coefficient [29, 30]. This study demonstrates that Ag-nanoparticle atoms affect the structure of the host polymers [31, 32].

As the NCs' wavelengths change, Fig. 2 illustrates how the refractive index of PVA/PEG/Ag NCs varies. Figure demonstrates that, when the density of the nanocomposites rises, the concentration of 6 wt.% Ag nanoparticles also rises, as refractive index does with increasing weight percentages of Ag nanoparticles added to the PVA/PEG formulation [33, 34]. In the visible spectrum, high transmittance results in low refractive index values, whereas poor transmittance causes high values in the UV range [35, 36].

Figures 3 and 4 show the real and imaginary dielectric constants

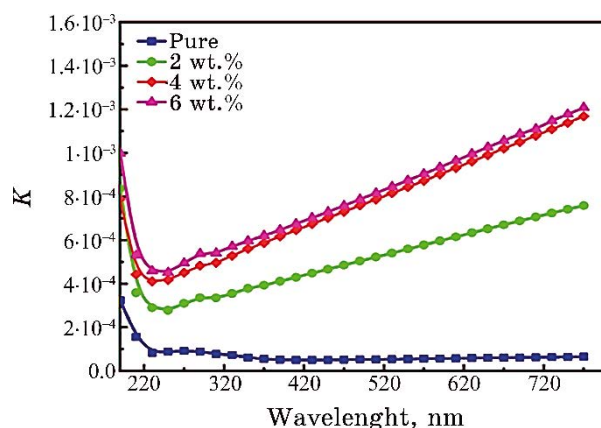


Fig. 1. Extinction-coefficient variation with wavelength for PVA/PEG/Ag NCs.

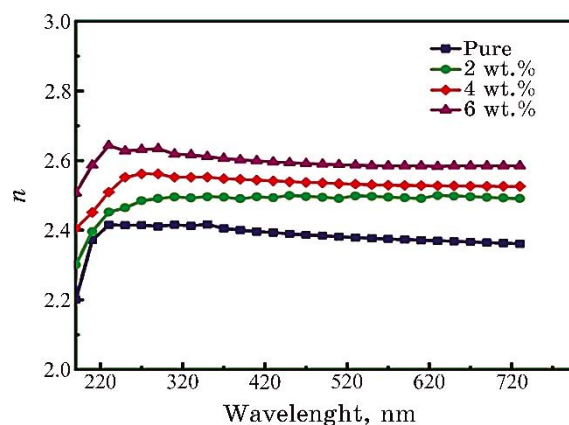


Fig. 2. Refractive index of PVA/PEG/Ag NCs varying with wavelength.

as both components for PVA/PEG/Ag NCs. Figure 3 illustrates how ε_1 varies in relation to wavelength. Because of the low k^2 value, ε_1 is heavily dependent on n^2 . Furthermore, the real dielectric constant rises as the Ag-nanoparticle concentration does. The wavelength-dependent fluctuation of ε_2 is seen in Fig. 4. As demonstrated, value of k fluctuates with absorption coefficient [37–40].

The relationship between wavelength and optical conductivity is depicted in Fig. 5. This figure demonstrates that, when the Ag content of the PVA/PEG mix rises (6 wt.%), the optical conductivity rises as well. Electrons may more easily transit from valence band to these lower levels and the conduction band thanks to this elevation in band gap, which is result of new-levels' forming. Conse-

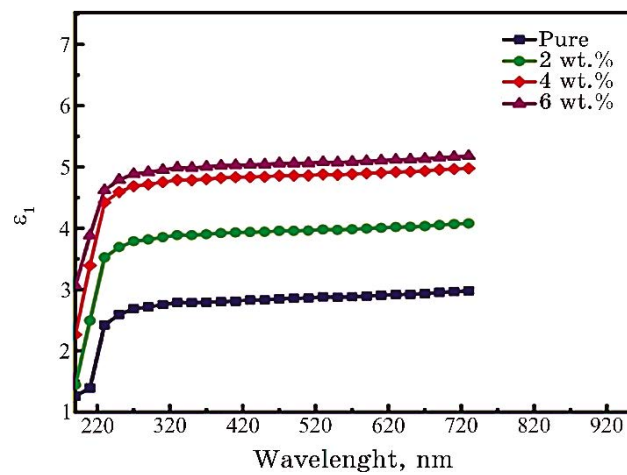


Fig. 3. The wavelength effects on the actual dielectric constant for PVA/PEG/Ag NCs.

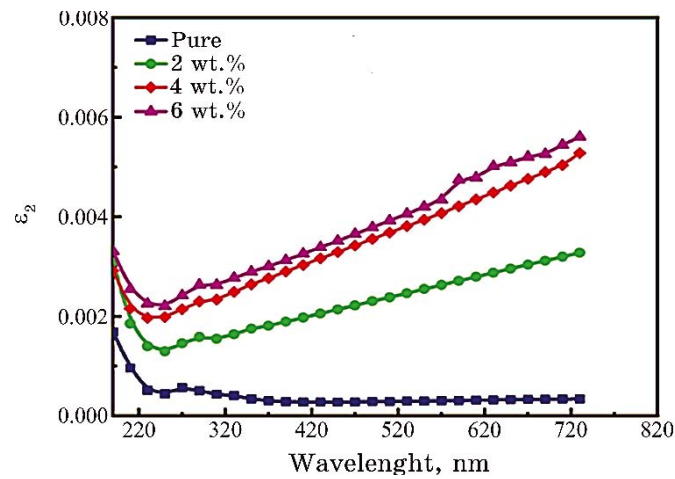


Fig. 4. Imaginary component of the dielectric constant changes with wavelength for PVA/PEG/Ag NCs.

quently, conductivity rises and band gap narrows [41, 43].

4. CONCLUSION

Solution-casting technique is used to make films of PVA/PEG/Ag NCs. The optical measurements showed that the refractive index, extinction coefficient, dielectric constant (both real and imaginary

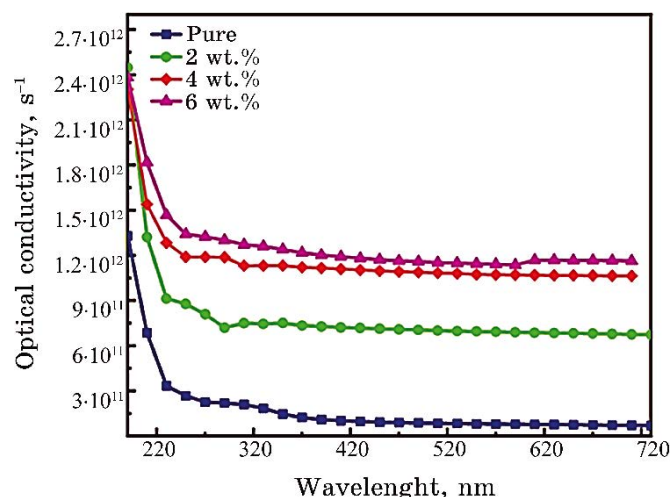


Fig. 5. Variance of optical conductivity of PVA/PEG/Ag NCs with wavelength.

ones), and optical conductivity all increase with increasing numbers of Ag nanoparticles until they reach a weight of 6% compared with pure; these results are much better than pure. Furthermore, the results used in this study showed that the PVA/PEG/Ag-NCs' films have superior optical properties compared to the pure mixture. These results indicate the possibility of using PVA/PEG/Ag NCs in photonic and optical applications.

REFERENCES

1. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Nan. Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010); https://chalcogen.ro/167_Tintu.pdf
2. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
3. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Mater.*, **5**, No. 1: 33 (2007); <https://doi.org/10.1080/15394450701405291>
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
7. S. Ganeshan, P. Ramasundari, A. Elangovan, G. Arivazhagan, and R. Vijayalakshmi, *Int. J. Sci. Res. Phys. Appl. Sci.*, **5**, No. 6: 5 (2017); <https://doi.org/10.26438/ijsrpas/v5i6.58>

8. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
10. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**, No. 12: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
12. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
14. Nawras Karim Al-Sharifi and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
15. M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); doi:10.30534/ijeter/2019/06792019
16. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
17. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham Algidsawi, Hind Ahmed, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
18. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
19. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
20. Alaa Abass Mohammed and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
21. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
22. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
24. Ahmed Hashim, Alaa J. Kadham Algidsawi, Hind Ahmed, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
25. Araa Hassan Hadi and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
26. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
27. C. Uma Devi, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, *Materials Letters*, **56**, No. 3: 167 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00434-2)
28. M. A. Habeeb and A. H. Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 9: 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>

29. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
30. R. S. Abdul Hamza and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
31. A. J. Kadham Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, M. A. Habeeb, and H. H. Abed, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 2: 353 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.353-360>
32. M. A. Habeeb and W. H. Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 4: 334 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04639-6>
33. H. Chandrakala, B. Ramaraj, and G. Madhu, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188>
34. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
35. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); [doi:10.3934/mat.2023015](https://doi.org/10.3934/mat.2023015)
36. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014).
37. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-40)
38. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021); <https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
39. Nhiem Tran, Aparna Mir, Dhriti Mallik, Arvind Sinha, Suprabha Nayar, and Thomas J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010); [doi:10.2147/ijn.s9220](https://doi.org/10.2147/ijn.s9220)
40. Z. S. Jaber, M. A. Habeeb, and W. H. Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-25)
41. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); [doi:10.11591/ijeel.v6i1.511](https://doi.org/10.11591/ijeel.v6i1.511)
42. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-2-15)
43. J. Selvi, S. S. Mahalakshmi, and V. Parthasarathy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **27**: 1918 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0662-1>

PACSnumbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Effect of Ag Nanoparticles on the Dielectric Properties of PVA–PEG Polymer Blend

Majeed Ali Habeeb and Shaimaa Mazhar Mahdi

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

Using casting technology, nanocomposites are created from a mixture of polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene glycol (PEG) doped with silver (Ag) nanoparticles (NPs) in their different amounts: 0, 2, 4, and 6 wt.%. At frequencies ranging from 100 Hz to 5 MHz, the A.C. electrical properties of PVA–PEG–Ag nanocomposites are studied. Experimental results indicate that an increase in proportion of Ag NPs led to an increase in A.C. electrical properties of the PVA–PEG mixture, including dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity. Moreover, when frequency increases from 100 Hz to 5 MHz, A.C. electrical conductivity increases, while the dielectric constant and dielectric loss decrease. The improved dielectric properties of PVA–PEG–Ag nanocomposites make them suitable for a range of electricity and energy storage applications. The study provides a new understanding of materials' design for electrical and electronic applications.

За допомогою технології лиття нанокомпозити створюються із суміші полівінілового спирту (ПВС), поліетиленгліколю (ПЕГ), легованих наночастинками срібла (Ag) у різних кількостях: 0, 2, 4 та 6 мас.%. На частотах від 100 Гц до 5 МГц досліджували електричні властивості змінного струму у нанокомпозитах ПВС–ПЕГ–Ag. Експериментальні результати показують, що збільшення частки наночастинок срібла приводить до поліпшення електричних властивостей змінного струму у суміші ПВС–ПЕГ, включаючи діелектричну проникність, діелектричні втрати й електропровідність змінного струму. Більше того, коли частота збільшується від 100 Гц до 5 МГц, електропровідність змінного струму збільшується, тоді як діелектрична проникність і діелектричні втрати зменшуються. Поліпшені діелектричні властивості нанокомпозитів ПВС–ПЕГ–Ag роблять їх придатними для широкого спектру застосувань електрики та накопичення електроенергії. Дослідження забезпечує нове розуміння розробки матеріалів для електричних і електронних застосувань.

Key words: polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene glycol (PEG), silver (Ag) nanoparticles, PVA-PEG-Ag nanocomposites.

Ключові слова: полівініловий спирт (ПВС), поліетиленгліколь (ПЕГ), наночастинки срібла (Ag), нанокompозити ПВС-ПЕГ-Ag.

(Received 16 February, 2024)

1. INTRODUCTION

Recently, there has been a significant and pressing need for the synthesis of new materials with high dielectric constant and low dielectric loss for embedded microelectronic applications. Polymer composites are active materials that offer a perfect way to integrate electrical or dielectric qualities for microelectronic applications. Furthermore, there are several low-cost dielectric applications, for which they may be employed. There are several low-cost materials available; thus, great efforts are being made to locate ones that work [1, 2]. The primary reason for the extensive research on polymer nanocomposites is not their vast range of uses, but rather their physical characteristics. These studies have shown that incorporating a small percentage of the nanoparticles into the polymer matrix results in properties that are noteworthy for a variety of applications, including microwave absorbers, charge storage capacitor systems, and electrostatic dissipation [3, 4]. Due to their interesting physical and chemical properties, polymers have received a lot of attention recently. The electrical and microelectronics sectors, as well as the insulation industry, widely use polymers. There are several uses for distinct polymer films in biology, technology, and medicine, including pure and doped versions with various additives [5, 6].

Many studies have focused on PVA (doped and unsaturated) polymer films because of their inexpensive cost and outstanding durability in industry [7]. It is utilized in a variety of applications, including polymerization aids that break down polyvinyl acetate to make adhesives, paper coatings, paper adhesives, thickeners, chemical-resistant protective gloves, eye therapy, polymerization in coated nanobeads, and culinary items [8–12]. In addition to being extremely water-soluble and nontoxic, polyethylene glycol (PEG) is also very soluble in most organic solvents. Furthermore, the majority of these properties can be shared by the blended product when PEG is combined with other polymeric materials [13–16]. The resultant nanocomposite-materials' chemical and physical properties change, when metal-oxide nanoparticles are added to polymers. Obviously, these properties depend on the type of nanoparticles used

and how they are prepared [17, 18].

The aim of this work is to prepare PVA-PEG films blended with nanocomposites impregnated with Ag nanoparticles and examine their A.C. electrical properties.

2. MATERIALS AND METHODS

Movies were made using a casting method to create PVA-PEG-Ag nanocomposites (NCs). The PVA-PEG formulation was created by dissolving 1 g of polymers in 30 mL of distilled water at various concentrations. Ag nanoparticles (NPs) were added at weight ratios of 0, 2, 4, and 6% to the polymer mixture. Using an LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER), A.C. electrical properties of the PVA-PEG-Ag NCs were measured in the frequency range from 100 Hz to 5106 kHz.

Following equation can be used to compute dielectric constant (ϵ') [19, 20]:

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

where, as the vacuum capacitor (C_0) is denoted, by the symbol C_p , the capacitance is denoted.

The dielectric loss (ϵ'') was computed using the equation [21, 22]

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

where D is the dispersion factor.

To compute electrical conductivity, the equation is used as follows [23, 24]:

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

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows the frequency-dependent changes in the dielectric constant of PVA-PEG-Ag nanocomposites. It was noted that dielectric constant values are high only at lower frequencies that may indicate the presence of interfacial polarization [25, 26] only at low frequencies; if interfacial polarization occurs at higher frequencies, it becomes less pronounced. Higher frequencies may cause the materials' polar molecular rotational motion to be too slow to achieve equilibrium with the use of an applied electric field [27, 28].

Figure 2 shows the increase in dielectric constant with increasing concentration of Ag NPs. Until the concentration reaches 6% of Ag

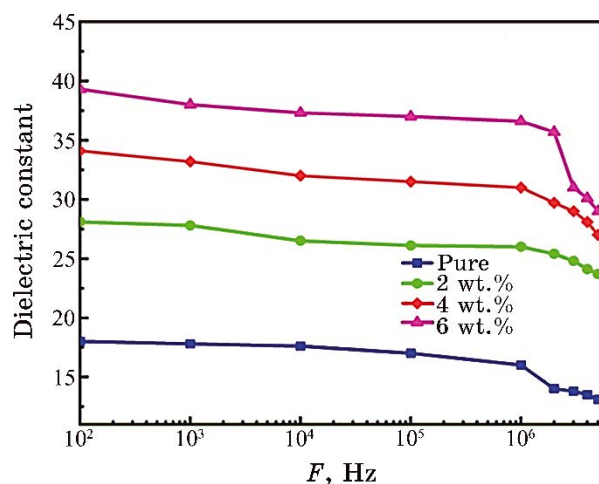


Fig. 1. The dielectric constant of PVA-PEG-Ag NCs changing with frequency.

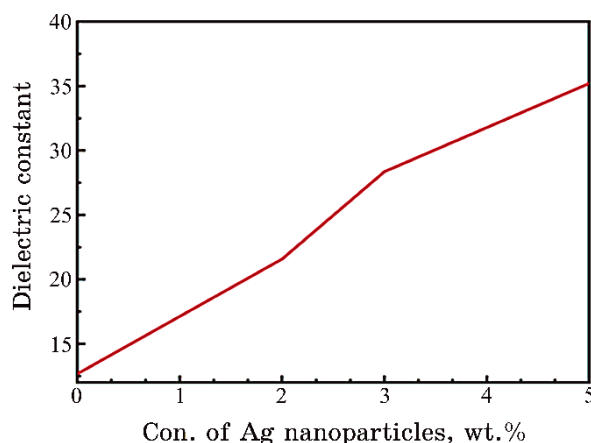


Fig. 2. Variation in the dielectric constant for PVA-PEG-Ag NCs with Ag NPs' concentration.

NPs, this activity can be explained by interfacial polarization, a phenomenon that occurs, when two surfaces within PVA-PEG-Ag NCs are separated by an oscillating electric field, leads to an increase in charge carriers [29–32].

Figure 3 shows the increase in frequency leading to a decrease in dielectric loss. This is due to the reduced effect of space charge polarization. The number of charge carriers accumulated at the electrode-sample interface of PVA-PEG-Ag NCs increases due to the additional charges generated by polarization and low-frequency die-

lectric-loss values [33–35]. These may be a result of the Maxwell–Wagner effect, which occurs with charge-carrier migration at the interface, or polar radicals with a dipole moment and mobile ionic contaminants [36, 37].

Figure 4 shows low concentrations of Ag NPs leading to a decrease in dielectric-loss values. When concentrations of Ag NPs rise until they reach 6% by weight, dielectric loss increases, as network of nanostructures of nanocomposite continues to grow within the

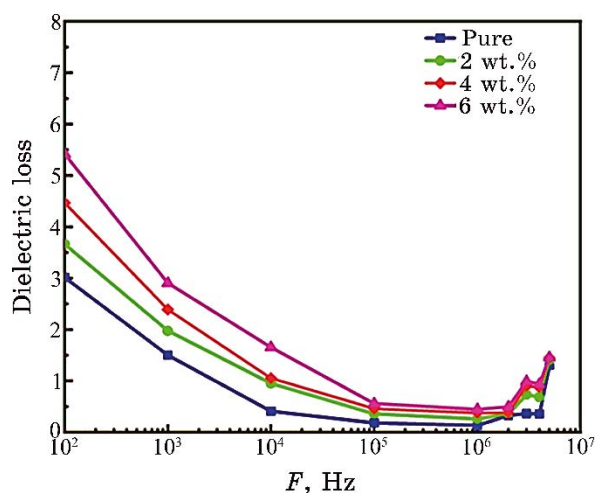


Fig. 3. Dielectric loss in PVA–PEG–Ag nanocomposites varying with frequency.

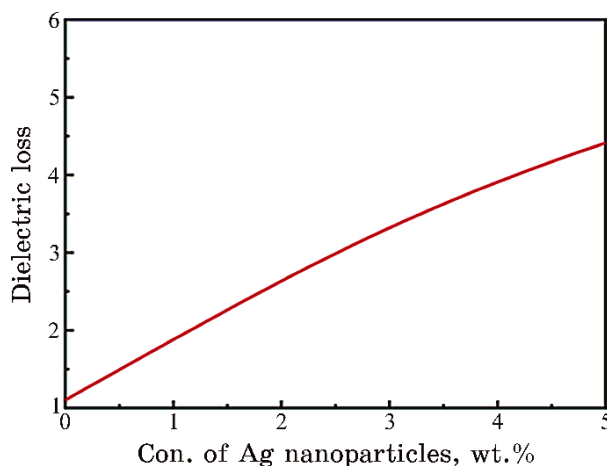


Fig. 4. Dielectric-loss variation with Ag-NPs' concentration for PVA–PEG–Ag nanocomposites.

mixture of PVA-PEG [38, 39].

Figure 5 shows variation of A.C. electrical conductivity of PVA-PEG-Ag with frequency. At high frequencies, the electrical conductivity increases. This is due to the mobility mechanism, which moves the charge carriers, and polarization of the space charge,

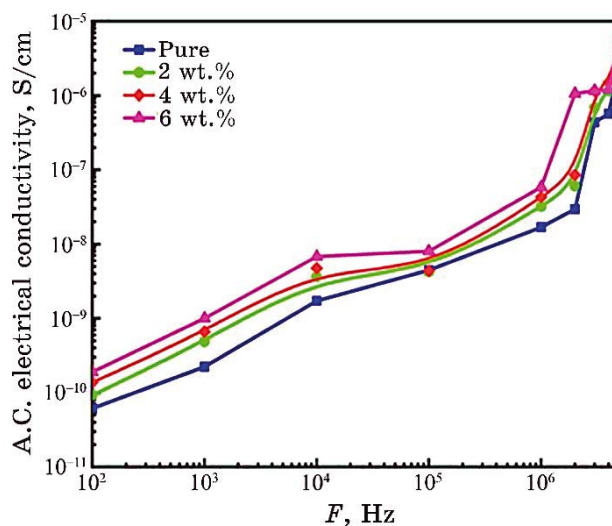


Fig. 5. A.C. electrical conductivity of PVA-PEG-Ag NCs with frequency increasing.

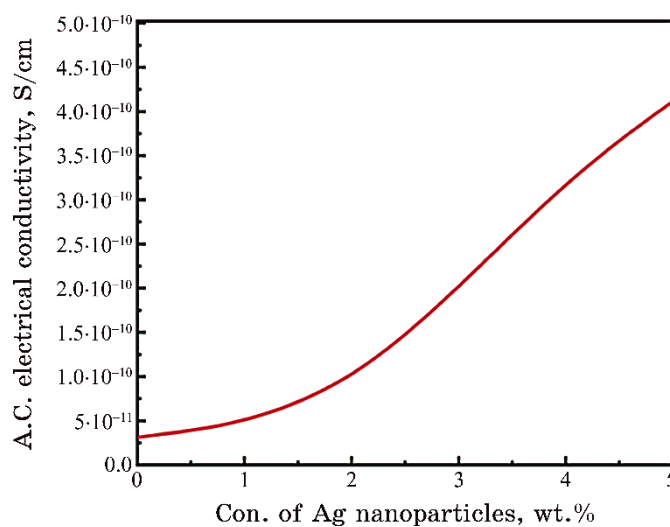


Fig. 6. Changes in A.C. electrical conductivity for PVA-PEG-Ag NCs with Ag NPs.

TABLE. The values of dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity at 100 Hz.

Concentration of Ag, wt. %	Dielectric constant	Dielectric loss	A.C. electrical conductivity, S/cm
0	18	3.01	$6.1248 \cdot 10^{-11}$
2	28.1	3.66	$9.2317 \cdot 10^{-11}$
4	34.1	4.46	$1.3712 \cdot 10^{-10}$
6	39.3	5.41	$1.8975 \cdot 10^{-10}$

which occurs at low frequencies; these are reasons behind the significant increase in electrical conductivity with the frequency shown in this figure [40, 41]. Electron polarization and charge carriers lead to a slight improvement in electrical conductivity at high frequencies [42].

In Figure 6, the change in A.C. electrical conductivity of PVA-PEG-Ag nanocomposites with concentration of Ag nanoparticles. As shown in this figure, with increasing of Ag concentration, the electrical conductivity increases. Until the Ag-nanoparticles' concentration reaches 6 percent, density of charge carriers in PVA-PEG polymer matrix increases that enhances electrical conductivity [43].

Table displays the results for ϵ' , ϵ'' , and A.C. conductivity.

4. CONCLUSIONS

Using the casting method, PVA-PEG-Ag films were prepared to determine A.C. electrical properties. The results showed that, when the concentration of nanoparticles is increased, both the dielectric constant and dielectric loss of PVA-PEG-Ag NCs are increased, while, with the increase of frequency, both the dielectric constant and dielectric loss are decreased. The A.C. electrical conductivity of PVA-PEG-Ag NCs increased with increasing of frequency and Ag-nanoparticles' concentration. A wide range of electrical applications can take advantage of these qualities in films.

REFERENCES

1. B. R. Choi, S. J. Park, and S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**: 352 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.07.009>
2. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
3. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Mater.*, **5**, No. 1: 33 (2007); <https://doi.org/10.1080/15394450701405291>

4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
7. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Nan. Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010).
8. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
10. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**, No. 12: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
12. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
14. Nawras Karim Al-Sharifi and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
15. M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); doi:10.30534/ijeter/2019/06792019
16. D. A. Sabur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 5: 457 (2023); doi:10.1007/s11082-023-04726-8
17. A. Hashim, A. J. Kadham Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
18. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
19. M. A. Habeeb, W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
20. Alaa Abass Mohammed and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
21. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
22. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
24. A. Hashim, A. J. Kadham Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
25. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**

- No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
26. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
 27. 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>
 28. 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>
 29. 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>
 30. A. J. Kadham Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, M. A. Habeeb, and H. H. Abed, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 2: 353 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.353-360>
 31. 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>
 32. H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, and Siddaramaiah, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188>
 33. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
 34. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/mat.2023015
 35. 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>
 36. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15
 37. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021); <https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
 38. Nhiem Tran, Aparna Mir, Dhriti Mallik, Arvind Sinha, Suprabha Nayar, and Thomas J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010); <https://doi.org/10.2147/IJN.S9220>
 39. 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
 40. 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
 41. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
 42. M. E. Grigore, E. R. Biscu, A. M. Holban, M. C. Gestal, and A. M. Grumezescu, *Pharmaceuticals*, **9**, No. 4: 75 (2016).
 43. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40

PACSnumbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Fabrication and Enhanced Dielectric Properties of PVA/NiO/Ti Nanostructures for Nanoelectronic Fields

Ahmed Hashim¹, Hamed Ibrahim², Batool Mohammed¹,
Eman Hammoud Abdullah¹, and Aseel Hadi³

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

²*Al-Zahraa University for Women,
Baghdad Road (opposite pole 70),
Kerbala, Iraq*

³*College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

This work aims to investigate the synthesis of PVA–NiO–Ti nanostructures and exploring their dielectric properties to use in various nanoelectronics applications. The dielectric properties of PVA–NiO–Ti nanostructures are examined in the range of frequency between 100 Hz and 2 MHz. The experimental results demonstrate that the dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity of PVA are improved with increasing NiO–Ti-nanoparticles' ratio. The dielectric constant and dielectric loss of PVA–NiO–Ti nanostructures are reducing, while the electrical conductivity is rising with increasing frequency. The attained results of dielectric properties for PVA–NiO–Ti nanostructures indicate that these nanocomposites are useful for various nanoelectronics applications.

Метою цієї роботи є дослідження синтези наноструктур ПВС–NiO–Ti та вивчення їхніх діелектричних властивостей для використання в різних застосуваннях наноелектроніки. Діелектричні властивості наноструктур ПВС–NiO–Ti досліджувалися в діапазоні частот від 100 Гц до 2 МГц. Експериментальні результати показали, що діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність ПВС поліпшувалися зі збільшенням співвідношення наночастинок NiO–Ti. Діелектрична проникність і діелектричні втрати наноструктур ПВС–NiO–Ti зменшувалися, тоді як електропровідність зростала зі збільшенням частоти. Одержані результати дослідження діелектричних властивостей наноструктур ПВС–NiO–Ti вказують на те, що ці нанокompозити корисні для різних застосувань у наноелектроніці.

Key words: nanocomposites, PVA–NiO–Ti, dielectric properties, conductivity.

Ключові слова: нанокомпозити, ПВС–NiO–Ti, діелектричні властивості, провідність.

(Received 28 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Hybrid (organic–inorganic) nanocomposites have recently attracted more attention for their outstanding physical and chemical properties. Hybrid nanocomposite films are used in various technological and industrial fields, including supercapacitors, optical lenses, light-emitting diodes (LED), photodetectors, solar cells, multisensors, and UV shielding [1–4]. Polymer-matrix nanocomposites, which exhibit distinct physicochemical characteristics by incorporating inorganic fillers into polymer networks, have received much attention due to their various industrial applications in drug delivery, water treatment, food industry, aeronautical and aerospace structures [5]. Metal nanoparticles (NPs) combined with polymers are greatly attractive because of the various applications offered by these materials. More development of the nanocomposites properties can be enhanced by loading nanofiller materials with aspect ratio [6]. Polyvinyl alcohol (PVA) has significant potential for groundbreaking innovations. It is a non-toxic, water-soluble, and biocompatible synthetic polymer and is mostly utilized in the pharmaceutical, packaging, and biomedical industries with various purposes. The chemical structure of PVA is simple and consists of the main structure of carbons with hydroxyl groups. Because of intra- and intermolecular hydrogen interactions, PVA samples dissolve at high temperatures (of about 80°C) and require constant stirring. Additionally, it has great film-forming properties, high chemical resistance, and a PVA surface layer that prevents nanocomposites from clumping together, which causes them to become stable and monodispersed [7]. The nanocomposites of inorganic-doped polymers or inorganic–inorganic included numerous applications in various fields involved thermal energy storage [8–16], antibacterial [17–25], optical fields [26–35], *etc.*

The present study investigates the fabrication of PVA–NiO–Ti nanostructures to utilize in various nanoelectronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The samples of pure PVA and PVA–NiO–Ti nanostructures were synthesized with various contents of PVA and NiO–Ti NPs *via* cast-

ing method. The PVA of 1 gm was dissolved in 30 ml of distilled water to produce of PVA film. The NiO–Ti NPs were added to the PVA solution by contents of 1, 2 and 3 wt.% with concentration 50% NiO:50% Ti. The dielectric properties of PVA–NiO–Ti nanostructures were investigated at the frequency from 100 Hz to 2 MHz using LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The dielectric constant, ϵ' , is defined by Ref. [36] as follows:

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

where C_p is the matter capacitance and C_0 is the vacuum capacitor.

The dielectric loss, ϵ'' , is determined by Ref. [37] as

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

where D is represented dispersion factor.

The A.C. conductivity is given by Ref. [38] as

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

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 confirm the variations of ϵ' and ϵ'' for PVA–NiO–Ti nanostructures with frequency, respectively. From these figures, the ϵ' includes elevated values at low frequency. The ϵ' value of dielectric constant at low frequency might be related to the electrode effect and interfacial effect of the film. The elevated value of ϵ'' for PVA–NiO–Ti nanostructures at low frequency is due to the charges' mobility. The ϵ' and ϵ'' are rising with increasing NiO–Ti nanoparticles' content; this result can be related to the rise in conductivity because of the rising density of charge carriers in polymer medium [39–55].

Figure 3 illustrates the A.C. electrical conductivity behaviour with frequency for PVA–NiO–Ti nanostructures. With decreasing frequency, the more charge is accumulated at the electrode and electrode interface that leads to reducing in the number of mobile ions and, eventually, to a drop in the conductivity at low frequencies. At high frequency, the conductivity increases with the frequency as related to the mobility of charge carriers and the hopping of ions from the infinite cluster. As a result, the ion exchange process occurs effectively in the high-frequency region. The A.C. electrical conductivity of PVA is increasing with an increase in the NiO–Ti-NPs' content; this performance is due to the improvement

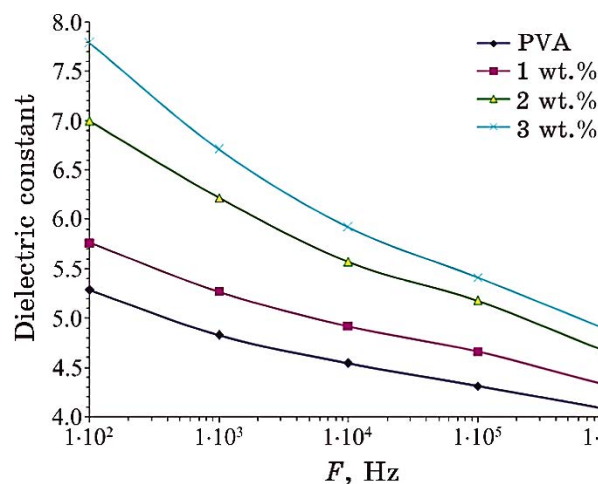


Fig. 1. Variation of ϵ' for PVA–NiO–Ti nanostructures with frequency F .

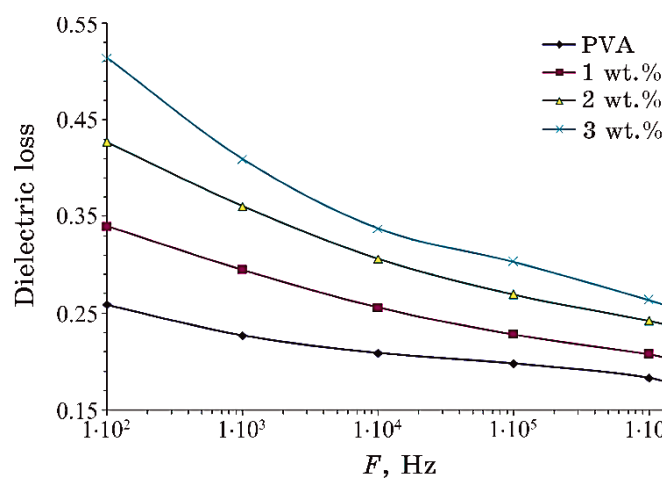


Fig. 2. Behaviour of ϵ'' for PVA–NiO–Ti nanostructures with frequency F .

of the mobility of charge ions and the larger number of charge carriers in polymer medium [56–67].

4. CONCLUSIONS

Fabrication of PVA and PVA NiO–Ti-doped nanostructures' films are investigated in this work. The dielectric properties of PVA–NiO–Ti nanostructures were studied to utilize in various nanoelectronics fields. The results demonstrate that the dielectric constant,

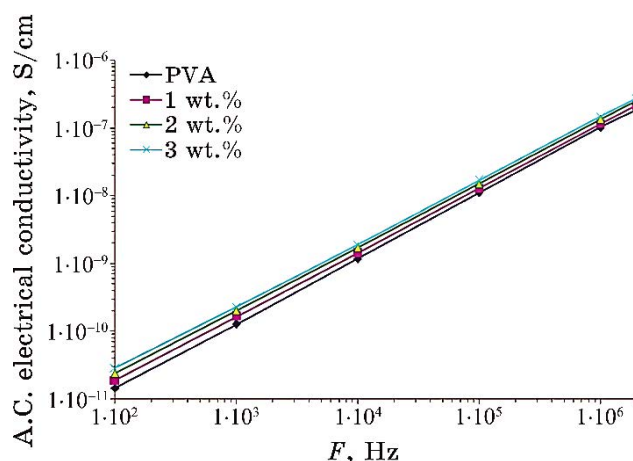


Fig. 3. Performance of A.C. electrical conductivity with frequency F for PVA–NiO–Ti nanostructures.

dielectric loss, and electrical conductivity of PVA are increased with increasing NiO–Ti-NPs' content. The dielectric constant is enhanced by 32.1% at 100 Hz, when the NiO–Ti-NPs' content of 3% is reached. The dielectric constant and dielectric loss of PVA–NiO–Ti nanostructures are decreased, while the electrical conductivity is rising with increasing frequency. The obtained results for dielectric properties of PVA–NiO–Ti nanostructures show that these nanocomposites are functional materials for deferent nanoelectronics fields.

REFERENCES

1. Ihsan A. Aljarrah, Areen A. Bani-Salameh, Ahmad A. Ahmad, Qais M. Al-Bataineh, Ahmad M. Alsaad, M.-Ali H. Al-Akhras, and Ahmad Telfah, *Polymer Bulletin*, **80**: 7533 (2022); <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04409-6>
2. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 153 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.153>
3. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 535 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.535>
4. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 163 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.163>
5. Meng Du, Xing-Zhong Cao, Rui Xia, Zhong-Po Zhou, Shuo-Xue Jin, and Bao-Yi Wang, *Chin. Phys. B*, **27**, No. 2: 027805 (2018); doi:10.1088/1674-1056/27/2/027805
6. F. H. Abd El-kader, N. A. Hakeem, R. S. Hafez, and A. M. Ismail, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **28**: 1037 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0763-x>

7. Muhammad Saad, Hajira Tahir, Seher Mustafa, Osama A. Attala, Waleed A. El-Saoud, Kamal A. Attia, Wessam M. Filfilan, and Jahan Zeb, *Nanomaterials*, **13**, Iss. 11: 1747 (2023); <https://doi.org/10.3390/nano13111747>
8. A. S. Shareef, F. Lafta Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
9. Aseel Hadi, Ahmed Hashim Ah-yasari, and Dalal Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); <https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323>
10. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
11. Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, Ammar Ali Abd, and Ahmed 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)
12. Maithem Hussein Rasheed, Ahmed Hashim, and Farhan Lafta Rashid, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 347 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.347>
13. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 173 (2023); <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-21>
14. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 177 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-1-22](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-22)
15. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, M. H. Abbas, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 181 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-1-23](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-23)
16. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, M. H. Abbas, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 185 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-1-24](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-24)
17. Ahmed Hashim, Ibrahim R. Agool, and Kadhim J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
18. Angham Hazim, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
19. Angham Hazim, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
20. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
21. W. O. Obaid and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>
22. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 199 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.199>
23. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 451 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.451>
24. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 815 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.815>
25. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 821 (2022);

- <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.821>
26. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
27. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
28. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
29. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
30. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 9 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
31. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
32. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
33. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
34. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
35. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
36. Abdelghaffar Amoka Abdelmalik, Abdulrahman Sadiq, and Umar Sadiq, *Jornal of Physical Science*, **31**, No. 1: 1 (2020); <https://doi.org/10.21315/jps2020.31.1.1>
37. R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan, and C. M. Padma, *Journal of Engineering Research and Applications*, **4**, Iss. 5: 01 (2014); https://www.researchgate.net/publication/262483892_Investigation_on_CuO_Dispersed_PVA_Polymer_Films_M_Meena
38. A. Y. Yassin, A. Raouf Mohamed, A. M. Abdelghany, and E. M. Abdelrazek, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 15931 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9679-7>
39. Mahalesh Devendrappa, Sharanabasamma M. Ambalagi, Sannakki Nagaraja, and Basavaraja Sannakki, *AIP Conference Proceedings*, **1989**: 020010 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5047686>
40. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
41. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040039 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120116>
42. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040031 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120171>
43. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 553 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.553>
44. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 545 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.545>
45. Huda Abdul Jalil Hussien and Ahmed Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>

46. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Farhan Lafta Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
47. Arshad Fadhil Kadhim and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
48. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
49. Bahaa Hussien, Alaa J. Kadham Algidsawi, and Ahmed Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011); <https://www.ajbasweb.com/old/ajbas/2011/July-2011/933-936.pdf>
50. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1879**: 032109 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032109
51. Ahmed Hashim and Qassim Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 873 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873>
52. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 883 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883>
53. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 505 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.505>
54. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 527 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.527>
55. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
56. Zinah Sattar Hamad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
57. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>
58. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
59. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
60. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
61. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
62. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
63. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
64. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 032110 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
65. Dalal Hassan and Ahmed Hashim Ah-yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
66. Dalal Hassan and Ahmed Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
67. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>

PACSnumbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Improvement of Dielectric Properties of PVA/MnO₂–SnO₂ Nanostructures for Nanodielectric Applications

Majeed Ali Habeeb, Ali Hussein Abdel-Amir, and Dhay Ali Sabur

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

This study investigates the dielectric properties of polyvinyl alcohol (PVA) with manganese dioxide (MnO₂) and tin dioxide (SnO₂) nanoparticles. The objective is to utilize these properties in electronic and electric nanodevices. An investigation is conducted to analyse the impact of varying concentrations of MnO₂/SnO₂ nanoparticles on the dielectric properties and A.C. electrical conductivity of the composites. The findings indicate that, as the frequency increases, the dielectric constant and dielectric loss decrease. However, with a higher concentration of MnO₂/SnO₂ nanoparticles, both the dielectric constant and dielectric loss increase. On the other hand, the A.C. electrical conductivity shows an increase as the frequency and concentration of MnO₂/SnO₂ nanoparticles increase. The PVA/MnO₂/SnO₂ nanocomposites exhibit exceptional dielectric properties, making them highly versatile for a wide range of applications in the electronics and energy-storage industries. This study offers fresh perspectives on the development of materials for electrical and electronics applications.

Це дослідження стосується діелектричних властивостей полівінілового спирту (ПВС) із наночастинками діоксиду Мангану (MnO₂) та діоксиду Стануму (SnO₂). Метою є використання цих властивостей в електронних та електричних нанопристроях. Було проведено дослідження для аналізу впливу різних концентрацій наночастинок MnO₂/SnO₂ на діелектричні властивості та змінну електропровідність композитів. Результати дослідження показують, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність і діелектричні втрати зменшуються. Однак з підвищенням концентрації наночастинок MnO₂/SnO₂ як діелектрична проникність, так і діелектричні втрати збільшуються. З іншого боку, змінна електропровідність зростає зі збільшенням частоти та концентрації наночастинок MnO₂/SnO₂. Нанокompозити ПВС/MnO₂/SnO₂ демонструють виняткові діелектричні властивості, що робить їх дуже універсальними для широкого спектру застосувань в електроніці та накопиченні енер-

гії. Це дослідження пропонує нові перспективи розробки матеріалів для електричних і електронних застосувань.

Key words: PVA, MnO_2 and SnO_2 nanoparticles, nanocomposites, A.C. electrical properties.

Ключові слова: ПВС, наночастинки MnO_2 та SnO_2 , нанокompозити, електричні властивості на змінному струмі.

(Received 6 January, 2024)

1. INTRODUCTION

Since polymers operate as carriers of charges by causing charge mobility along their chains *via* the π -electrons, they are regarded as organic materials with conjugating chains, which exhibit strong electric conduction [1, 2]. The properties of polymers are comparable to those of inorganic matter, but they also have a number of advantages (and disadvantages), including excellent flexibility, resistance to corrosion, process ability, low cost, and lightweight nature. Important properties like high mechanical properties and thermal stability are also present in inorganic materials [3, 4]. As a result, the polymer/inorganic system has several uses in many industries [5]. Nanocomposite materials show significant promise in several applications such as sensors, radiation shielding, antimicrobial agents, thermal energy storage and release, piezoelectric devices, solar cells, diodes, and other industries, which prioritize to lightweight and cost-effectiveness [6, 7]. Polymer-matrix nanocomposites (NCs) are increasingly being used in materials owing to their many advantages, such as their low weight, ease of production, affordability, superior resistance to fatigue, and exceptional ability to withstand corrosion [8, 9]. The incorporation of nanoparticles into a polymer matrix leads to significant modifications in the electrical, structural, thermal, and optical characteristics of the matrix [10]. Both organic and inorganic nanocomposites have great promise for applications in gas sensors, photovoltaic cells, photodiodes, light-emitting diodes, smart microelectronics, *etc.* [11, 12]. Because of their remarkable chemical and physical properties that set them apart from the bulk, metal-oxide nanoparticles have attracted a great deal of attention in solar cell applications, optoelectronics, sensing, catalysis, and other fields. Semi-crystalline polyvinyl alcohol (PVA) has poor electrical conductivity [13, 14].

PVA crystal–amorphous interfacial phenomena give rise to certain physical properties. By adding the appropriate doping material, its electrical properties may be precisely altered [15]. MnO_2 is re-

garded as one of the greatest catalysts because of its affordability, low toxicity, and friendliness with the environment. Manganese oxide is a transition-metal oxide that occurs in a variety of forms. Because of its special qualities, MnO₂ is one of the most appealing oxides. Manganese dioxide (MnO₂) is a semiconductor with a narrow band gap and a high optical constant that has catalytic and ferroelectric qualities [16, 17]. In the field of scientific study, tin oxide (SnO₂) is now a topic that is receiving a lot of attention. Because of its well-established features as an *n*-type semiconductor with a large band gap of 3.6–3.8 eV, this is the reason why it is so appealing [18, 19]. It has a significant potential for a variety of applications, including the use of transparent conducting electrodes in solar cells, the use of gas-sensing material in gas-sensor devices, and the use of transparent conducting electrodes in photochemical and photoconductive devices for liquid-crystal displays and gas dischastification [20].

2. EXPERIMENTAL PART

Nanocomposite films containing polyvinyl alcohol (PVA) and nanoparticles of manganese dioxide (MnO₂) and tin dioxide (SnO₂) were fabricated using the casting method. In order to conduct the experiment, 40 millilitres of distilled water were used to dissolve pure polyvinyl alcohol (PVA). Next, various weight percentages of 0, 2, 4, and 6 wt.% of tin dioxide (SnO₂) and manganese dioxide (MnO₂) nanoparticles were added to the polymer. This dissolving procedure was place at 70°C for 40 minutes with constant stirring of the solution using a magnetic stirrer. Achieving more homogeneity in the solution was the aim of this process. Following 3 days of air-drying at room temperature, polymer nanocomposites were successfully formed. The PVA/MnO₂/SnO₂ nanocomposites were taken out of the Petri dish and used as measurement samples. With an LCR meter of the HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER type, the dielectric characteristics of nanocomposites were evaluated between 100 Hz and 5 MHz.

The dielectric constant (ϵ') is computed using the following formula [21, 22]:

$$\epsilon' = C_p / C_0 . \quad (1)$$

The sign C_0 is usually used to denote a vacuum capacitor, whereas the term C_p is generally used to describe capacitance. It is possible to express the dielectric loss (ϵ'') [23, 24] as follows:

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

The variable ‘displacement’ (D) is utilized in this context.

The calculation for the alternating current (A.C.) electrical conductivity is as follows [25, 26]:

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

where ω denotes the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Figures 1 and 2, the complex permittivity of the PVA/MnO₂/SnO₂ nanocomposite films changes in a way that is frequency dependent, with regard to both the real component (ϵ') and the imaginary part (ϵ''). The statistical findings show that at lower frequencies, both ϵ' and ϵ'' have substantial values. With increasing

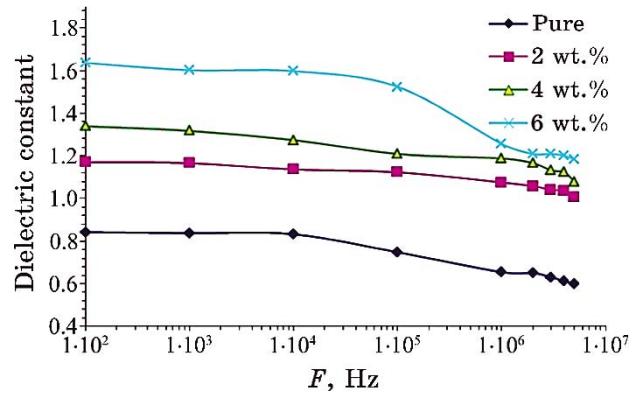


Fig. 1. Variation of ϵ' for PVA/MnO₂/SnO₂ films with frequency.

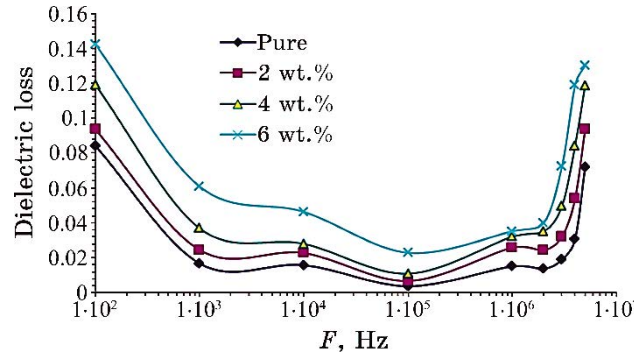


Fig. 2. Variation of ϵ'' for PVA/MnO₂/SnO₂ films with frequency.

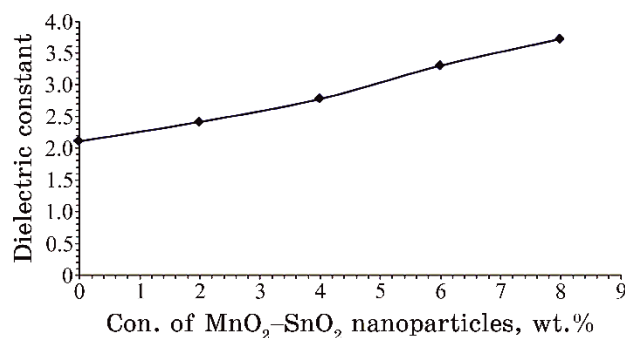


Fig. 3. Relation between dielectric constant and MnO₂/SnO₂-NPs' content for PVA/MnO₂/SnO₂ films.

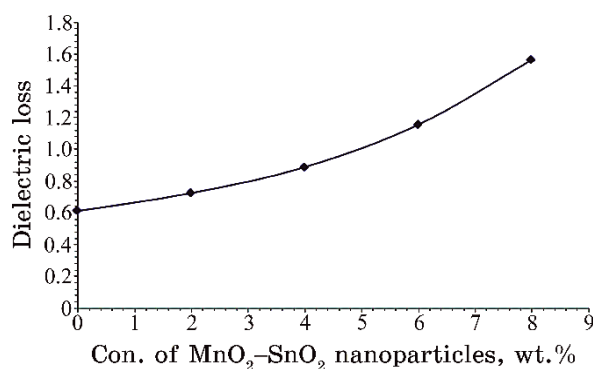


Fig. 4. Variation of ϵ'' with MnO₂/SnO₂-NPs' content for PVA/MnO₂/SnO₂ films.

frequency, the values of ϵ' and ϵ'' for PVA/MnO₂/SnO₂ NCs are noticeably reduced. This phenomenon is more accurately described as interfacial polarisation, which is also known as the Maxwell-Wagner effect [27–31].

Figures 3 and 4 give more information on how the inclusion of MnO₂/SnO₂ nanoparticles (NPs) influences the performance of ϵ' and ϵ'' for the PVA/MnO₂/SnO₂ films. When the concentration of MnO₂/SnO₂ NPs increases, the values of ϵ' and ϵ'' increase proportionally. This is clearly shown by the findings, which are clear and precise. One may deduce from the pattern that the MnO₂/SnO₂ nanoparticles are responsible for an increase in the total number of charge carriers [32–37].

The graphs in Figs. 5 and 6 illustrate the variations in the A.C. electrical conductivity ($\sigma_{A.C.}$) of the PVA/MnO₂/SnO₂-nanocomposite films as a function of frequency and the ratio of MnO₂/SnO₂ nano-

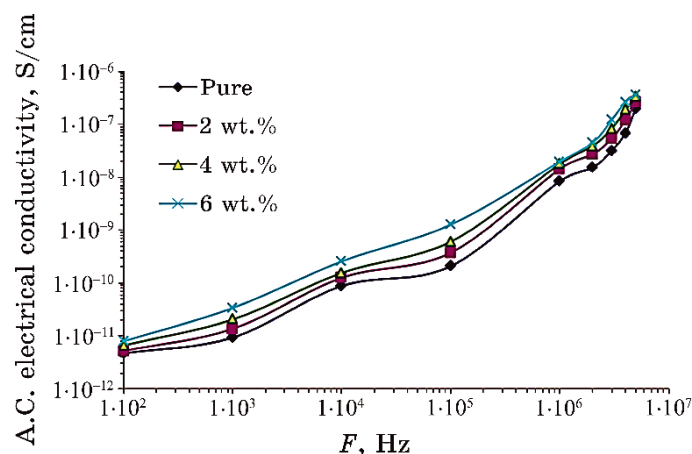


Fig. 5. Connection of $\sigma_{A.C.}$ for PVA/MnO₂/SnO₂ films with frequency.

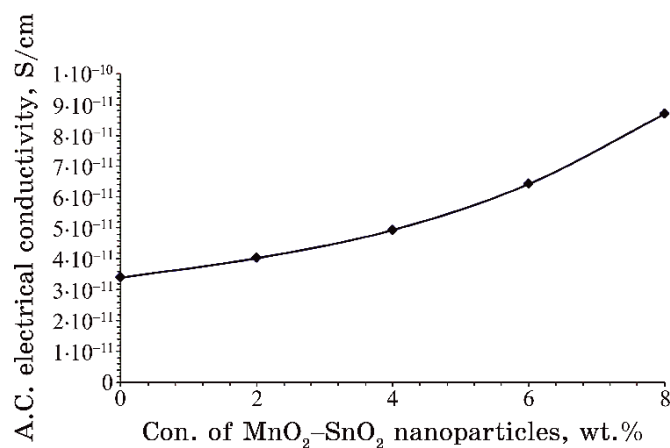


Fig. 6. Variation of $\sigma_{A.C.}$ with MnO₂/SnO₂-NPs' content in PVA/MnO₂/SnO₂ films.

particles. Based on these observations, it can be seen that the $\sigma_{A.C.}$ values of the PVA/MnO₂/SnO₂ films increase in tandem with the frequency and ratio of MnO₂/SnO₂ nanoparticles. There is a connection between the hopping process and the polarisation effect because the values of $\sigma_{A.C.}$ rise as the frequency increases [38–41]. Furthermore, the increase in conductivity values that occurs as the additive ratio rises may be attributed to an increase in the amount of charge carriers as well as the creation of a network of nanoparticles inside the composite [42–44].

Table show values of A.C. electrical conductivity, dielectric loss,

TABLE. Results for the A.C. electrical conductivity, dielectric loss, and dielectric constant of NCs composed of PVA/MnO₂/SnO₂ at 100 Hz.

Concentration of MnO ₂ /SnO ₂ , wt. %	Dielectric constant	Dielectric loss	A.C. electrical conductivity, S/cm
0	0.84	0.084	$4.68 \cdot 10^{-12}$
2	1.17	0.093	$5.2 \cdot 10^{-12}$
4	1.33	0.119	$6.62 \cdot 10^{-12}$
6	1.63	0.142	$7.91 \cdot 10^{-12}$

and dielectric constant for NCs composed of PVA/MnO₂/SnO₂ at 100 Hz.

4. CONCLUSIONS

This research aims to examine the dielectric properties, namely, the complex-permittivity real component (ϵ') and imaginary part (ϵ''), as well as the electrical conductivity ($\sigma_{A.C.}$). Understanding how the materials react to different electrical loads requires paying close attention to these vital details. During the process of assessing the results of the PVA/MnO₂/SnO₂ nanocomposite films, a distinct pattern was found. As the concentration of MnO₂/SnO₂ nanoparticles grew, it was observed that the dielectric constant (ϵ'), dielectric loss (ϵ''), and alternating current conductivity ($\sigma_{A.C.}$) values for the poly-vinyl alcohol (PVA) rose. It has been observed that the electrical characteristics of the composite material are improved in proportion to the increase in the concentration of nanoparticles. A further finding from the experiment was that the ϵ' and ϵ'' values for the PVA/MnO₂/SnO₂-nanocomposite films decreased as the frequency rose. On the other hand, the $\sigma_{A.C.}$ values showed an increasing trend. It seems that there is a complex interplay taking place between the frequency and the dielectric properties of the material. Taking all of these findings into consideration, it is clear that the PVA/MnO₂/SnO₂ nanocomposite films have a significant amount of potential for use in the fields of electricity transfer and energy storage. Because of the unique dielectric properties, which they possess, they have the potential to be taken into consideration for further research and development in a variety of industries.

REFERENCES

1. S. Ganeshan, P. Ramasundari, A. Elangovan, G. Arivazhagan, and R. Vijayalakshmi, *Int. J. Sci. Res. Phys. Appl. Sci.*, **5**, Iss. 6: 5 (2017);

- <https://doi.org/10.26438/ijsrpas/v5i6.58>
2. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
 3. V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma, and V. V. R. Narasimha Rao, *Soft Mater.*, **5**, No. 1: 33 (2007); <https://doi.org/10.1080/15394450701405291>
 4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
 5. M. A. Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
 6. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
 7. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, *J. Nan. Oxide Glas.*, **2**, No. 4: 167 (2010).
 8. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
 9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14646.1887)
 10. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**, No. 12: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
 11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
 12. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
 13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); [doi:10.15330/pcss.23.4.785-792](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
 14. Nawras Karim Al-Sharifi and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
 15. M. A. Habeeb, W.S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); [doi:10.30534/ijeter/2019/06792019](https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06792019)
 16. Dhay Ali Sabur, Ahmed Hashim, and Majeed Ali Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 5: 457 (2023); [doi:10.1007/s11082-023-04726-8](https://doi.org/10.1007/s11082-023-04726-8)
 17. A. Hashim, A. J. Kadham Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss 2: 353 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353>
 18. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
 19. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.109.113](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.109.113)
 20. Alaa Abass Mohammed and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
 21. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.102.108](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.102.108)
 22. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 327 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327>
 23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
 24. A. Hashim, A. J. Kadham Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 91 (2021);

- <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>
25. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
 26. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
 27. 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>
 28. M. A. Habeeb and A. H. Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 9: 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>
 29. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
 30. R. S. Abdul Hamza and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
 31. A. J. Kadham Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, M. A. Habeeb, and H. H. Abed, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 2: 353 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.353-360>
 32. M. A. Habeeb and W. H. Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 4: 334 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04639-6>
 33. H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, and Siddaramaiah, *Journal of Alloys and Compounds*, **551**: 531 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.188>
 34. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
 35. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/mat.2023015
 36. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014); <https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i12.6675>
 37. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15
 38. A. J. K. Algidsawi, A. Hashim, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **24**, No. 4: 472 (2021); <https://doi.org/10.15407/spqeo24.04.472>
 39. N. Tran, A. Mir, D. Mallik, A. Sinha, S. Nayar, and T. J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010).
 40. Z. S. Jaber, M. A. Habeeb, and W. H. Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25
 41. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); doi:10.11591/ijeel.v6i1.511
 42. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40
 43. M. E. Grigore, E. R. Biscu, A. M. Holban, M. C. Gestal, and A. M. Grumezescu, *Pharmaceuticals*, **9**, No. 4: 75 (2016).
 44. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>

PACSnumbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Preparation and Exploring the Dielectric Properties of PVA/PbO₂/ZrO₂ Nanocomposites for Electrical and Electronic Applications

Ahmed Hashim¹, Hamed Ibrahim², Batool Mohammed¹,
Eman Hammoud Abdullah¹, and Aseel Hadi³

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

²*Al-Zahraa University for Women,
Baghdad Road (opposite pole 70),
Kerbala, Iraq*

³*College of Materials Engineering,
Department of Ceramic and Building Materials,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

The present study explores the fabrication of new PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites to utilize in different electrical and electronics applications. The dielectric properties of PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites are tested in frequency range between 100 Hz and 2 MHz. The results illustrate that the dielectric parameters, namely, dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity, of PVA are increased with rising PbO₂–ZrO₂-nanoparticles' content. The dielectric constant and dielectric loss of PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites are decreased, while the electrical conductivity is increased with increasing frequency. The achieved results of dielectric properties indicate that the PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites are potential materials to use in different electrical and electronics fields.

Це дослідження стосується виготовлення нових нанокompозитів ПВС–PbO₂–ZrO₂ для використання у різних електротехнічних та електронних галузях. Діелектричні властивості нанокompозитів ПВС–PbO₂–ZrO₂ було випробувано в діапазоні частот від 100 Гц до 2 МГц. Результати показали, що діелектричні параметри, а саме, діелектрична проникність, діелектричні втрати та електропровідність ПВС збільшувалися зі збільшенням вмісту наночастинок PbO₂–ZrO₂. Діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокompозитів ПВС–PbO₂–ZrO₂ зменшувалися з збільшенням частоти.

лися, тоді як електропровідність зростала зі збільшенням частоти. Одержані результати дослідження діелектричних властивостей вказують на те, що нанокompозити ПВС- PbO_2 - ZrO_2 є потенційними матеріалами для використання в різних електротехнічних та електронних галузях.

Key words: PVA, ZrO_2 , PbO_2 , nanocomposites, dielectric properties, conductivity.

Ключові слова: полівініловий спирт (ПВС), ZrO_2 , PbO_2 , нанокompозити, діелектричні властивості, провідність.

(Received 29 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymer composites are polymers contain of modifiers, which are used as passive and also active layers in optoelectronic devices, such as optical-waveguide materials, light-emitting diodes (LED), solar cells, and photochromic materials. In this regard, seeking low-cost photovoltaic substances and minimum energy consumption during the industrialized process is becoming increasingly demanding. To achieve this stage of demand, blending certain fillers with a number of functional polymers (*i.e.*, polar polymers) at the atomic level of interaction has been carried out. For example, using the earlier mentioned methodology, a promising class of inorganic-organic nanostructured (NS) materials, *i.e.*, polymer nanocomposites (PNCs) with exceptional mechanical strength can be obtained [1]. Flexible composite materials have been receiving a great deal of attention in optical-energy applications due to their remarkable electrical, thermal, mechanical, dielectric, and optical properties *versus* the other traditional materials. Currently, polymer composites are of high interest in different energy applications because of their pliable characteristics and their easy to use. Huge attention has been given to reveal the optical properties of polymers and to potentiate their implementations in optical-energy applications [2]. Modern electronics heighten the demand for adaptable, multipurpose, eco-friendly dielectric materials with superior properties. Historically, ceramics were used as dielectric materials; however, it possessed undesirable properties such as brittleness, processing difficulties, and low stability. Polymers have superior flexibility, processability, and lightweight, when compared to ceramics. Moreover, they gained significant interest in science and technology during the last decade as a dielectric or interfacial layer between metals and semiconductors. Among the polymers, biodegradable, non-toxic, and hydrophilic ones have specific research interest, as they can be applicable in bioelectronics [3]. Polyvinyl alcohol (PVA) has drawn the researchers'

attention because of its physical and chemical properties. PVA is a biocompatible, non-toxic, and chemically stable compound. It has been used for a wide variety of applications, including biomedicine, water filtration, and food packaging. It has a hydrophilic character, which can provide a suitable mechanism for its chemical interaction with the environment and, thus, ensure sufficient bioactivity. It has a semi-crystalline nature, arising from the position of hydrogen bonds and the OH groups. PVA has good charge-storage capacity, high dielectric strength, and filling-dependent electrical and optical properties [4]. The nanostructures of inorganic–organic and inorganic–inorganic hybrid systems involved many applications in different fields included thermal energy storage [5–13], radiation shielding and bioenvironmental fields [14–18], and electronics and optoelectronics [19–34].

This work deals with fabrication of new PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites to use them in various electrical and electronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The films of PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites have been prepared with different contents of polymer and nanoparticles (NPs) using casting method. The PVA film was fabricated *via* dissolving of 1 gm of PVA in 30 ml of distilled water. The PbO₂–ZrO₂ NPs were added to the PVA with concentration of 1:1 and different weight percentages are of 2, 4 and 6 wt.%. The dielectric properties of PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites were tested in frequency ranged from 100 Hz to 2 MHz by LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant, ε' , is defined by Ref. [35] as follows:

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0}, \quad (1)$$

where C_p is the matter capacitance and C_0 is the vacuum capacitor.

The dielectric loss, ε'' , is determined by Ref. [36] as

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

where D represents the dispersion factor.

The A.C. conductivity is given by Ref. [37] as follows:

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

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 illustrate the behaviours of dielectric constant and dielectric loss for PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites with frequency, respectively. At low frequencies, the dielectric-constant values for PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites are high. This is because of a large number of charges accumulated on the surface area of the polymer electrode, *i.e.*, interfacial polarization and induced dipoles. Fur-

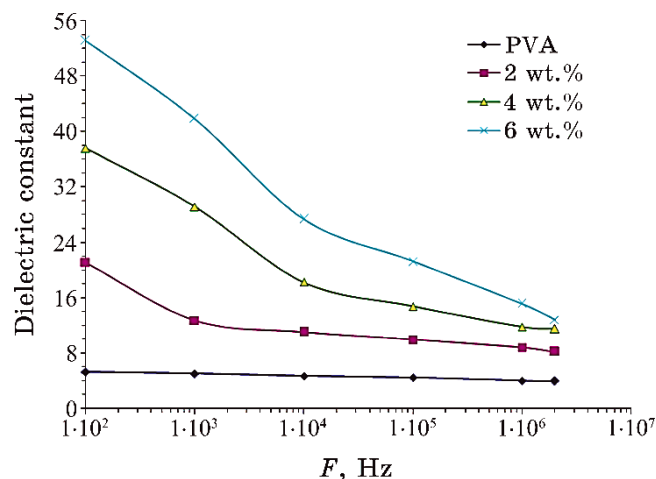


Fig. 1. Dielectric constant behaviour for PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites with frequency.

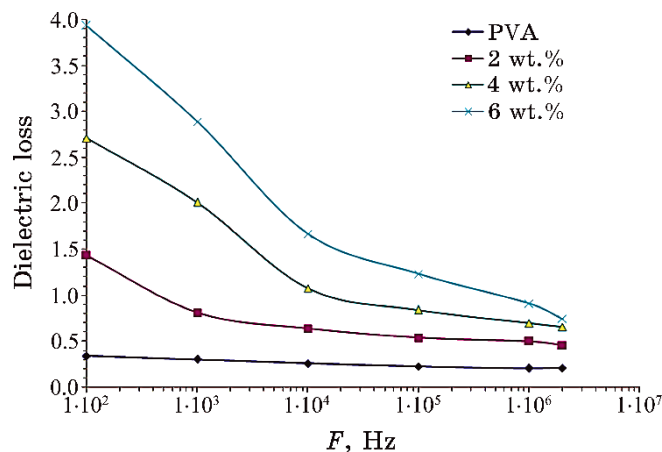


Fig. 2. Performance of dielectric loss for PVA–PbO₂–ZrO₂ nanocomposites with frequency.

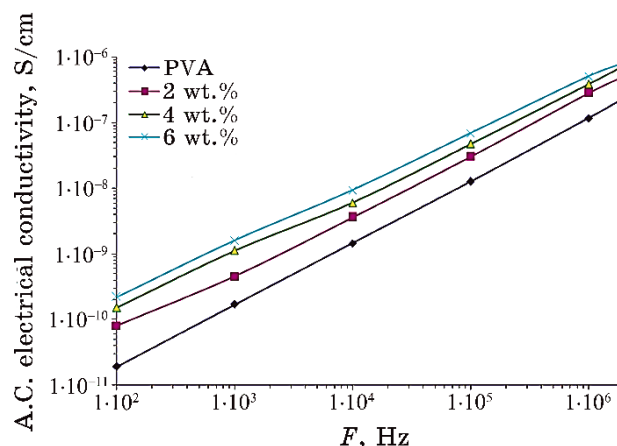


Fig. 3. Variation of electrical conductivity for PVA-PbO₂-ZrO₂ nanocomposites with frequency for different content of PbO₂-ZrO₂ nanoparticles.

thermore, at high frequency, electrons and atoms exhibit displacement polarization, while interfacial and orientation polarizations are restricted, resulting in a low charge on the film surface. In addition, the dielectric loss has high values at low frequency that is due to the polarization effect. The dielectric constant and dielectric loss of PVA are increased with rising PbO₂-ZrO₂-nanoparticles' concentration. These results may be attributed to the increase charge-carrier density [38–56].

Figure 3 confirms the variation of electrical conductivity for PVA-PbO₂-ZrO₂ nanocomposites with frequency for different contents of PbO₂-ZrO₂ nanoparticles. The electrical conductivity is increased with increasing frequency and PbO₂-ZrO₂-nanoparticles' content. The increase with the increase in PbO₂-ZrO₂ content is obvious because of the increase in charge carriers. The electrical conductivity also rises at higher frequencies because of the short-range intrawell hopping of charge carriers between localized states [57–67].

4. CONCLUSIONS

This work investigates the study of dielectric properties of PVA-PbO₂-ZrO₂ nanocomposites to exploit in various electrical and electronics fields. The results demonstrated that the dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity of PVA are enhanced with increasing PbO₂-ZrO₂-NPs' content. The ϵ' is increased by 90% with rising PbO₂-ZrO₂-NPs' content to 6% at 100 Hz. The dielectric constant and dielectric loss of PVA-PbO₂-ZrO₂ nanocomposites are re-

duced, while the electrical conductivity is raised with increasing frequency. The final results of dielectric properties indicated that the PVA-PbO₂-ZrO₂ nanocomposites are functional nanomaterials to utilize in various electrical and electronics applications.

REFERENCES

1. Shujahadeen B. Aziz, Elham M. A. Dannoun, Dana A. Tahir, Sarkawt A. Hussien, Rebar T. Abdulwahid, Muaffaq M. Nofal, Ranjdar M. Abdullah, Ahang M. Hussein, and Iver Brevik, *Materials*, **14**: 1570 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14061570>
2. Ali Atta, Mostufa M. Abdelhamied, Ahmed M. Abdelreheem, and Mohamed R. Berber, *Polymers*, **13**: 1225 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13081225>
3. Kiruthika Parangusan, Venkat Subramaniam, Anandha babu Ganesan, P. Sundara Venkatesh, and Deepalekshmi Ponnammam, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34**: Article No. 1110 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10478-8>
4. A. L. Waly, A. M. Abdelghany, and A. E. Tarabiah, *Journal of Materials Research and Technology (JMR&T)*, **14**: 2962 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.078>
5. A. S. Shareef, F. Lafta R., A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
6. Aseel Hadi, Ahmed Hashim Ah-yasari, and Dalal Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); <https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323>
7. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
8. Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, Ammar Ali Abd, and Ahmed 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)
9. Maithem Hussein Rasheed, Ahmed Hashim, and Farhan Lafta Rashid, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 374 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.347>
10. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 173 (2023); <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-21>
11. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 177 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-1-22](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-22)
12. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, M. H. Abbas, and Aseel Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 181 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-1-23](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-23)
13. Ahmed Hashim, Farhan Lafta Rashid, M. H. Abbas, and Bahaa H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 185 (2023); [doi:10.26565/2312-4334-2023-1-24](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-24)
14. Ahmed Hashim and Noor Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1591](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591)

15. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
16. Basim Abbas and Ahmed Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 131 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
17. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: Iss. 2: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
18. Huda Abdul Jalil Hussien, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1001 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1001>
19. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: Article No. 210 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
20. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
21. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
22. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
23. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Hayder M. Abduljalil, and Aseel Hadi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 743 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05048-5>
24. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 289 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.289>
25. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 83 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01978-z>
26. Fatema Sattar Jaber, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **15**: 71 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02000-2>
27. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **54**: 403 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03784-8>
28. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
29. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
30. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
31. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 1: 67 (2022); doi:10.15330/pcss.23.1.67-71
32. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 3: 454 (2022); doi:10.15330/pcss.23.3.454-460
33. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 841 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.841>
34. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040008 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0119838>
35. Suresh Sagadevan, Zaira Zaman Chowdhury, and Rahman F. Rafique, *Materials Research*, **21**, No. 2: e20160533 (2018); doi:10.1590/1980-5373-MR-

2016-0533

36. R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan, and C. M. Padma, *Journal of Engineering Research and Applications*, **4**, Iss. 5: 01 (2014); https://www.researchgate.net/publication/262483892_Investigation_on_CuO_Dispersed_PVA_Polymer_Films_M_Meena
37. T. Sankarappa and M. Prashantkumar, *International Journal of Advanced Research in Physical Science*, **1**, No. 2: 1 (2014); <https://www.arcjournals.org/pdfs/ijarps/v1-i2/1.pdf>
38. Zinah Sattar Hamad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
39. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
40. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
41. Huda Abdul Jalil Hussien and Ahmed Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
42. A Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Farhan Lafta Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
43. Arshad Fadhil Kadhim and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
44. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
45. Bahaa Hussien, Alaa J. Kadham Algidsawi, and Ahmed Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011); <https://www.ajbasweb.com/old/ajbas/2011/July-2011/933-936.pdf>
46. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
47. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
48. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
49. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 032110 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
50. Dalal Hassan and Ahmed Hashim Ah-yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
51. Dalal Hassan and Ahmed Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 54 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
52. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
53. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>
54. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
55. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633->

021-01265-3

56. A. El Askary, M. El-Sharnouby, N. S. Awwad, H. A. Ibrahim, M. A. El-Morsy, M. O. Farea, A. A. Menazea, *Physica B*, **637**: 1 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413910>
57. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 545 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.545>
58. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 505 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.505>
59. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 527 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.527>
60. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
61. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1879**: 032109 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032109
62. Ahmed Hashim and Qassim Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 873 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873>
63. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 883 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883>
64. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040039 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120116>
65. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040031 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120171>
66. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 553 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.553>
67. Minal Bafna, Farah Deebea, Ankit K. Gupta, Kriti Shrivastava, Vaibhav Kulshrestha, and Ankur Jain, *Molecules*, **28**: 5722 (2023); <https://doi.org/10.3390/molecules28155722>

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Augmented Dielectric Properties of PVA/Si₃N₄/CoFe₂O₄ Nanocomposites for Electronic Nanodevices

Ahmed Hashim¹, Hamed Ibrahim², and Aseel Hadi³

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

²*Al-Zahraa University for Women,
Baghdad Road (opposite pole 70),
Kerbala, Iraq*

³*College of Materials Engineering,
Department of Ceramic and Building Materials,
University of Babylon,
Hillah, Iraq*

This study investigates the fabrication of new polyvinyl alcohol (PVA)–silicon nitride (Si₃N₄)–cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanocomposites to use them in various electrical and electronics fields. The dielectric properties of PVA–Si₃N₄–CoFe₂O₄ nanocomposites are examined in frequency range from 100 Hz to 2 MHz. The results indicate that the dielectric constant and dielectric loss of PVA–Si₃N₄–CoFe₂O₄ nanocomposites are reduced, while the electrical conductivity is increased with increasing of the frequency. The dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity of PVA are raised with rising of the Si₃N₄–CoFe₂O₄-nanoparticles' content. The obtained results of dielectric properties demonstrate that the PVA–Si₃N₄–CoFe₂O₄ nanocomposites are useful for different electrical and electronics fields.

Це дослідження стосується виготовлення нових нанокompозитів на основі полівінілового спирту (ПВС)–нітриду Силіцію (Si₃N₄)–фериту Кобальту (CoFe₂O₄) для використання в різних галузях електротехніки та електроніки. Діелектричні властивості нанокompозитів ПВС–Si₃N₄–CoFe₂O₄ досліджували в діапазоні частот від 100 Гц до 2 МГц. Результати показали, що діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокompозитів ПВС–Si₃N₄–CoFe₂O₄ зменшуються, тоді як електропровідність збільшується зі збільшенням частоти. Діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність ПВС зростають зі збільшенням вмісту наночастинок Si₃N₄–CoFe₂O₄. Одержані результати дослі-

дження діелектричних властивостей продемонстрували, що нанокompозити ПВС– Si_3N_4 – CoFe_2O_4 є корисними для різних галузей електротехніки й електроніки.

Key words: polyvinyl alcohol (PVA), Si_3N_4 , CoFe_2O_4 , nanocomposites, dielectric properties, conductivity.

Ключові слова: полівініловий спирт (ПВС), Si_3N_4 , CoFe_2O_4 , нанокompозити, діелектричні властивості, провідність.

(Received 28 November, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymer matrix composites are used in various fields, such as automotive, aircraft, aerospace, and marine machinery, due to their exceptional mechanical and physical properties. Polymeric composites have replaced conventional metal parts in ships because they are lightweight and wear-resistant [1–4]. Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a semi-crystalline, water-soluble, environmentally friendly biopolymer that is produced nowadays on a large scale. It has a hydrophilic nature and exhibits good processability, film forming abilities, flexibility, high transparency, non-toxicity, excellent tensile strength, and good thermal stability (200°C) for applications, which do not require higher temperatures for optimal functionality of the material and interesting dielectric properties as was described in certain studies [5]. PVA $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]$ is an exciting polymer due to its physical, chemical, mechanical, and thermal characteristics. Moreover, PVA has particular features such as semi-crystalline, adhesive properties, and water-soluble. It is suitable for a wide range of scientific, biomedical, and technological applications [6]. Among the fillers, ferrimagnetic materials, such as cobalt ferrite (CoFe_2O_4), are characterized by permanent magnetization, raised coercitivity, heat stability, good dielectric features, and moderate hardness; however, the research regarding the implication of the CoFe_2O_4 -loading on the physical properties of a polymer matrix is not so abundant [7]. Silicon nitride (Si_3N_4) is amid the mainly significant ceramic substances for elevated-temperature fields as a result of combination of its mechanical characteristics at the room and elevated temperatures, resistance for oxidation, low thermal-expansion coefficient, and low density compared of refractory metals [8]. The nanostructures materials were added to improve the optical, electrical, and electronics properties to employ in different fields like sensors [9–15], electronics and optoelectronics [16–31].

The present work deals with fabrication of PVA– Si_3N_4 – CoFe_2O_4

nanocomposites and studying their dielectric constant to employ in different electrical and electronic applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The PVA–Si₃N₄–CoFe₂O₄-nanocomposites' films have been prepared employing casting technique. The film of pure PVA was prepared by dissolving of 1 gm in 30 ml of distilled water. Then, the Si₃N₄–CoFe₂O₄ nanoparticles (NPs) were added to polymer (PVA) with ratio 1:1 and various concentrations of 2.1, 4.2 and 6.3 wt.%.

The dielectric properties were examined in frequency range from 100 Hz to 2 MHz by LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant, ε' , is defined by Ref. [32] as

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0}, \quad (1)$$

where C_p is the matter capacitance and C_0 is the vacuum capacitor.

The dielectric loss, ε'' , is determined by Ref. [33] as

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

where D represents the dispersion factor.

The A.C. conductivity is given by Ref. [34] as follows:

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

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the variation of dielectric constant and dielectric loss for PVA–Si₃N₄–CoFe₂O₄ nanocomposites with frequency of applied field for different contents of Si₃N₄–CoFe₂O₄ nanoparticles. The behaviour of the dielectric properties concerns the increasing values of dielectric constant and dielectric loss. It has been observed that the provided attitude leads to an enhancement in the conductivity of the films. This is attributed to the increase in carrier concentration and mobility.

Additionally, the rise in dielectric constant and dielectric loss in the lower-frequency region is ascribed to the effect of polarization on the films. The dielectric constant and dielectric loss of PVA were rising with rising of the Si₃N₄–CoFe₂O₄-nanoparticles' content. These behaviours are related to increase the density of carriers'

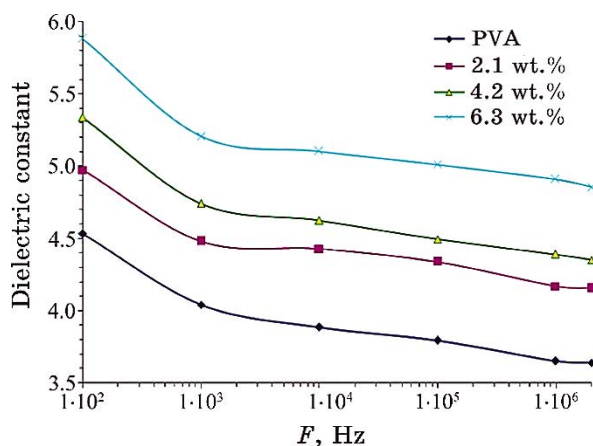


Fig. 1. Variation of dielectric constant for PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites with frequency.

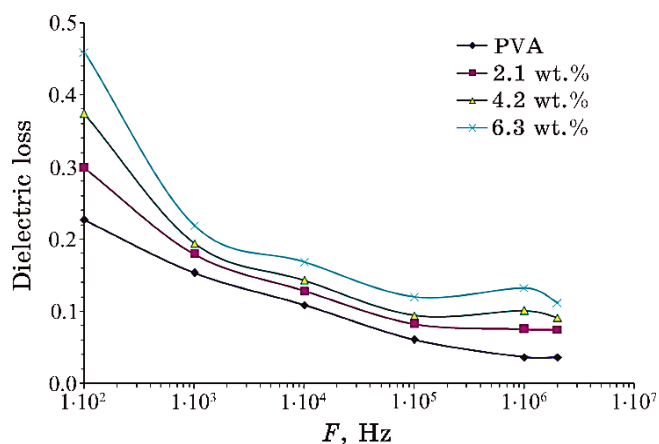


Fig. 2. Variation of dielectric loss for PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites with frequency.

numbers [35–50].

Figure 3 demonstrates the performance of A.C. electrical conductivity for PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites with frequency for various contents of Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanoparticles. The conductivity has low values at low frequencies that could be related to spatial charge polarization, suggesting non-Debye properties of the films. The conductivity value increases, when the frequency is increased. Furthermore, the conductivity values of the PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites were found to be greater than those are for PVA, that implying the insertion of Si₃N₄-CoFe₂O₄ NPs into the PVA

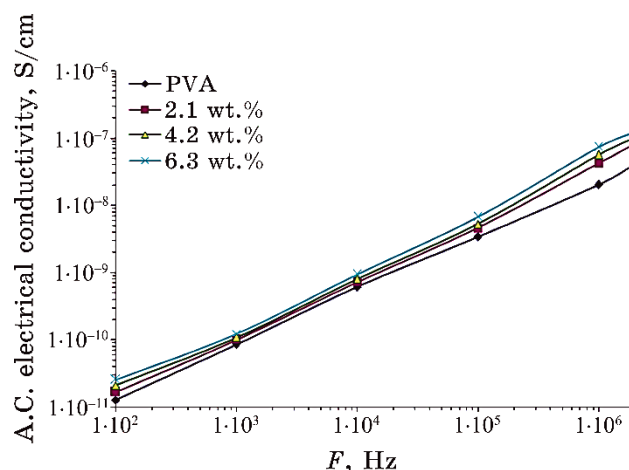


Fig. 3. Performance of A.C. electrical conductivity for PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites with frequency for various contents of Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanoparticles.

could enhance significantly rapidly the charge-conduction mechanism. Furthermore, such enhancement may indicate an increase in disorder degree that regulates charge-carriers' movement and obtaining the formation of a linked percolating chain that is suitable for the mechanism of charge transfer [51–64].

4. CONCLUSIONS

The present work comprises fabrication and dielectric properties of PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites. The results indicate that the dielectric constant and dielectric loss of PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites were decreased, while the electrical conductivity was increased with increasing frequency. The dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity of PVA were rising with rising of the Si₃N₄-CoFe₂O₄-nanoparticles' content. The dielectric constant is increased from 4.53 for PVA to 5.88, when Si₃N₄-CoFe₂O₄-nanoparticles' content reached 6.3%. The obtained results of dielectric properties demonstrate that the PVA-Si₃N₄-CoFe₂O₄ nanocomposites are useful for different electrical and electronics fields.

REFERENCES

1. Chuanbo Liu, Shutian Liu, Conglin Dong, Chengqing Yuan, and Xiuqin Bai, *Polymers*, **14**, Iss. 3: 433 (2022); <https://doi.org/10.3390/polym14030433>
2. A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nan-*

- otehnologii*, **20**, Iss. 2: 535 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.535>
3. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 153 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.153>
4. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 163 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.163>
5. Diana Serbezeanu, Corneliu Hamciuc, Tăchită Vlad-Bubulac, Alina-Mirela Ipate, Gabriela Lisa, Ina Turcan, Marius Andrei Olariu, Ion Anghel, and Dana Maria Preda, *Membranes*, **13**, Iss. 7: 636 (2023); <https://doi.org/10.3390/membranes13070636>
6. Boon Khoon Tan, Yern Chee Ching, Sin Chew Poh, Luqman Chuah Abdullah, and Seng Neon Gan, *Polymers*, **7**, Iss. 11: 2205 (2015); <https://doi.org/10.3390/polym7111509>
7. Mihai Asandulesa, Corneliu Hamciuc, Aurel Pui, Constantin Virvan, Gabriela Lisa, Andreea Irina Barzic, and Bogdan Oprisan, *B. Int. J. Mol. Sci.*, **24**, Iss. 2: 999 (2023); <https://doi.org/10.3390/ijms24020999>
8. L. A. Díaz, W. Solís, P. Peretyagin, A. Fernández, M. Morales, C. Pecharromán, J. S. Moya, and R. Torrecillas, *J. of Nanomaterials*, **2016**: 1 (2016); <http://dx.doi.org/10.1155/2016/3170142>
9. Hind Ahmid Mohammed Roof and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019); https://www.researchgate.net/publication/338533613_Fabrication_Of_Novel_PVANI-O-SiC_Nanocomposites_Structural_Electronic_And_Optical_Properties_For_Humidity_Sensors
10. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
11. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 112119 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012119
12. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012185 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012186
13. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012187 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012187
14. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 865 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865>
15. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 893 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893>
16. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**: Article No. 210 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
17. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
18. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
19. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
20. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
21. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nano-*

- materiali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
22. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 1: 67 (2022); doi:10.15330/pcss.23.1.67-71
 23. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 3: 454 (2022); doi:10.15330/pcss.23.3.454-460
 24. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 841 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.841>
 25. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040008 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0119838>
 26. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Hayder M. Abduljalil, and Aseel Hadi, *Optical, and Quantum Electronics*, **55**, Iss. 8: 743 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05048-5>
 27. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 289 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.289>
 28. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 83 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01978-z>
 29. Fatema Sattar Jaber, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **15**: 71 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02000-2>
 30. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **54**: 403 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03784-8>
 31. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
 32. Saira Ishaq, Farah Kanwal, Shahid Atiq, Mahmoud Moussa, Umar Azhar, and Dusan Losic, *Materials*, **13**, No. 1: 205 (2020); <https://doi.org/10.3390/ma13010205>
 33. Abdelghaffar Amoka Abdelmalik, Abdulrahman Sadiq, and Umar Sadiq, *J. Phys. Sci.*, **31**, No. 1: 1 (2020); <https://doi.org/10.21315/jps2020.31.1.1>
 34. H. M. Alhusaiki-Alghamdi, *Results in Physics*, **24**: 104125 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104125>
 35. Samer H. Zyoud, Thekayat H. AlAbdulaal, Ali Almoadi, Mohammed S. Alqahtani, Farid A. Harraz, Mohammad S. Al-Assiri, Ibrahim S. Yahia, Heba Y. Zahran, Mervat I. Mohammed, and Mohamed Sh. Abdel-wahab, *Crystals*, **13**: 608 (2023); <https://doi.org/10.3390/cryst13040608>
 36. Zinah Sattar Hamad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
 37. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
 38. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
 39. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
 40. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 032110 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
 41. Dalal Hassan and Ahmed Hashim Ah-yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 42. Dalal Hassan and Ahmed Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 54 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969

43. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9>
44. Ahmed Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Aseel Hadi, *Silicon*, **15**: 1283 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02104-9>
45. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
46. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 4699 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3>
47. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
48. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: Article No. 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
49. Huda Abdul Jalil Hussien and Ahmed Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **33**: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
50. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Farhan Lafta Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
51. Arshad Fadhil Kadhimi and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
52. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
53. Bahaa Hussien, Alaa J. Kadham Algidsawi, and Ahmed Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011); <https://www.ajbasweb.com/old/ajbas/2011/July-2011/933-936.pdf>
54. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1879**: 032109 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032109](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032109)
55. Ahmed Hashim and Qassim Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 873 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873>
56. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 883 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883>
57. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040039 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120116>
58. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040031 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120171>
59. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 553 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.553>
60. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 545 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.545>
61. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and M. H. Abbas, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 505 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.505>
62. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Noor Al-Huda Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 527 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.527>
63. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
64. Amani A. Alrehaili, Amal F. Gharib, Ahmad El Askary, M. A. El-Morsy, Nasser S. Awwad, Hala A. Ibrahim, and A. A. Menazea, *Optical Materials*, **129**: 112497 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112497>

PACSnumbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Fabrication of PS–SiO₂–Si₃N₄ Nanocomposites and Tailored Dielectric Features for Promising Optoelectronic Applications

Arshad Fadhil Kadhim¹, Ghaith Ahmed², and Ahmed Hashim³

¹*The General Directorate for Education in Al-Najaf Al-Ashraf,
Al-Najaf Al-Ashraf, Iraq*

²*Hilla University College,
Department of Anesthesia Techniques,
Hilla, Iraq*

³*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
Hilla, Iraq*

This article aims to fabricate the silica (SiO₂)/silicon nitride (Si₃N₄) nanoparticles'-doped polystyrene (PS) for utilize in a variety of electronics and electrical nanodevices. By casting method, the films of PS–SiO₂–Si₃N₄ are synthesized at various weight percentages of 2.3%, 4.6%, 6.9% of SiO₂–Si₃N₄. The distribution of SiO₂–Si₃N₄ nanoparticles (NPs) are examined by optical microscopy (OM). The OM confirms a good distribution of SiO₂/Si₃N₄ NPs inside the matrix of polystyrene. The dielectric characteristics are evaluated at room temperature across a frequency range of 100–5·10⁶ Hz. The results reveal that the dielectric constant and dielectric loss of PS–SiO₂–Si₃N₄ nanocomposites are reduced as the frequency of the applied electric field is increased. The electrical conductivity of alternating current rises with rising frequency. With increasing concentration of SiO₂–Si₃N₄ nanoparticles, the dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity of PS–SiO₂–Si₃N₄ nanocomposites are enhanced. The results confirm that the dielectric properties of the PS–SiO₂–Si₃N₄ nanostructures might be used in a variety of nanoelectronics and electrical applications.

Ця стаття має на меті створення наноматеріалів на основі полістиролу (ПС), легованого наночастинками діоксиду Силіцію (SiO₂)/нітриду Силіцію (Si₃N₄), для використання в різноманітних електронних та електричних нанопристроях. Методом лиття було синтезовано плівки ПС–SiO₂–Si₃N₄ з різним ваговим відсотком у 2,3%, 4,6%, 6,9% SiO₂–Si₃N₄. Розподіл наночастинок SiO₂–Si₃N₄ було досліджено за допомогою оптичної мікроскопії, що підтвердила хороший розподіл наночастинок

$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ всередині полістиролової матриці. Діелектричні характеристики було оцінено за кімнатної температури в діапазоні частот $100\text{--}(5\cdot 10^6)$ Гц. Результати показали, що діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокompозитів $\text{PC-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ зменшуються зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля. Електропровідність змінного струму зростає зі збільшенням частоти. Зі збільшенням концентрації наночастинок $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ діелектрична проникність, діелектричні втрати та змінна електропровідність нанокompозитів $\text{PC-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ поліпшувалися. Результати підтвердили, що досліджені діелектричні властивості наноструктур $\text{PC-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ можуть бути використані в різних нанoeлектронних та електротехнічних застосуваннях.

Key words: polystyrene (PS), silica (SiO_2), silicon nitride (Si_3N_4), dielectric constant, dielectric loss, conductivity, electrical nanodevices.

Ключові слова: полістирол (ПС), кремнезем (SiO_2), нітрид Силіцію (Si_3N_4), діелектрична проникність, діелектричні втрати, провідність, електричні нанопристрої.

(Received 10 March, 2024)

1. INTRODUCTION

Polymer nanocomposites are one of the most important materials in the academic and industrial areas, and are produced by dispersing nanofillers with one or more dimensions at nanoscale into the polymeric matrix. Recently, researchers have been attracted to polymer nanocomposites over conventional microcomposites due to their wide applications in electromechanical systems and their large interfacial area per unit volume of the dispersion medium [1]. Recently, the improvement of polymeric materials by modification of their physical properties has become of concern in order to fulfil the increasing requirements in various industrial applications such as cables, materials of electronic packaging, jackets, and films of capacitors [2]. Flexible composite materials have been receiving a great deal of attention in optical energy applications due to their remarkable electrical, thermal, mechanical, dielectric and optical properties *versus* the other traditional materials. Currently, polymer composites are of high interest in different energy applications because of their pliable characteristics and their easy to use. Huge attention has been given to reveal the optical properties of polymers and to potentiate their implementations in optical energy applications [3–6]. Silicon dioxide is developed as additive in polymer composites. Targeting to raise microwave absorption, behaviour for antimicrobial, mechanical characteristics, *etc.*, silica may be employed as a dispersed phase in polymer substance. In numerous cases, SiO_2 is accrued as to enhance the polymers processability in various fabri-

cating techniques [7]. Si₃N₄ is an extremely stable covalent compound with large application value in numerous fields because of excellent resistance for corrosion and good resistance to temperature alter. It may be an effectual filler to enhance the behaviour of polymer substances [8].

This study examines how the SiO₂-Si₃N₄ addition affects on the dielectric characteristics of polystyrene nanocomposites.

2. EXPERIMENTAL PART

Polystyrene (PS), silicon dioxide (SiO₂) nanopowder, and silicon nitride (Si₃N₄) nanopowder (obtained from US Research Nanomaterials) were casted in varying amounts to create PS/SiO₂/Si₃N₄ nanostructure films. The film of pure polystyrene was prepared by one gram of polystyrene dissolved in 30 mole of chloroform. The proportions of the SiO₂/Si₃N₄ nanoparticles (NPs) added to the PS solution were of 2.3%, 4.6%, and 6.9%. We synthesized 100 μ m-thick PS/SiO₂/Si₃N₄ nanostructure films. SiO₂/Si₃N₄ nanostructure distribution inside the PS medium is investigated using an optical microscope. The Hioki 3532-50 Hi Tester LCR analyser is used to evaluate dielectric characteristics in the frequency range of 100 Hz–5 MHz and at room temperature.

The dielectric constant (ϵ') of PS/SiO₂/Si₃N₄ nanocomposites is calculated by the following equation [9]:

$$\epsilon' = \frac{C_p}{C_0}, \quad (1)$$

where C_p is parallel capacitance and C_0 is vacuum capacitor.

The following formula calculates dielectric loss (ϵ'') [10]:

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

where D is dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity of PS/SiO₂/Si₃N₄ nanocomposites is determined by the following equation [11]:

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

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows that the SiO₂-Si₃N₄ NPs are dispersed as clusters at lower ratios. When the ratios of SiO₂-Si₃N₄ increase, the SiO₂/Si₃N₄

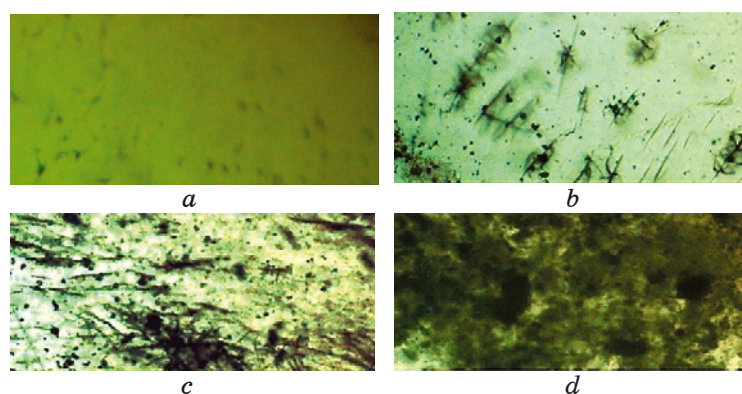


Fig. 1. Microscope images ($\times 10$) for PS-SiO₂/Si₃N₄ nanocomposites. *a*—PS; *b*—2.3 wt.% SiO₂/Si₃N₄; *c*—4.6 wt.% SiO₂/Si₃N₄; *d*—6.9 wt.% SiO₂/Si₃N₄.

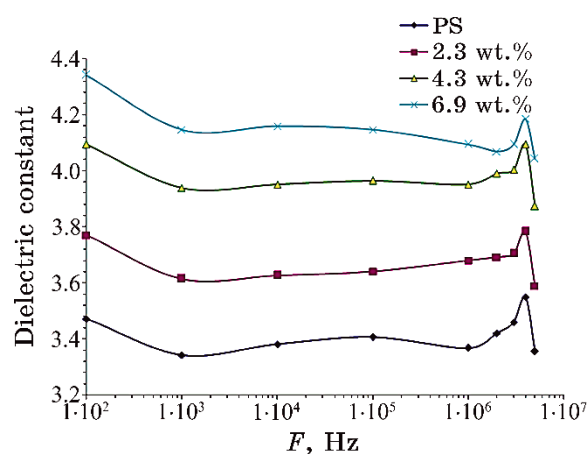


Fig. 2. Behaviour of dielectric constant against frequency for PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites.

particles form a network within the PS matrix. The nanoparticles specify the charge carriers inside the polymeric framework [12–19].

Figures 2 and 3 indicate that the dielectric constant and dielectric loss of the PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposite decrease with increasing applied-field frequency. This is due to the nanocomposites' dipoles pointing in the direction of the applied electric field, resulting in a decrease in space charge polarization relative to total polarization. At low frequencies, space charge polarization contributes more to polarization, whereas polarization decreases at higher frequencies. As a consequence, all samples of PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites exhibit a drop in the dielectric-constant and dielectric-loss

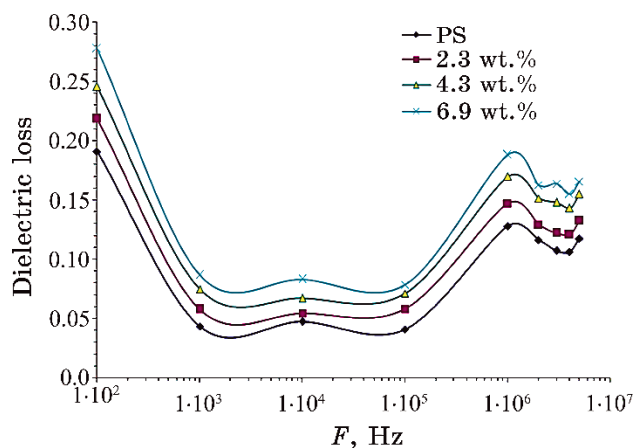


Fig. 3. Behaviour of dielectric loss of PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites against frequency.

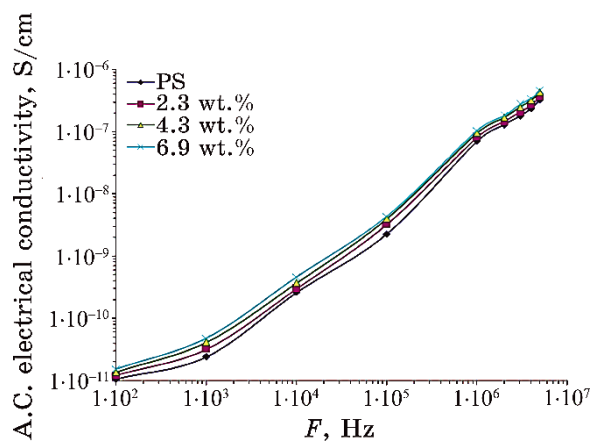


Fig. 4. Relation between A.C. electrical conductivity with frequency F for PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites.

values as the electric-field frequency increases. The figures show that, for nanocomposites at $f = 4$ MHz, ϵ' and ϵ'' increase to their highest values. The dielectric constant and dielectric loss of PS increase with rising SiO₂-Si₃N₄ that is due to increase in the number of charge carriers [20–35].

Figure 4 confirms that the A.C. conductivity of PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites changes with frequency at room temperature. The substantial increase in A.C. conductivity with frequency is caused by both the hopping process, which moves charge carriers, and space charge polarization, which occurs at low frequencies. In addi-

tion, the A.C. conductivity of PS rises with rising SiO₂-Si₃N₄-nanoparticles' content; this performance is related to rise of charge-carriers' number [36–48].

4. CONCLUSIONS

The current study comprises the fabrication of PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites for utilize in a variety of electronics and electrical nanodevices. The PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposite films were synthesized by casting method. The distribution of SiO₂-Si₃N₄ nanoparticles were examined by optical microscopy (OM). The OM confirms a good distribution of SiO₂/Si₃N₄ NPs inside the matrix of polystyrene. The dielectric characteristics were evaluated at room temperature across a frequency range of 100–5·10⁶ Hz. The results revealed that the dielectric constant and dielectric loss of PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites are reduced as the frequency of the applied electric field is increased. The electrical conductivity of alternating current rises with rising frequency. With increasing concentration of SiO₂-Si₃N₄ nanoparticles, the dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity of PS-SiO₂-Si₃N₄ nanocomposites were enhanced. Finally, the results confirmed that the dielectric properties of the PS-SiO₂-Si₃N₄ nanostructures might be used in a variety of nanoelectronics and electrical applications.

REFERENCES

1. D. A. Nasrallah and M. A. Ibrahim, *Journal of Polymer Research*, **29**: 1 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02943-5>
2. R. M. Ahmed, A. A. Ibrahim, and E. A. El-Said, *Acta Physica Polonica A*, **137**, No. 3: 317 (2020); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.137.317>
3. A. Atta, M. M. Abdelhamied, A. M. Abdelreheem, and M. R. Berber, *Polymers*, **13**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13081225>
4. A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 2: 535 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.535>
5. O. B. Fadil and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 153 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.153>
6. W. O. Obaid and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 163 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.163>
7. N. Vidakis, M. Petousis, E. Velidakis, L. Tzounis, N. Mountakis, A. Korlos, P. E. Fischer-Griffiths, and S. Grammatikos, *Polymers*, **13**: 1 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13122029>
8. Xiaodong Wang and Yuan Hu, *Polymers & Polymer Composites*, **25**, No. 1: 35 (2017); <https://doi.org/10.1177/096739111702500106>
9. A. H. Selçuk, E. Orhan, S. Bilge Ocak, A. B. Selçuk, and U. Gökmen, *Materials Science-Poland*, **35**, Iss. 4: 885 (2017); [doi:10.1515/msp-2017-0108](https://doi.org/10.1515/msp-2017-0108)

10. T. A. Abdel-Baset and A. Hassen, *Physica B*, **499**: 24 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.002>
11. C. S. Rani and N. J. John, *Int. J. of Innovative Techno. and Exploring Eng.*, **8**, Iss. 11: 1285 (2019); <https://doi.org/10.35940/ijitee.J9502.0981119>
12. 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>
13. 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>
14. O. B. Fadil and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
15. W. O. Obaid and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>
16. 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>
17. 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>
18. G. Ahmed and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 867 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.867>
19. A. F. Kadhim and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 877 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.877>
20. Z. S. Hamad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 159 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159>
21. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 1: 165 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165>
22. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 177 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177>
23. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, No. 2: 507 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507>
24. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, *Journal of Physics: Conference Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110
25. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
26. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
27. 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>
28. 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>
29. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 1609 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02114-7>
30. M. H. Meteab, A. Hashim, and B. H. Rabee, *Silicon*, **15**: 251 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02020-y>
31. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 642 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04929-z>
32. Huda Abdul Jalil Hussien and Ahmed Hashim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*,

33. 33: 2331 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02688-8>
34. Ahmed Hashim, Aseel Hadi, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and Farhan Lafta Rashid, *Silicon*, **15**: 5725 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02471-x>
35. Arshad Fadhil Kadhimi and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 4613 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02381-y>
36. A. El Askary, M. El-Sharnouby, N. S. Awwad, H. A. Ibrahim, M. A. El-Morsy, M. O. Farea, and A. A. Menazea, *Physica B*, **637**: 1 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413910>
37. H. A. Jawad and A. Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 133 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.133>
38. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011); <https://ajbasweb.com/old/ajbas/2011/July-2011/933-936.pdf>
39. A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1879**: 1 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032109
40. A. Hashim and Q. Hadi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 873 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873>
41. A. Hashim and A. Jassim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 883 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883>
42. W. O. Obaid and A. Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040039 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120116>
43. O. B. Fadil and A. Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040031 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0120171>
44. A. Hashim, A. Hadi, and N. A. H. Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 553 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.533>
45. A. Hashim, A. Hadi, and N. A. H. Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 545 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.545>
46. A. Hashim, A. Hadi, and M. H. Abbas, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 505 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.505>
47. A. Hashim, A. Hadi, and N. A. H. Al-Aaraji, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 3: 527 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.03.527>
48. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 3977 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02322-9>
49. Amani A. Alrehaili, Amal F. Gharib, Ahmad El Askary, M. A. El-Morsy, Nasser S. Awwad, Hala A. Ibrahim, and A. A. Menazea, *Optical Materials*, **129**: 112497 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112497>

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.Fg, 62.80.+f, 81.07.Pr, 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.60.-a

Coordination Bonds as Information Systems of Polyvinyl Chloride–Nanodispersed Copper in an Ultrasonic Field

B. B. Kolupayev¹, B. S. Kolupayev², V. V. Levchuk², and I. S. Voitovich²

¹*Institute of Cybernetics,
Stepan Demyanchuk International University of Economics and Humanities,
4s, Demianchuk Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine*
²*Rivne State University of Humanities,
31, Plastova Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine*

Using computational methods, the influence of the donor–acceptor interplay between the structural elements of polyvinyl chloride (PVC) and nanodispersed Cu-filler (at $298\text{ K} \leq T \leq T_g + 10\text{ K}$, $0 \leq \varphi \leq 0.30\text{ vol.}\% \text{ Cu}$, $\omega = 0.4\text{ MHz}$) on the change in the values of dynamic moduli (E , K , G), viscosity (μ), internal friction ($\text{tg}\delta$), and relaxation times (τ_i) of the system. Based on the Maxwell–Frenkel model, the ways to regulate the behaviour of PVC composite in the ultrasonic and thermal fields are indicated.

З використанням обчислювальних методів з'ясовано вплив донорно-акцепторного взаємочину між елементами структури полівінілхлориду (ПВХ) і нанодисперсного Cu-наповнювача (за умов $298\text{ K} \leq T \leq T_g + 10\text{ K}$, $0 \leq \varphi \leq 0,30\text{ об.}\% \text{ Cu}$, $\omega = 0,4\text{ МГц}$) на зміни величин динамічних модулів (E , K , G), в'язкості (μ), внутрішнього тертя ($\text{tg}\delta$), часів релаксації (τ_i) системи. На основі моделю Максвелла–Френкеля зазначено шляхи регулювання поведінки ПВХ-композита в ультразвуковому та тепловому полях.

Key words: nanosystems, coordination bonds, structural element, dissipation.

Ключові слова: наносистеми, координаційні зв'язки, структурний елемент, дисипація.

(Received 20 September, 2024)

1. INTRODUCTION

It has been established that polyvinyl chloride (PVC) filled with nanodispersed metal can be used as a matrix for displays, acoustic delay lines, and structural elements [1]. However, there have been no systematic studies of the viscoelastic properties of PVC composites containing nanodispersed copper obtained by the method of rapid conductor electric explosion (RCE) at different types of deformation (ε_i ($i = 1, 2, 3$), content (φ) of ingredients, and a wide range of temperatures (T). At the same time, the most valuable and complete information on the nature of the effect of nanodispersed metal on PVC structure formation can be obtained on the basis of the results of ultrasound physics (molecular acoustics) in the mega- and kilohertz frequency range [2]. Today, it has become obvious that the law of distribution of the internal energy of the system between the elastic and viscous components of the composite deformation has not yet been established, the role of the surface and the interstructural interaction of amorphous polymer-metal on the formation of viscoelastic properties of the material has not been clarified, and there is no complete structural and statistical model that can explain the physics of the processes of momentum and energy transfer in the composite and indicate ways to control them.

Accordingly, the aim of the study is to investigate the viscoelastic properties of PVC-nanodispersed metal systems using phenomenological approaches and elements of the molecular kinetic theory of polymers as a condensed state of matter, taking into account the physical chemistry of the surface metal (Cu)-dielectric (PVC), and to determine the limits of practical use of the composite.

2. MODEL. THE EFFECT OF VISCOELASTICITY IN A COMPOSITE

The development of non-ionic technology [3] requires the study of the viscoelastic properties of flexible chain polymers filled with nanodispersed metal powders. At the same time, it is necessary to investigate the directed effect of the active centres of the filler surface on the distribution of the composite free energy between elastic and inelastic deformation of such heterogeneous polymer systems (HPS). The solution to this problem requires the use of the Boltzmann's superposition principle, which allows describing the behaviour of HPS by a system of differential equations and using elements of the dual quasi-linear body model to determine changes in the mobility of structures in force and energy fields. The model representations of the PVC system are based on the statement about the fluctuating structure of the existence of microblocks [4], the

elements of which are characterised by a certain lifetime τ_{ik} . Characteristically, depending on T , macromolecules themselves can exhibit different forms of mobility. This makes it possible to represent the PVC macromolecule as a one-dimensional crystal-like 'pearl necklace' [5] with the lattice value of the wave number, $k_D = (6\pi^2 N)^{1/3}$ (N is the number of structural elements of a body with volume V). Calculations have shown that $k_D = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ is commensurate with the size of the monomeric link $[-\text{CH}_2\text{CHCl-}]_n$ PVC. Since the Debye frequency $\omega_D = v_i k_D$ is equal to $2.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, consequently, the condition $\omega_D \gg \omega$ is fulfilled that allows, according to the Williams–Landel–Ferry principle, to study the relaxation spectrum of PVC–Cu at $\omega = 0.4 \text{ MHz}$ [2].

It has been established [6] that, in order to regulate the viscoelastic properties of a composite in a targeted manner, it is necessary to create an appropriate covalent network in it, in which there are areas for dissipating the thermal energy of dynamic structural elements, whose movement is realised due to the thermal energy of the structons.

The active centres of the surface of nanodispersed copper powder were chosen as a model for this coordination bond network, which contribute to changes in the mobility of the structures in accordance with different inter- and intramolecular forces [7]. This suggests that the material possesses the property of bulk viscoelasticity under the action of an ultrasonic field of low intensity, the deformations are small ($\varepsilon = \Delta V/V \ll 1$) and are described by the Frankel–Maxwell model [8]. The result of inter- and intramolecular interactions between structural elements is manifested in the form of viscosity (damper (R_i)), and springs characterise Hookean deformation (ε). The analytical description of the model (as a kind of connection of dampers and springs) was carried out using the method of electrical analogy [8], which allows the relaxation time of PVC structures exposed to the action of active Cu surface centres to be identified with the waiting time τ_i of the transition across the potential barrier [9] and to determine the viscoelastic properties of the transition layer (TL) of the PVC–Cu system. First of all, let us take into account the fact that coordination bonds of the donor–acceptor-type interaction occur between them, which is due to the acceptor properties of PVC macromolecules containing polar chlorine (Cl) groups [5]; Cu ions can accept unshared elemental pairs of Cl atoms and thus form a stable energy bond [10].

Let us assume that the surface density of donors and acceptors per 1 m^2 is N_D and N_A , respectively. The occurrence of adsorption bonds of the PVC macromolecule with the Cu surface, when forming a polymer composite in the T – p mode, contributes to additional structuring of the system, limiting the mobility of polymer links

near the surface of the nanodispersed filler. As a result, this causes a change in the conditions of the relaxation processes and delays the establishment of a quasi-equilibrium state of PVC structure formation near the Cu surface, increasing the free volume of the composite [11].

Thus, the PVC macromolecules are only in contact with a part (S_1) of the total surface (S) of the filler:

$$S_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} S, \quad (1)$$

where n_1 , n_2 are the number of atoms of the polymer matrix and filler per unit volume, respectively. Considering that the interaction between the components, depending on the distance (d_i) between the structural elements, is determined, as a first approximation, by the Boltzmann's function [8], the number of PVC-atoms' 'bounds' to the surface of the filler is

$$N_{sl} = S_1 N_1 \exp\left(\frac{-U(x)}{kT}\right), \quad (2)$$

where N_1 is the number of PVC kinetic elements per surface unit, $U(x)$ is the energy of interaction between component atoms at the PVC-Cu interface. The values of S_1 , N_1 were calculated based on the change in the value of the heat capacity for the unfilled (ΔC_a) and filled (ΔC) composite [11]; $U(x)$ was calculated by the Morse's method [8]. This difference between the potential energies of the electron in the donor and acceptor centres is defined as

$$W(n) = W_0(d_1, d_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2) - e\Delta V, \quad (3)$$

where ΔV is the potential difference between the centres of the electron pits in the donor and acceptor centres created by the field of all other unreacted pairs.

Since the density of acceptor centres located on the surface of nanodispersed copper is greater than that of donor centres [12], we assume that the electron of the donor centre is transferred to the nearest acceptor centre. In this case, the quasi-equilibrium state of the composite is determined from the condition of minimum free energy with respect to the number of reacted donor-acceptor pairs [6]. This allowed us to determine the limits of parameter changes: $W_0(d_1, d_2, n_1, n_2) \approx (1.0-1.5) \cdot 10^{-19}$ J, $d_1 + d_2 \approx 10^{-10}-10^{-9}$ m, $n_1 \approx 10^{13}-10^{14}$, which provide a change in the shear modulus at the interface of the order of $(0.8-2.0) \cdot 10^9$ N·m² at $T_1 = 343$ K, $T_2 = 313$ K, respectively.

On the equivalent Frankel-Maxwell substitutional scheme [8], the

relationship between the change in pressure (Δp) of the U/W field caused by the action of a low-intensity generator in the mode $p = p_0 \exp(j\omega t)$ and the volumetric strain was established by introducing the viscosity coefficients R_1 , R_2 and viscoelastic moduli (and/or compression coefficients C_1 , C_2) K_i , G_i ($i = 1, 2$) of PS and PVC, respectively.

To derive the rheological equation of state of the composite, the mechanical model of the Kneser's medium is represented as the Kelvin's electrical model [2] for the PS structures (R_1 , C_1) and Maxwell's one [8] for the original PVC (R_2 , C_2).

Let us describe the proposed model using the method of symbolic representation through the potential difference U_i ($i = 1, \dots, n$) and the system charge q . After the appropriate mathematical transformations, we obtain the following relations:

$$\operatorname{Re}|\dot{Z}| = \operatorname{Re}|\dot{\eta}| = \frac{R_1 + R_2 + R_2\omega^2\tau_1^2}{1 + \omega^2\tau_1^2}, \quad (4)$$

$$\operatorname{Im}|\dot{Z}| = \operatorname{Im}|\dot{\eta}| = -j \frac{1 + \omega^2\tau_1^2 + \omega^2\tau_1 R_1 C_2}{\omega C_2 (1 + \omega^2\tau_1^2)}, \quad (5)$$

where $\tau_1 = R_1 C_1$ is the relaxation time, C_1 , C_2 are the compressibility coefficients ($C_1 = \chi_1^{-1}$, $C_2 = \chi_2^{-1}$).

Given that the sample has the shape of a flat cylinder of infinite dimensions ($l \gg \lambda$) and is deformed by an ultrasonic wave (λ) propagating in a medium, whose dimensions are significant compared to the wavelength, we have:

$$\dot{\eta} = \dot{Z} = \operatorname{Re}|\dot{\eta}| + \operatorname{Im}[\dot{\eta}] = \eta' - j\eta'', \quad (6)$$

where $\dot{\eta}$ is the dynamic viscosity of the composite equivalent to the total resistance of the system $\dot{Z}$.

At the same time, the composite undergoes a transverse deformation with a frequency ω , which causes a phase shift δ between stress and strain equal to

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} = \frac{(R_1 + R_2 + R_2\omega^2\tau_1^2)\omega C_2}{1 + \omega^2\tau_1^2 + \omega^2\tau_1 R_1 C_2}. \quad (7)$$

Let us analyse the limiting cases of changes in the value of $\operatorname{tg}\delta$, if: 1) $R_1 \gg R_2$, then, $\operatorname{tg}\delta = (\omega\tau_1)^{-1}$, i.e., the behaviour of the PS is described by the Maxwell's model [8]; 2) $R_2 \gg R_1$, then, dynamic change $\operatorname{tg}\delta = \omega\tau_2$ characterises the energy exchange of PVC in the volume and is described by the Feucht's model [2]. In the studied region of ingredient content, the viscoelastic properties of PVC

composites obey the relationship (7), which indicates the relationship between elastic (C_1 , C_2) and viscous (R_1 , R_2) deformation.

3. OBJECTS OF STUDY AND METHODOLOGY OF THE EXPERIMENT

We studied redeposited PVC of the KSR-676 brand with MM $1.4 \cdot 10^5$ in the $[-CH_2CHCl-]_n$ linkage, where more than half of the mass belongs to the chlorine atom. This allows us to trace its interaction with the active surface centres of nanodispersed copper (Cu) as a polymer filler. In addition, the results of the study of the PVC-Cu composite can serve as the basis for model representations of flexible-chain and heterogeneous systems (HS) obtained on their basis. PVC, as a multitonnage polymer, requires new active modifiers, the search for which is ongoing [5].

The nanodispersed copper powders were obtained by the method of electric explosion of the conductor (EEC). In this case, a copper conductor was placed in the mass of the initial PVC, the rapid electric explosion of which made it possible to obtain a homogeneous metal-polymer mixture (PVC-Cu), from which a composite was formed in the T - p mode ($T = 410$ K, $p = 10.0$ MPa) [3].

The linear dimensions ($\varnothing$) of the filler, determined by the method of Debye-Scherrer x-ray diffraction analysis [13], were $(45 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ m.

The volume content of nanodispersed copper powder, due to the lack of segregation, the formation of a phase topology, and the high activity of low filler contents [5], varied in the range of $0 < \varphi \leq 0.30$ vol.% Cu with a step of 0.05 by volume.

To conduct ultrasonic measurements of the viscoelastic properties of the composite, samples of the following dimensions were used: diameter of $3 \cdot 10^{-2}$ m, height of $(8-10) \cdot 10^{-3}$ m. The propagation velocity of the longitudinal v_l and transverse v_t U/W waves, as well as their corresponding absorption coefficients α_l , α_t , were determined at a frequency of 0.4 MHz using an experimental setup [11]. Using a measurable differential cuvette, the values of v_l , v_t , α_l , α_t for PVC systems in the range $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$ were determined on one sample using the pulse method in conjunction with the rotating plate method. Based on the Stokes equation [2], knowing the propagation velocity and energy absorption coefficients of the U/Z field, the real and imaginary parts of the elastic moduli and energy dissipation of the system were calculated. The measurement error of the v_l and v_t values was of 0.5–1.0%, and the absorption was of 8–10%, respectively.

The density of the samples (ρ) was determined by hydrostatic weighing with an accuracy of 0.2% at a heating rate of 3 K/min.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the results of the concentration dependence of $\text{tg}\delta$, longitudinal (E) and transverse (μ) U/W waves in PVC systems. It is characteristic that a nonlinear dependence of the energy dissipation value is observed in the entire region of nanodispersed copper content ($0 < \varphi \leq 0.30$ vol.%) and temperature range ($T = 303\text{--}333$ K). At the same time, the value of $\text{tg}\delta_i (> \text{tg}\delta_l)$, in both the concentration region and temperature one, changes with external factors. It is characteristic that the value of $\text{tg}\delta$ of PVC systems in the studied range of φ and T exceeds the corresponding characteristics of the original PVC. This indicates the presence of quantitative changes in the values of intra- and intermolecular interactions, which affects the mobility of the composite structure elements.

In the case of the original PVC, in the range of $308\text{ K} \leq T \leq 328\text{ K}$, under longitudinal deformation, the β -relaxation region is manifested, which, at a content of $0.05 < \varphi \leq 0.30$ vol.% Cu, is characteristic of shear deformation. An intensive increase in the value of mechanical energy losses during deformation of the composite also occurs in the range of $333\text{--}358\text{ K}$. The obtained results allow a differentiated ($\Delta\text{tg}\delta$) approach to the analysis of the energy dissipation of the PVC system, which is due to the presence of nanodispersed copper as PVC filler. It has been found that the value of $\Delta\text{tg}\delta$ at different types of deformation of the composite by the U/W field increases in the entire range of changes in φ and T . Characteristically, when the temperature increases above 323 K ($\varphi = \text{const}$), the intensity of growth of $\Delta\text{tg}\delta = f(\varphi)_T$ decreases.

Taking into account the influence of low nanodispersed filler content ($\varphi \leq 0.30$ vol.% Cu) on the change in the structure of PVC sys-

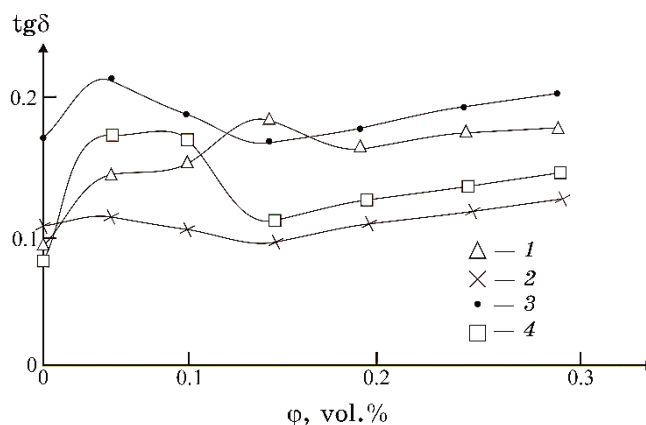


Fig. 1.

tems and the condition that $\varnothing \ll \lambda (U/Z)$, we calculate the effect of donor–acceptor interaction between the system structure units on the value of the viscoelastic characteristics of the material. Calculations performed according to relations (2), (3) showed that the value of the strength of a single donor–acceptor interaction in the PVC–Cu system is of $2.7 \cdot 10^{-11}$ N. This, according to the Kirkwood–Riseman model [13], corresponds to a shear modulus of $3.8 \cdot 10^9$ N·m⁻² as a result of the relative percentage of chlorine atoms in the PVC macromolecule and the average value of the strength of the donor–acceptor interaction.

The knowledge of the value of the dissipation energy of U/W vibrations (Fig. 1) in the original PVC ($\text{tg}\delta_1$) and composite ($\text{tg}\delta_2$) makes it possible, according to the conservation law, to determine the mechanical energy losses caused by the presence of donor–acceptor interaction forces in the form of

$$\Delta \text{tg}\delta = \text{tg}\delta_2 - \text{tg}\delta_1, \quad (8)$$

Considering the presence of donor–acceptor bonds in the PVC + Cu system as an electrical model of the Kelvin's environment [8] RC_2 , we have that

$$\Delta \text{tg}\delta = \frac{\text{Re}|\dot{\eta}_2|}{\text{Im}|\dot{\eta}_2|} = \omega\tau_2 = \omega\eta_2 G_2^{-1}. \quad (9)$$

This makes it possible, knowing the value of the shear modulus and the dissipation of the U/W field energy, according to Eq. (9), to determine the dynamic viscosity of the composite, taking into account the donor–acceptor interaction in the system:

$$\eta_2 = \frac{\Delta \text{tg}\delta}{\omega} G_2. \quad (10)$$

Figure 2 shows the concentration dependence of the dynamic viscosity of the PVC + Cu system under compression–tensile deformation under isothermal conditions ($T_1 \neq T_2$). As the content of the nanodispersed filler increases, the value of $\eta_2 = f(\varphi)|_{T_1}$ changes nonlinearly with a tendency to increase and a plateau region at $\varphi > 0.05$ vol.% Cu. For the longitudinal and shear strains, the condition $\eta_l > \eta_t$ is observed to be fulfilled at $T = \text{const}$. This indicates that a change in the amount of movement of the composite structures between adjacent infinitesimal elements of the medium volume occurs, when their velocities are different under shear and/or tensile–compressive deformation. The internal friction forces in a PVC composite between structural units due to the presence of donor–acceptor bonds in the case of shear deformation are smaller (Fig. 2)

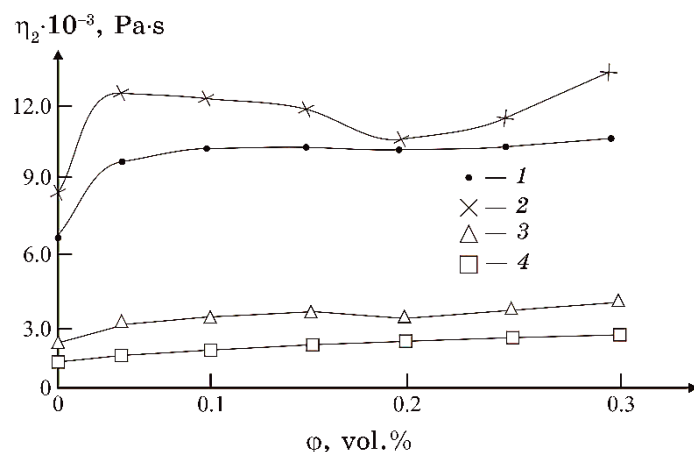


Fig. 2.

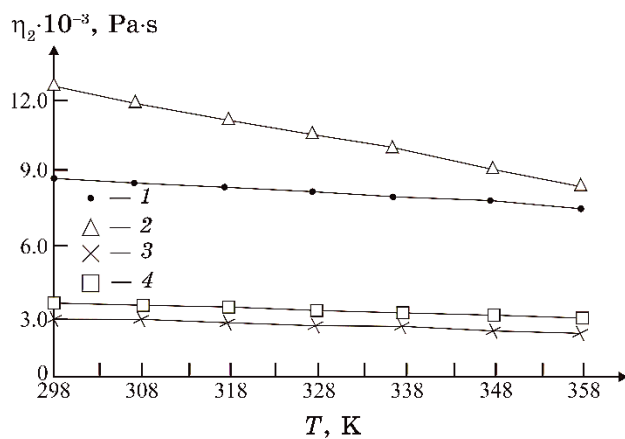


Fig. 3.

than in the tensile-compression process. With an increase in temperature (Fig. 3), the nature of the relationship between the values of $h_l > h_t$ is preserved, and the value itself decreases monotonically. This dependence is also typical for other Cu concentrations and temperature regions.

The results of the study of the temperature and concentration dependence of the dynamic moduli and viscosity per unit volume of the PVC system, which was directly affected by the donor-acceptor bond between the ingredients, allow, using the relations (5)–(7), to calculate the viscoelastic properties of the composite as a condensed body. This, in turn, makes it possible to trace the nature of the relaxation processes in the PVC system due to the formation of a do-

nor-acceptor bond between nanodispersed copper powder and a chlorine atom of the polymer matrix. It should be noted that such studies in the megahertz range of the GCS field with simultaneous determination of the real and imaginary parts of Young's and shear moduli, volume strain, and viscosity allow us to determine not only the dynamic characteristics but also the range of composite performance in wide ranges of changes in T and ϕ . The nature of the deviation of the calculated values of the viscoelastic characteristics ($\operatorname{tg}\delta_i$, η_i , E_i , G_i ($i = 1, 2$)) for PVC + Cu systems from their experimental data will allow us to assess the relaxation state of the material.

Figure 4 shows the temperature and concentration dependences of the value of the viscoelastic Young's modulus and volumetric compression of PVC systems. It is characteristic that, for all composites in the range of $298\text{ K} \leq T \leq 358\text{ K}$ and $0 < \phi \leq 0.30\text{ vol.}\%$ Cu, a non-linear change in values with a relaxation β -transition in the region of $308\text{ K} \leq T \leq 328\text{ K}$. At the same time, the most intense decrease in the value of $E = f(T)|_0$ occurs with a minimum at $\phi = 0.30\text{ vol.}\%$ Cu. Comparison of the experimental results of the dynamic viscosity with the calculated values according to Eqs. (4), (5) and (6), where $\eta = (\eta'^2 + \eta''^2)^{1/2}$, showed that, in this region of the volume content of the ingredient, they are in satisfactory agreement with each other. As the temperature increases, the action of the acceptor centres of the filler surface, as well as the increase in the mobility of Cl^- atoms of PVC, reduce the effectiveness of the donor-acceptor interaction on the relaxation properties of the composite. Due to thermal fluctuations, the time of detachment of the Cl^- atom from the ac-

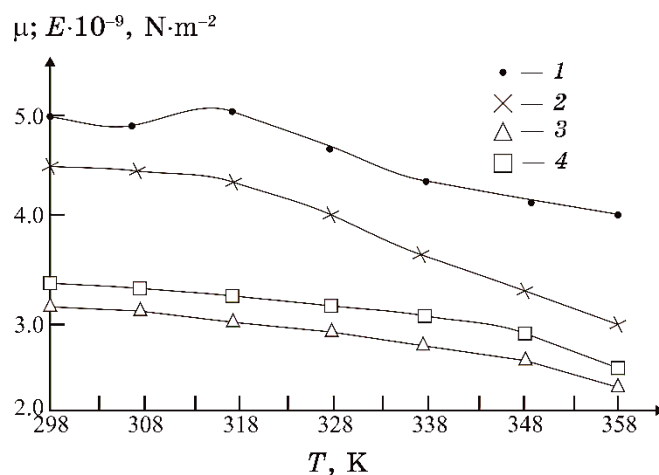


Fig. 4.

tive centre of the nanodispersed copper surface becomes shorter than the period of action of the external alternating voltage of the U/V source [14], *i.e.*,

$$\tau \leq \tau_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (11)$$

where $\tau_0^{-1} = 1.0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [8]. The equality sign in expression (11) corresponds to the temperature (T_0), starting from which there is an effective reduction in the influence of the filler on the value of the viscoelastic characteristics of the material. The calculations showed that the value of T_0 lies in the region of 400 K, indicating an increase in the thermal stability of the PVC system.

The analysis of the dependence $\tau = f(T)_\phi$ (relation (11)) states that the Arrhenius-type equation is valid for the centre of the maximum β -transition at $T = T_m$ [8]:

$$\omega\tau_i = \omega\tau_0 \exp\left(\frac{U_m}{kT_m}\right) = 1; \quad (12)$$

moreover, at $\phi = 0.30 \text{ vol.}\%$ Cu, the relaxation time of the structures in the region $300 \text{ K} \leq T \leq 331 \text{ K}$ varies in the range of $1.8 \cdot 10^{-7} - 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. At $T = 313 \text{ K}$, the value of U_m is of $5.3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, which corresponds to $\tau_i = 1.7 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. For the original PVC, at the same temperature, the value of $\tau_i = 8.9 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. Thus, the presence of the donor-acceptor interaction $\text{Cu}^+ - \text{Cl}^-$ at the PVC-Cu interface reduces the mobility of the structural elements of PVC systems, increasing their lifetime as an independent 'morphosis', *i.e.*, observed by the U/Z method at a frequency of 0.4 MHz.

If we consider that the value of the bulk viscosity and viscoelastic moduli due to donor-acceptor bonds is η_2 , G_2 , and the polymer matrix η_1 , G_2 , then, a change in the quasi-equilibrium conditions due to the energy of the U/W field will cause a non-equilibrium state with a stability criterion [6]:

$$K_c = \frac{\eta_2}{\eta_1 + \eta_2}, \quad (13)$$

The calculations of the value of K_c , using relations (4)–(6), showed that, in the regions $0 < \phi \leq 0.30 \text{ vol.}\%$ Cu, $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$, it varies in the range of 0.58, 0.62, and 0.64 for the Young's modulus, shear, and volumetric compression, respectively.

5. CONCLUSIONS

The studies show that, due to coordination bonds of the donor-

acceptor-type interaction at the interface of nanodispersed metal-flexible polymer in the regions $0 < \varphi \leq 0.30$ vol.% Cu, $298 \text{ K} \leq T \leq 358 \text{ K}$, a nonlinear change in the viscoelastic properties of the PVC–Cu system occurs, and the composite resistance to dynamic deformation in the range of ε_1 (tensile–compressive strain) $> \varepsilon_2$ (shear strain) $> \varepsilon_3$ (volume strain) increases. This increases the temperature range of the PVC system. The proposed computational methods and a Maxwell’s mechanical model can be used to predict the behaviour of other condensed media under the influence of dynamic and temperature fields.

REFERENCES

1. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **84**: 1421 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10891-011-0613-6>
2. L. A. Bulavin, *Physics of Polymers* (Kyiv: VCP KNU Taras Shevchenko National University of Kyiv–National Academy of Sciences of Ukraine: 2004).
3. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, and E. V. Lebedev, *Physics of Condensed High Molecular Weight Systems*, **10**: 85 (2004).
4. B. B. Kolupaev, V. V. Klepko, E. V. Lebedev, V. V. Levchuk, Yu. R. Maksimtsev, and B. S. Kolupaev, *Polym. Sci. Ser.*, **A57**: 139 (2015); <https://doi.org/10.1134/S09655445X15020078>
5. V. V. Nyzhnyk and T. Y. Nyzhnyk, *Physical Chemistry of Polymers* (Kyiv: Phytosociocentre: 2009).
6. S. Y. Frenkel, I. M. Tsigelny, and B. S. Kolupaev, *Molecular Cybernetics* (Lviv: Svit: 1990) (in Russian).
7. V. V. Klepko, B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, and E. V. Lebedev, *Polym. Sci. Ser.*, **B49**: 18 (2007); <https://doi.org/10.1134/S1560090407010058>
8. D. W. Van Krevelen and K. Nijenhuis, *Properties of Polymers* (Amsterdam: Elsevier: 2009).
9. P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, *Materials Research*, **12**: 1 (2009); <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
10. F. Candau and Ronald H. Ottewill, *An Introduction to Polymer Colloids* (Netherlands: Springer: 2012).
11. B. S. Kolupaev, *Relaxation and Thermal Properties of Polymers* (Lviv: Vyshaia Shkola: 1980) (in Russian).
12. S. Hunklinger and C. Enss, *Solid State Physics* (Berlin–Boston: De Gruyter: 2022); <https://doi.org/10.1515/9783110666502>
13. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, B. D. Nechyporuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskii, *Mech. Compos. Mater.*, **54**: 333 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11029-018-9743-7>
14. L. A. Bulavin, Y. F. Zabashta, and O. S. Svechnikova, *Ukrainian Physical Journal*, **44**, No. 6: 791 (1999) (in Ukrainian).

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.05.cp, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 81.20.Ev, 81.40.Pq

Si₃N₄–TiN Wear-Resistant Composite Ceramics with a Surface Layer of 2D MoSSe Nanostructures

R. V. Lytvyn¹, N. B. Konih-Ettel¹, I. A. Poliakov¹, I. V. Kud¹,
O. M. Myslyvchenko¹, V. G. Kolesnichenko¹, O. M. Postrelko¹,
L. M. Kulikov¹, M. Yu. Barabash^{2,3,4,5}, and O. B. Zgalat-Lozynskyy¹

¹*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Sciences, N.A.S. of Ukraine,
3, Omeljan Pritsak Str.,
UA-03142 Kyiv Ukraine*

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

³*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

⁴*Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,
39, Degtyarivska Str.,
UA-03113 Kyiv, Ukraine*

⁵*Institute for Applied Control Systems, N.A.S. of Ukraine,
42, Academician Hlushkov Ave.,
UA-03187 Kyiv, Ukraine*

The paper presents the results of the development and tribological evaluation of a system based on Si₃N₄–25 wt.% TiN composite ceramic with a surface layer of solid lubricant composed of substitutional solid solution of 2D MoSSe (molybdenum sulphoselenide) nanostructures. The Si₃N₄–TiN composite powder is synthesized by thermal reaction of precursors. Dense ceramic specimens with a relative density of 0.98 and a microhardness of 15.7 GPa are fabricated by spark plasma sintering at a maximum temperature of 1800°C. 2D MoSSe nanostructures are synthesized by chemical vapour deposition. A solid lubricant layer of 2D MoSSe nanostructures is deposited on the surface of the ceramic specimens by ultrasound-assisted deposition in ethanol, followed by drying and annealing at 200°C. Tribological tests are performed under dry sliding and with a solid lubricant layer according to the ball-on-disk scheme in contact with ceramic and steel counterbodies. As shown, the presence of 2D MoSSe reduces significantly the friction force and linear wear: for the ceramic counterbody, linear wear decreases by a factor of 10–20 depending on the loading re-

gime. The friction force in the tribosystem with the solid lubricant, as compared to that under dry sliding, decreases by a factor of 2–6 for the steel indenter under dynamic-loading conditions and by a factor of 2–10 for the ceramic indenter, depending on the sliding time. The SEM and EDS data confirm the formation of a dense tribolayer based on 2D MoSSe. This layer reduces the adhesive and abrasive wear under friction in the ceramic–lubricant–steel tribosystem. The obtained results create prerequisites for using developed materials in hybrid bearings and other friction units operating under extreme conditions.

В роботі представлено результати дослідження з розробки та триботестування системи з композиційної кераміки складу Si_3N_4 –25 мас.% TiN із поверхневим шаром твердого мастильного матеріалу з нанокристалічного порошку твердого розчину заміщення сульфідоселеніду Молибдену 2D-MoSSe. Композиційний порошок Si_3N_4 –TiN одержано термічною синтезом з прекурсорів. Компактні керамічні зразки із густиною у 0,98 від теоретичної та мікротвердістю у 15,7 ГПа виготовлено методом іскроплазмового спікання за максимальної температури у 1800°C. Наноструктури 2D-MoSSe синтезовано методом хемічного осадження з парової фази. Шар твердого мастила з наноструктур 2D-MoSSe нанесено на поверхню керамічних зразків методом ультразвукового осадження в етилені з наступною сушкою та відпалом за температури у 200°C. Проведено триботести в умовах сухого тертя та з шаром твердого мастила за схемою площина–куля у контакті з керамічним і крицевим контртілами. Показано, що присутність 2D-MoSSe істотно знижує силу тертя та лінійний знос: у парі з керамічним контртілом лінійний знос зменшується у 10–20 разів залежно від режиму навантаження. У порівнянні з сухим тертям сила тертя в трибосистемі з твердим мастилом зменшується для крицевого індентора за динамічних умов навантаження в 2–6 разів, для керамічного індентора — в 2–10 разів в залежності від тривалості тертя. За даними сканувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії у трибосистемі кераміка–мастильний шар–крицеве контртіло утворюється щільний трибошар на основі 2D-MoSSe, який сприяє зниженню адгезійного й абразивного зношування під час тертя. Одержані результати створюють передумови для застосування розроблених матеріалів у гібридних вальницях та інших вузлах тертя, що працюють в екстремальних умовах.

Key words: composite ceramic, Si_3N_4 , TiN, spark plasma sintering, solid lubricant, 2D nanostructures, MoSSe, wear resistance.

Ключові слова: композиційна кераміка, Si_3N_4 , TiN, іскроплазмове спікання, тверде мастило, 2D-наноструктури, MoSSe, зносостійкість.

(Received 16 July, 2025)

1. INTRODUCTION

In Ukraine, the technical ceramic market actively developed until

2022, and now, in wartime with import restrictions, its rapid growth is expected. The most promising directions for the import substitution of components of critical import are the productions of wear-resistant composites and modern lubricants for operation under extreme conditions. Wear-resistant ceramics for operation under conditions of high loads and temperatures are traditionally manufactured from silicon nitride, but to increase substantially the wear resistance, it is necessary to select friction couples and a lubricant that corresponds to the operating conditions. In the production of hybrid bearings with balls based on silicon nitride, as the second material of the friction couple, components based on steel are used [1–3]. Unfortunately, in most cases, the operation of a ceramic–steel couple under extreme conditions is limited by the rapid wear of steel components [4–8]. In this connection, the search for new friction couples for ceramic materials based on silicon nitride, the development of efficient lubricants, and the determination of functioning regularities of friction couples depending on the physico-mechanical characteristics of the materials of tribological conjunctions is an urgent problem.

The structure and composition of wear-resistant composites based on silicon nitride substantially influence their tribological and mechanical properties. Researchers of modern wear-resistant ceramics are giving most attention to the determination of the influence of the composition of materials based on silicon nitride and the size of structural elements [8–15]. The structural factor (grain size and porosity), as a rule, depends on the chosen consolidation method of the wear-resistant composite. For instance, in Ref. [8], tribotests of counterbodies made of commercial silicon nitride powder with a grain size above 1 μm were carried out according to the ‘ball-on-disk’ scheme under condition of marginal lubrication and dry friction. An analysis of the obtained data showed that the tribological properties of silicon nitride substantially increased as a result of imparting nanostructuring to it. However, at the same time, the fracture toughness of such ceramics substantially decreases, which limits the field of application of nanocrystalline wear-resistant ceramics based on silicon nitride. The tribological properties can be improved by introducing titanium nitride into the composition [8, 10, 12, 14, 15]. As compared to monolithic Si₃N₄ ceramics, Si₃N₄-TiN composites demonstrate a higher wear resistance and a smaller coefficient of friction. At the same time, the mechanical properties of ceramic composites based on silicon nitride can be improved by the formation of a bimodal granular structure [10, 12].

One way of solving the problem of improving the functional characteristics of wear-resistant ceramics is to achieve a macroscale super lubricating ability of materials to minimize friction, in par-

ticular by using two-dimensional (2D) materials [16–20]. Due to the weak interlayer interaction, 2D materials have the potential to achieve the superlubrication effect. Most investigations are devoted to graphene-like monolayers and nanoparticles ('few-layers') of layered *d*-transition metal dichalcogenides, which are 2D inorganic analogues of graphene, and to their numerous nanoheterostructures (van der Waals nanostructures) [20]. Among these, molybdenum disulphide with the 2H-MoS₂ structure type and materials based on carbon (including graphite and graphene) are best studied [20, 21]. At present, micron powders of natural MoS₂ with a layered structure are successfully used in industrial scales as efficient solid lubricants and are components of numerous antifriction materials (industrial lubricants, oils, greases, and coatings) due to the relatively widespread availability of commercial micron powders of MoS₂ of natural origin. In practice, solid lubricant additives to oils and greases are successfully used only in the case of very small particle size that makes it possible to stabilize their suspension and prevent the deposition of lubrication systems on filters. Another limitation to using MoS₂–steel friction systems is the formation of iron sulphide (FeS₂) or solid iron solutions in molybdenum disulphide, which is accompanied by the fracture of the surface of steel structural elements and an unpredictable change in the properties of the lubricant [22]. A possible way of solving this problem is to reduce the sulphur content, in particular to replace sulphur by selenium by the method of using substitutional solid solutions 2D MoS_{2-x}Se_x ($0 \leq x \leq 2$), which will kinetically limit the formation of undesirable FeS₂. For instance, the use of nanopowders of 2D MoS_{2-x}Se_x ($0 \leq x \leq 2$) substitutional solid solutions as a solid lubricant or additives to lubricants or oils is a promising direction of improving the operation of hybrid or other friction units.

Wear-resistant materials for the transport, machine building, chemical, and aerospace industries often operate under extreme conditions of high or ultralow temperature and high pressure, which leads to their intensive wear. The use of a lubrication system based on nanopowders of 2D MoS_{2-x}Se_x ($0 \leq x \leq 2$) substitutional solid solutions in combination with the components of tribological conjunctions of the composite nanoceramic will favour an increase in the service life of machines and mechanisms and the assurance of high energy efficiency indices.

Thus, the aim of the work is to investigate the preparation conditions of Si₃N₄–TiN wear-resistant composite materials, deposit of solid lubricant layer from substitutional solid solution of molybdenum sulphide selenide 2D MoS_{2-x}Se_x ($x = 1$) nanostructures, and determine the tribological characteristics of the obtained tribosystem in friction couples with a ceramic and a steel counterbody.

2. INITIAL MATERIALS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The initial material for the manufacture of composites was a 75 mass% Si₃N₄ + 25 mass% TiN powder mixture (corresponds to a volume content of titanium nitride of 17%), which was obtained by the synthesis technology developed in the IPMS N.A.S.U. and described in Refs. [23, 24]. This technology assumes the use of commercial silicon nitride and titanium powders, which are available in the Ukrainian market as precursors. The micron Si₃N₄ powder (DZKhR LLC, Ukraine) and titanium powder with a mean particle size of 0.5 mm ('Velta' Mining Company, Ukraine) were subjected to mechanical mixing to reduce the powder particle size and provide a homogeneous distribution of the components. Mixing was performed in a Pulverisette 6 planetary mill (Fritsch GmbH, Germany) in ethanol using a drum and milling balls made of silicon nitride at a rotational speed of 400 rpm and a ball-to-powder weight ratio of 4:1 for 5 h. The prepared mixture was subjected to heat treatment in an SNV-1.3,1/20-I1 high-temperature electric furnace in the temperature range of 1100–1400°C in a vacuum of $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Pa and in a nitrogen atmosphere to synthesize Si₃N₄-25 mass% TiN composite powder.

Spark plasma sintering (SPS) was carried out in a FCT HP D25 furnace (Systeme GmbH, Germany) in a graphite die with a diameter of 20 mm in a nitrogen atmosphere at maximum temperature of 1800°C, maximum pressure $P = 30\text{--}50$ MPa, and heating rate of 70–100°C/min. Aluminium and yttrium oxides in amounts of 5 mass% and 6 mass%, respectively, were added to the synthesized powder to intensify densification in sintering. Sintering regimes were chosen on the basis of information about densification of powder compositions [25] to achieve a maximum density. The change in the linear size of specimens was evaluated from the displacement of the upper punch at a stationary lower punch.

The nanocrystalline powder of the substitutional solid solution 2D MoS_{2-x}Se_x ($x = 1$, in what follows, MoSSe) was synthesized by the chemical vapour deposition method (CVD) at the interaction of the constituent elements (MPCh high-purity molybdenum powder, elemental sulphur and selenium powders of more than 99.9% purity in stoichiometric ratios Mo:S:Se = 1:1:1 in evacuated quartz ampoules in modes tested by the authors under laboratory conditions [26].

The x-ray analysis of the synthesized 2D MoSSe nanostructures was carried out on an HZG-4A automated powder diffractometer in FeK_α-radiation by full-profile method, including the determination of the average sizes of anisotropic nanoparticles. The indexing of XRD patterns, the refinement of the parameters of elementary cells by the least square method (LSM) and structural parameters were

performed by the WinCSD software for structural calculations [27]. The average sizes of anisotropic nanoparticles were determined by the method of line broadening analysis (Scherrer formula). In the analysis of the functions of physical expansion, the possible distortions of the crystal structure (Stokes formula) was taken into account. Corresponding computer calculations of the nanoparticles' average sizes in the crystallographic directions [013] and [110] were performed with the help of the improved WinCSD [27].

The surface of sintered ceramic Si_3N_4 -TiN specimens was covered by 2D MoS₂ nanostructures as lubricant coating by deposition after ultrasonic treatment (cavitation mode) for 1 h in ethanol. After deposition, the obtained specimens were air-dried at room temperature and annealed in the air at 200°C for 3.5 h. The thickness of coating 2D MoS₂ was estimated to be of about 17 μm by gravimetric method.

SEM analysis was performed with Mira 3 scanning electron microscope (Tescan, Czech Republic).

The friction and wear parameters of a ceramic Si_3N_4 -TiN specimen were investigated at room temperature on an automated tribodynamic complex (ATKD) with a module of dynamic loading in the quasi-stationary and dynamic operating modes [15]. Tribological tests were carried out according to the plane-ball scheme in couples with counterbodies, namely a ceramic (Si_3N_4) or a steel (ShKh-15) ball 8 mm in diameter [28–31]. Wear tests of a clean surface of the Si_3N_4 -TiN ceramic and a ceramic surface after deposition of a lubricant layer from the 2D MoS₂ nanopowder on it were carried out. The mean sliding speed was of 1.47 mm/s. This value was chosen to model microsliding in ball bearings operating at a speed of ≈ 105 rpm [32]. The test time was chosen equal to 30 min to provide a stable friction mode. The tests included static and dynamic loading. Dynamic loading combines the action of a static load of 30 N and an oscillating load with amplitude of 4.5 N and a frequency of 25 Hz, which modulates oscillations of the load in ball bearings [5]. The parameters of tribotechnical tests were chosen on the basis of results of previous investigation of similar composite materials based on silicon nitride [6–8, 15]. The combination of the static and dynamic loading makes it possible to investigate the contribution of different mechanisms into wear processes. It has been previously shown on a large series of materials (from aluminium alloys to ceramics) that dynamic loading reduces the force of friction and the adhesive component of wear, but can increase wear, when its main mechanism is fatigue or abrasive wear [5–8, 29–33]. In tribotests, the friction force, the size of the contact spot, and linear wear were determined from the profile of the tribocontact zone. The system for measuring the friction force consists of a calibrated elastic ele-

ment sensitive to an inductive displacement sensor and a 12-bit analog-to-digital converter [15]. Wear was measured on a Leeb 462 surface roughness tester.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Si₃N₄-TiN Ceramic Material

For the sintering of ceramic specimens, the composite powder based on silicon nitride and obtained by thermal synthesis from precursors was used. According to the XRD data, it contains 83 mass% Si₃N₄ and 25 mass% TiN (Fig. 1).

According to data of the SEM and EDS analyses, the synthesis product is a highly disperse composite powder containing TiN (light phase **B**) and β -Si₃N₄ (dark phase **A**) (Fig. 2) in the form of a mixture of agglomerates of titanium nitride particles with a size of 30–200 nm in the β -Si₃N₄ matrix. Before sintering, the powder was subjected to deagglomeration in the Pulverisette 6 planetary mill to homogenize the distribution of the components.

As a result of spark plasma sintering of the composite Si₃N₄-TiN powder, dense specimens of cylindrical shape were obtained. The analysis of the densification data of a specimens showed that, in the temperature range of 700–900°C, a negative shrinkage took place as a result of the thermal expansion of the graphite die. Intensive densification begins at a temperature of $\approx 1350^\circ\text{C}$, which can be associated with the formation of a eutectic liquid phase in the SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ system. A maximum densification rate of ≈ 1.6 mm/min is attained at $\approx 1470^\circ\text{C}$, which agrees with analogous data for composite materials containing nanodisperse titanium nitride particles

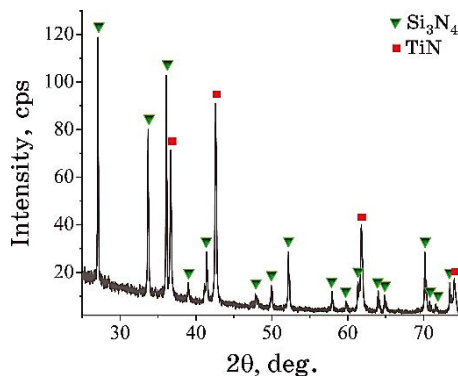


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the Si₃N₄-25 mass% TiN composite powder.

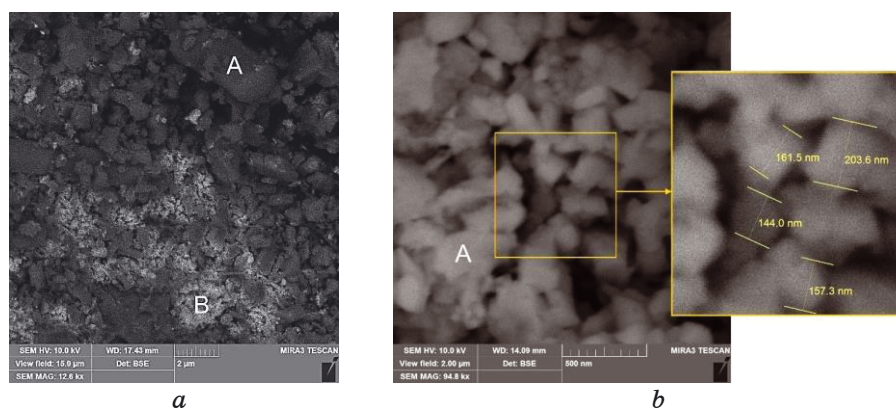


Fig. 2. SEM image of the synthesized composite powder (A— Si_3N_4 , B—TiN): *a*—general view; *b*—region with a dominant titanium nitride content.

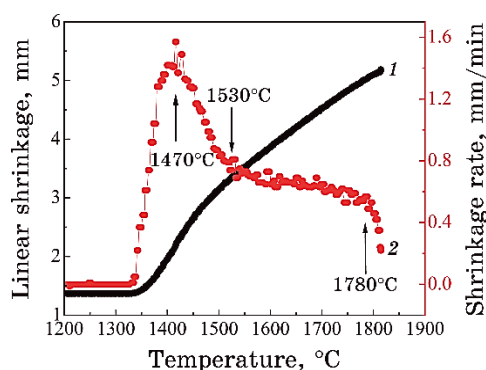


Fig. 3. Temperature dependence of densification parameters in the SPS process: 1—linear shrinkage of the specimen; 2—densification rate.

[10, 34] (Fig. 3). Then, the densification rate decreases down to 0.6–0.8 mm/min and remains constant in the temperature range of 1530–1780 °C.

The analysis of the microstructure of the Si_3N_4 –TiN composite consolidated by SPS showed zonal isolation with the formation of regions of predominant content of titanium nitride grains (Fig. 4). Moreover, acicular silicon nitride grains are observed, which is characteristic of sintering with the formation of a liquid phase after attainment of high temperatures.

On the whole, the structure of the Si_3N_4 –TiN composite is bimodal, where silicon nitride grains with a size up to several microns as well as titanium nitride and silicon nitride grains with a size of

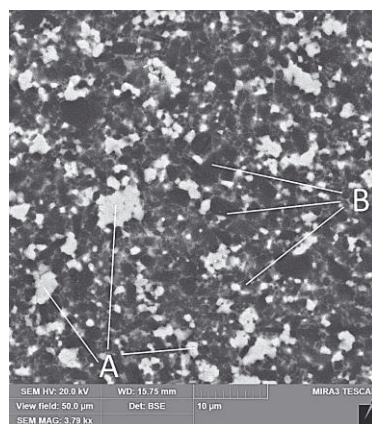


Fig. 4. SEM image of the Si₃N₄-TiN ceramic sintered by the SPS at temperature of 1800°C: A—TiN, B—Si₃N₄.

200–500 nm are present. The specimens of the Si₃N₄-TiN composite material sintered at 1800°C had a relative density of 98% and a microhardness of 15.7 ± 0.8 GPa.

3.2. Analysis of the Synthesized 2D MoSSe Nanostructures

It was established by x-ray data that the synthesized anisotropic 2D MoSSe nanostructures were homogeneous in chemical composition, with type of the layered structure (2H-MoS₂) and the type of nanostructures (2D, few-layers nanosheets), did not contain foreign impurities, including roentgen-amorphous impurities, phases, and other nanostructures, as well as micron particles. The average sizes of 2D MoSSe nanoparticles in the crystallographic direction [013] and [110] are $d_{[013]} = 4.9(3)$ nm and $d_{[110]} = 22.6(1)$ nm, respectively; the parameters of the elementary cell of 2D MoSSe are $a = 0.3209(1)$ nm and $c = 1.2637(7)$ nm.

According to SEM data analysis, the synthesized 2D MoSSe nanoparticles have clear facets (hexagons form) that testifies to the stationarity of the physicochemical conditions of their growth. The nanoparticles form agglomerates as a result of the action of common crystallization centres in the initial stage of the growth process (Fig. 5).

3.3. Tribological Characteristics of Ceramic–Ceramic and Ceramic–Metal Friction Couples with 2D MoSSe Solid Lubricant

The surface of sintered ceramic Si₃N₄-TiN specimens was covered

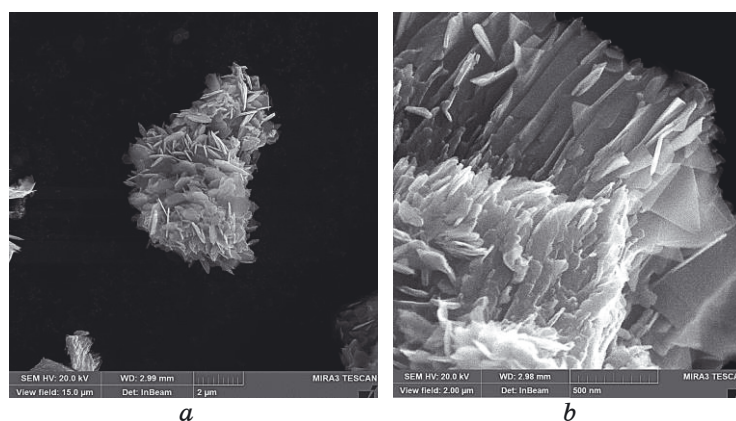


Fig. 5. SEM images of agglomerated 2D MoSSe nanoparticles in view field of: *a*—15 μm , *b*—2 μm .

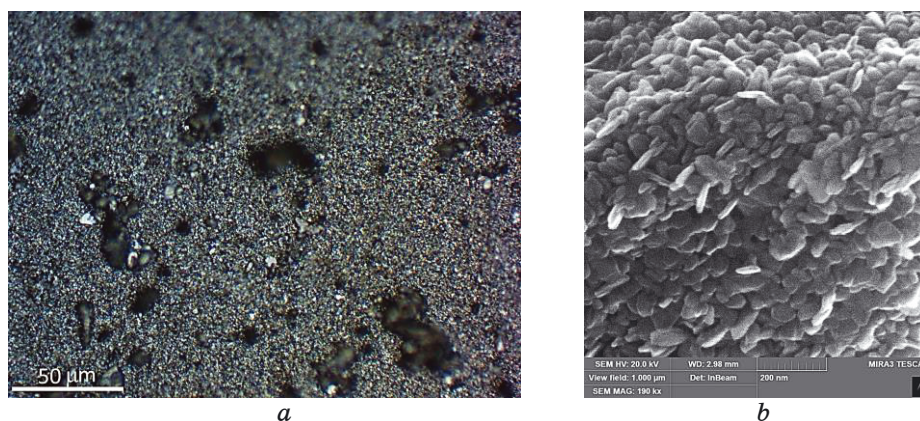


Fig. 6. The surface of the ceramic specimen covered with 2D MoSSe solid lubricant: *a*—optical image in view field of 200 μm ; *b*—SEM image in view field of 1 μm .

by 2D MoSSe nanostructures as lubricant coating to reduce the shear resistance in the region of tribocontact and friction coefficient (Fig. 6).

The adhesion strength of the coating and its influence on the tribotechnical indices depend on the initial state of the surface of the sintered ceramic material and its mechanical properties. The fact that sliding with a low shear resistance in MoSSe favours a decrease in friction and wear is undeniable. Micrographs of worn surfaces demonstrate that the presence of the MoSSe lubricant layer leads to the formation of a tribolayer in the tribocontact zone in the cases of

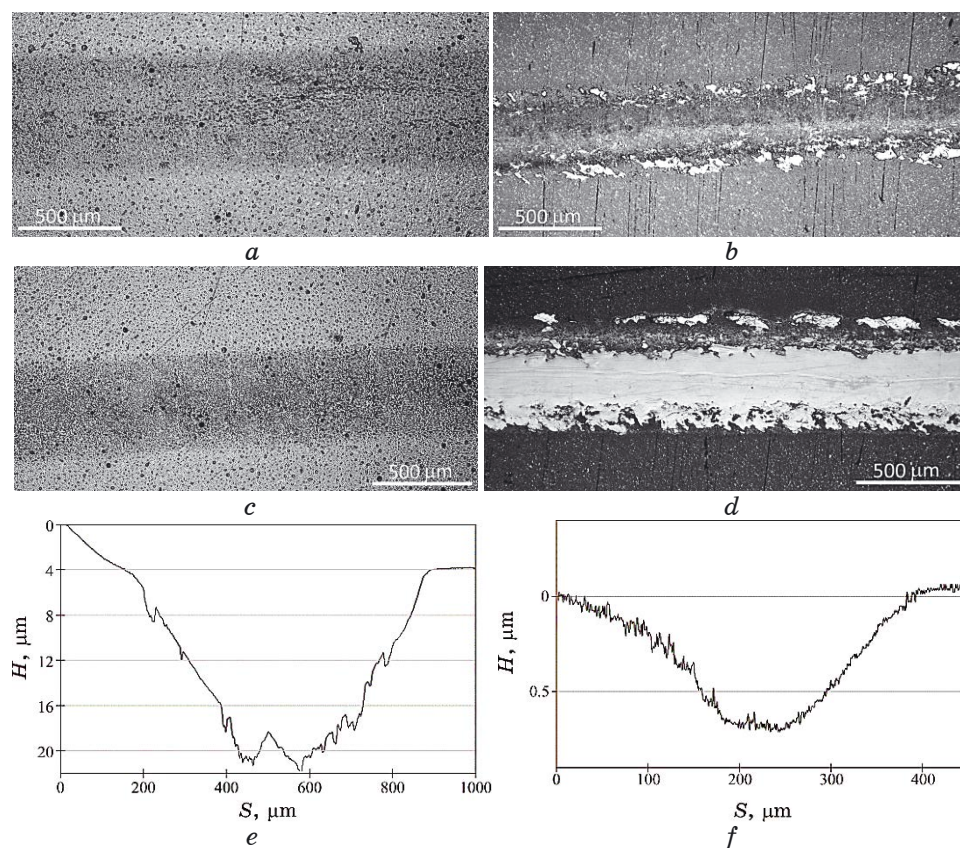


Fig. 7. Tribocontact surface on sintered Si_3N_4 -TiN specimens: *a*—with ceramic counterbody; *b*—with ceramic counterbody and 2D MoSSE solid lubricant; *c*—with steel counterbody; *d*—with steel counterbody and 2D MoSSE solid lubricant; *e*—surface profile of friction zone with ceramic counterbody; *f*—surface profile of friction zone with ceramic counterbody and 2D MoSSE solid lubricant.

both the steel and the ceramic counterbody (Fig. 7, *b*, *d*).

The morphology of the tribolayer changed depending on the material of the counterbody and the type of loading (static or dynamic). Under dynamic loading, an almost continuous surface layer formed for the ShKh15 counterbody (Fig. 7, *d*). For the ceramic counterbody, the formed layer was fragmented but sufficiently dense to influence the obtained results (Fig. 7, *b*).

According to the EDS data, the tribolayer consists of Mo, S, Se, and the material of the counterbody. In friction without lubricant, a tribolayer did not form (Figs. 7, *a*, *c*), which led to the intensive wear and damage of the surface. In the presence of 2D MoSSE coat-

ing, a noticeable damage of the surface of the ceramic material did not occur, which confirms the efficiency of the used approach for decreasing the adhesive interaction between solid surfaces during tribocontact.

A substantial decrease in the wear after introduction of the MoSSe solid lubricant into the tribocontact zone was detected also by the analysis of the tribocontact surface profile (Figs. 7, *e, f*). The presence of solid lubricant nanostructures abruptly decreases the linear wear of the surface specimen in the couple with a ceramic indenter, namely by a factor of 20 under static conditions and by a factor of 10–11 under conditions of dynamic loading (Fig. 8). A significant reduction in linear wear of the steel counterbody lubricated with MoSSe compared to dry sliding was observed; however, its reliable quantification was complicated by the presence of a dense tribolayer. Additionally, a decrease in the friction force under dynamic loading conditions was recorded, amounting to 2–6-fold

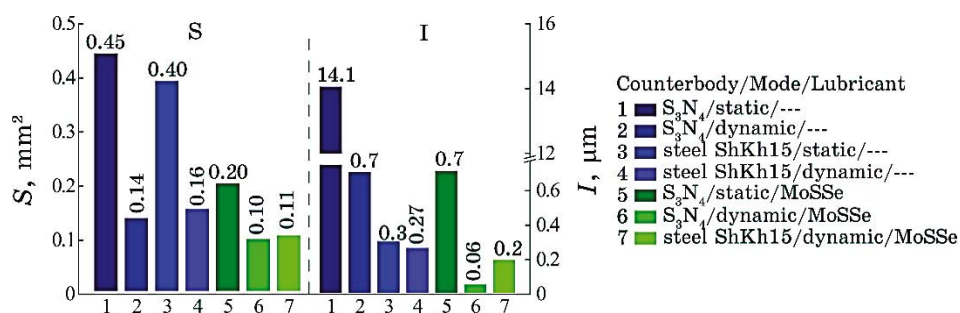


Fig. 8. Area of the contact spot (S) and the linear wear (I) of the Si_3N_4 -TiN composite material before and after deposition of the 2D MoSSe solid lubricant.

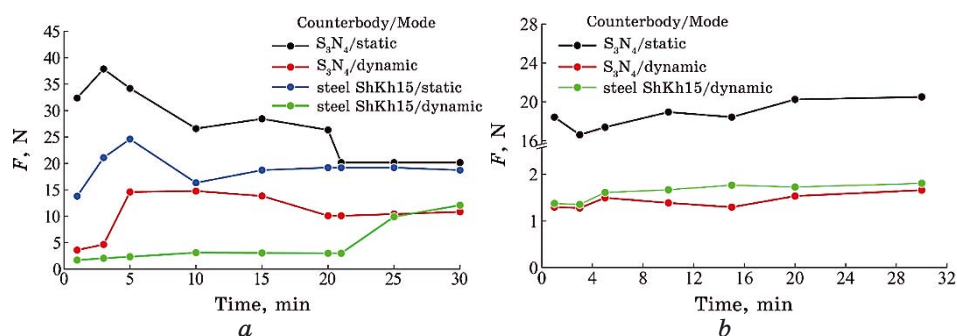


Fig. 9. Friction force (F) on the Si_3N_4 -TiN surface: a —dry friction, b —friction with the 2D MoSSe solid lubricant.

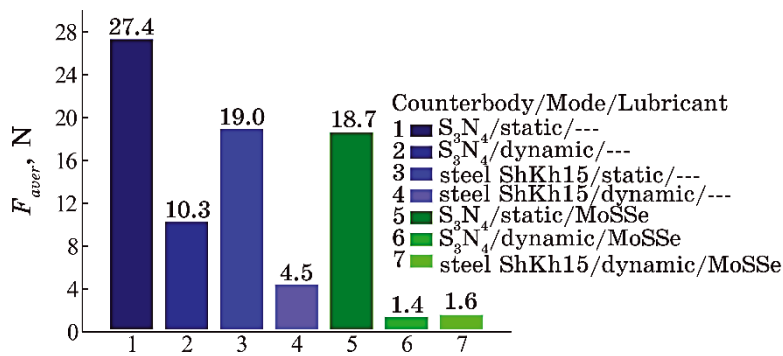


Fig. 10. Mean force of friction (F) of Si₃N₄-TiN before and after deposition of the 2D MoS₂Se solid lubricant.

reduction for the steel indenter and 2–10-fold reduction for the ceramic indenter, depending on the sliding time (Fig. 9).

These results clearly emphasize the importance of controlling adhesive interactions of the materials of the friction couple [35]. On the whole, the obtained results testify to the fact that adhesive wear rather than the abrasive wear is a dominant wear mechanism. This conclusion is true for both ceramic/steel and ceramic/ceramic contacts. This is why the reduction of adhesive interaction is of critical importance for improving the tribological characteristics of the ceramic based on Si₃N₄ (Fig. 10).

4. CONCLUSIONS

A complex investigation on obtaining a tribosystem from a wear-resistant composite ceramic based on silicon nitride was performed using a modern technology for synthesis of composite powders and their consolidation and surface covered with solid lubricant of molybdenum sulphoselenide solid solution 2D MoS_{2-x}Se_x ($x = 1$) nanostructures. Specimens of the Si₃N₄-25% TiN dense composite ceramic with a submicron granular structure, a relative density of 98%, and a microhardness of 15.7 ± 0.8 GPa were obtained by the spark plasma sintering. A solid lubricant layer of 2D MoS₂Se nanostructures was deposited on the surface of the ceramic specimens by ultrasound-assisted deposition in ethanol.

The tribotechnical characteristics of the obtained Si₃N₄-TiN composite in couples with a ceramic and a steel counterbody under dry friction conditions and after introduction of the 2D MoS₂Se solid lubricant into the tribocontact region were determined. It was established that the introduction of the 2D MoS₂Se lubricant interlayer promotes the formation of a tribofilm and substantially reduc-

es the linear wear under static and dynamic loading conditions (by a factor of 20 and 10–11, respectively). At the same time, the solid lubricant reduced the friction forces under dynamic loading conditions by a factor of 2–6 for the steel indenter and by a factor of 2–10 for the ceramic indenter. The obtained results demonstrate that the tribofilm based on 2D MoSSe nanostructures forms more readily under dynamic loading for the ceramic/steel couple, which corresponds to the conditions of hybrid bearings. The obtained results create prerequisites for using developed materials in hybrid bearings and other friction units operating under extreme conditions.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors of the paper R. V. Lytvyn, I. V. Kud, N. B. Konih-Ettel, L. I. Kulikov, O. B. Zgalat-Lozynskyy note that the presented investigations were performed with support of the National Research Foundation of Ukraine, project No. 2023.04/0046 ‘New lubricant additives of 2D-nanostructures of solid solutions of transition metal dichalcogenides for the modification of ceramic and hybrid bearings for aviation equipment’.

The authors thank Dr. Lev Axelrud from the Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine, for the x-ray analysis.

REFERENCES

1. P. Švec, A. Brusilová and J. Kozánková, *Materials Engineering*, **16**, No. 1: 34 (2008).
2. M. Belmonte, P. Miranzo, M. I. Osendi, and J. R. Gomes, *Wear*, **266**, Nos. 1–2: 6 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.05.004>
3. B. Su, C. Lu, and C. Li, *Machines*, **12**, No. 8: 510 (2024); <https://doi.org/10.3390/machines12080510>
4. V. G. Kolesnichenko, O. B. Zgalat-Lozinskii, V. T. Varchenko, M. Herrmann, and A. V. Ragulya, *Powder Metall Met. Ceram.*, **53**, Nos. 11–12: 680 (2015); <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9663-1>
5. O. Zgalat-Lozynskyy, I. Kud, L. Ieremenko, L. Krushynska, D. Zyatkevych, K. Grinkevych, O. Myslyvchenko, V. Danylenko, S. Sokhan, and A. Ragulya, *Journal of the European Ceramic Society*, **42**, No. 7: 3192 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.033>
6. K. Adachi, K. Hokkirigawa, and K. Kato, *Wear*, **151**, No. 2: 291 (1991); [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90256-T](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90256-T)
7. O. Zgalat-Lozynskyy, V. Varchenko, N.I. Tischenko, A. Ragulya, M. Andrejczuk, and A. Polotai, *Tribology International*, **91**: 85 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.06.027>
8. I. Schulz, M. Herrmann, I. Endler, I. Zalite, B. Speisser, and J. Kreusser, *Lubrication Science*, **21**, No. 2: 69 (2009); <https://doi.org/10.1002/ls.72>
9. M. Herrmann, Z. Shen, I. Schulz, Hu. Jianfeng, and B. Jancar, *Journal of*

- Materials Research*, **25**, No. 12: 2354 (2010); <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0313>
10. O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya, M. Herrmann, M. Andrzejczuk, and A. Polotai, *Archives of Metallurgy and Materials*, **57**, No. 3: 853 (2012); <https://doi.org/10.2478/v10172-012-0093-5>
 11. F. Gutierrez-Mora, A. Erdemir, K. C. Goretti, and J. L. Routbort, *Tribology Letters*, **18**, No. 2: 231 (2005); <https://doi.org/10.1007/s11249-004-2747-6>
 12. O. Zgalat-Lozynskyy, M. Andrzejczuk, V. Varchenko, M. Herrmann, A. Ragulya, and A. Polotai, *Materials Science and Engineering: A*, **606**: 144 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.109>
 13. V. G. Kolesnichenko, V. P. Popov, O. B. Zgalat-Lozinskii, L. A. Klochkov, T. F. Lobunets, A. I. Raichenko, and A. V. Ragulya, *Powder Metall Met. Ceram.*, **50**, No. 157: 11106 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11106-011-9313-1>
 14. J. Tatami, E. Kodama, H. Watanabe, H. Nakano, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, and A. Azushima, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **116**, No. 1354: 749 (2008); <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.749>
 15. O. B. Zgalat-Lozynskyy, L. I. Ieremenko, I. V. Tkachenko, K. E. Grinkevich, S. E. Ivanchenko, A. V. Zelinskiy, G. V. Shpakova, and A. V. Ragulya, *Powder Metall Met. Ceram.*, **60**, No. 9: 597 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00272-2>
 16. K. Holmberg and A. Erdemir, *Friction*, **5**, No. 3: 263 (2017); <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>
 17. B. R. Manu, A. Gupta, and A. H. Jayatissa, *Materials*, **14**, No. 7: 1630 (2021); <https://doi.org/10.3390/ma14071630>
 18. M. Samadi, *Nanoscale Horiz.*, **3**, No. 2: 90 (2018); <https://doi.org/10.1039/C7NH00137A>
 19. D. Berman, A. Erdemir, and A. V. Sumant, *ACS Nano*, **12**, No. 3: 2122 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09046>
 20. D. Berman, S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, and A. V. Sumant, *Science*, **348**, No. 6239: 1118 (2015); <https://doi.org/10.1126/science.1262024>
 21. Y. Meng, J. Xu, Z. Jin, B. Prakash, and Y. Hu, *Friction*, **8**, No. 2: 221 (2020); <https://doi.org/10.1007/s40544-020-0367-2>
 22. H. Li, J. Wang, S. Gao, Q. Chen, L. Peng, K. Liu, and X. Wei, *Adv. Mater.*, **29**, No. 27: 1701474 (2017); <https://doi.org/10.1002/adma.201701474>
 23. R. Lytvyn, I. Kud, O. Myslyvchenko, R. Medyukh, L. Krushynska, and O. Zgalat-Lozynskyy, *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, **21**, No. 4: 2596 (2024); <https://doi.org/10.1111/ijac.14683>
 24. I. V. Kud, L. I. Ieremenko, L. A. Krushynska, D. P. Zyatkevych, O. B. Zgalat-Lozynskyy, and O. V. Shyrokov, *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proc. in Physics* (2020), vol. **247**, p. 23; https://doi.org/10.1007/978-3-030-52268-1_2
 25. O. Zgalat-Lozynskyy, M. Herrmann, and A. Ragulya, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **31**, No. 5: 809 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.030>
 26. L. M. Kulikov, N. B. Konig-Ettel, L. Yu. Matzui, A. P. Naumenko, T. A. Len, I. V. Ovsienko, and V. I. Matzui, *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Springer Proc. in Physics* (2017), vol. **195**, p. 845; https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_65

27. L. Akselrud and Y. Grin, *Journal of Applied Crystallography*, **47**, No. 2: 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
28. J. Yao, Y. Wu, J. Sun, J. Tian, P. Zhou, Z. Bao, Z. Xia, and L. Gao, *Materials Research Express*, **8**, No. 3: 035701 (2021); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abe8ab>
29. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskyi, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, M. O. Iefimov, and K. E. Grinkevych, *Wear*, **462–463**: 203494 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203494>
30. D. A. Lesyk, S. Martinez, B. N. Mordyuk, V. V. Dzhemelinskyi, A. Lamikiz, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, and K. E. Grinkevych, *Surface and Coatings Technology*, **328**: 344 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.045>
31. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**, Nos. 1–2: 84 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.07.011>
32. R. J. Yeo, N. Dwivedi, L. Zhang, Z. Zhang, C. Y. H. Lim, S. Tripathy, and C. S. Bhatia, *Nanoscale*, **9**, No. 39: 14937 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7NR03737F>
33. R. V. Lytvyn, K. E. Grinkevich, O. M. Myslyvchenko, I. V. Trachenko, O. M. Bloshchanevych, S. E. Ivanchenko, O. V. Derev'yanko, A. I. Stegnyy, V. D. Belik, and O. B. Zgalat-Lozynskyy, *Powder Metall Met. Ceram.*, **62**, No. 9: 611 (2024); <https://doi.org/10.1007/s11106-024-00421-9>
34. M. V. Zamula, A. V. Derevyanko, V. G. Kolesnichenko, O. B. Zgalat-Lozinskii, and A. V. Ragulya, *Powder Metall Met. Ceram.*, **54**, No. 1: 1537 (2015); <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9673-z>
35. K. Grinkevych, O. Zgalat-Lozynskyy, N. Konih-Ettel, S. Dudka, I. Kud, S. Kyryliuk, E. Mucoz-Cortés, and R. Nevshupa, *Tribology International*, **212**: 110913 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2025.110913>

PACS numbers: 61.43.Gt, 62.23.St, 68.37.Hk, 77.84.Bw, 77.84.Lf, 81.05.Rm, 83.80.Fg

Effect of Copper-Oxide-Nanoparticles'-Modified Paints to Properties of Cement-Based Mortar Exposed to Seawaters

Andrie Harmaji¹, Soleh Wahyudi², and Rizky Febrian Sutrisno²

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

²*Department of Metallurgical Engineering,
Institut Teknologi Sains Bandung,
Cikarang, Indonesia*

Concrete fouling is the accumulation of unwanted material on solid surfaces caused by seawater exposure. Copper oxide (CuO) nanoparticles can be added to protect concrete layer. This study analyse the performance of paint mixed with various amounts of copper oxide nanoparticles and copper-based film applied to cement-based mortar immersed in seawater. The mortar is then soaked in seawater for 7 and 28 days. To measure the effectiveness of the protective layer, compressive test and scanning electron microscopy characterization are conducted to selected samples. The compressive results show that seawater decreases the compressive strength of the sample. Mortar with 7.5% -CuO-nanoparticles' protective layer shows the compressive strength during 28 days increased than one during 7 days. SEM images show that there are more unreacted calcium hydroxide (CH) in sample without protection compared to mortar with CuO-nanoparticles' protective layer; at the same time, more calcium silicate hydrate (CSH) can be examined.

Забруднення бетону — це накопичення небажаного матеріалу на твердих поверхнях, спричинене впливом морської води. Для захисту бетонного шару можна додавати наночастинки оксиду Купруму (CuO). У цьому дослідженні аналізується ефективність фарби, змішаної з різною кількістю наночастинок оксиду Купруму, та плівки на основі міді, нанесених на цементний розчин, занурений у морську воду. Потім розчин замочували в морській воді впродовж 7 і 28 днів. Для міряння ефективності захисного шару було проведено випробування на стиск і характеристику за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) на вибраних зразках. Результати випробувань на стиск показують, що морська вода знижує міцність зразка на стиск. Розчин із захисним шаром з 7,5% наночастинок CuO демонструє, що міцність на стиск че-

рез 28 днів була більшою, ніж через 7 днів. СЕМ-зображення показують, що у зразку без захисту більше непрореагованого гідроксиду Кальцію порівняно з розчином із захисним шаром з наночастинок CuO; водночас може бути діагностовано більше гідрату силікату Кальцію.

Key words: concrete, coating, copper oxide nanoparticles, compressive strength, fouling, ettringite.

Ключові слова: бетон, покриття, наночастинки оксиду Купруму, міцність на стиск, обростання черепашками та водоростями (підводної частини судна), етtringіт.

(Received 16 May, 2024)

1. INTRODUCTION

Indonesia is the largest archipelagic country in the world consisting of 17.508 islands with a coastline of 81.000 km. To expedite the wheels of economy, many transportation infrastructures are built in the form of full concrete or concrete/steel composite bridges between one island and another. Seaports and docks are also currently being built, which are currently experiencing a lot of damages, if not protected properly, thus, requiring routine maintenance. Degradation of concrete and corrosion of steel-based components in the marine environment, apart from being caused by atmospheric factors or physical and chemical properties of seawater, can also be caused by the attachment of marine biota [1–3]. Some biotas, which live in the sea, have developed their way of life by attaching themselves to objects, which are submerged in seawater, either temporarily or permanently [4–6]. For example, concrete supporting bridges or roads can be attached by barnacles or sessile organisms in biological terms. Concrete that is plastered with barnacles will become more brittle than original concrete [7]. This is caused by the formation of an acidic environment around the concrete due to the metabolic process of barnacles, as it is known that an acidic environment will weaken the bond of cement and water, causing the material to become brittle [8–10]. This condition will be further exacerbated by the diffusivity of seawater, followed by concrete abrasion caused by seawater currents, making the rate of chloride-ions' penetration into the concrete becomes faster, that, if it reaches the steel, results in corrosion of the reinforcement. One of the most widely used countermeasures at this time is to use antifouling paint, namely, paint containing biocidal compounds, which usually consist of cupric oxide compounds, which are antimicrobial [11, 12]. This type of paint is generally applied to ships and will be activated, when the ship is moving, that was called dynamic surface anti-

fouling type [13–15]. This type will not work effectively, when applied to the static structure such as bridge; so, it is necessary to find an antifouling paint formula that can work effectively on static structures and is environmentally friendly.

This research is conducted to synthesize protective compound consisted of paint and CuO nanoparticles (NPs) with various percentage. The mixture was applied to cement-based mortar then immersed into seawater. The density and compressive strength were measured in 7 and 28 days. Selected samples were then analysed for its morphological features by using SEM characterization to measure the effectiveness of protective compound.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The Portland Cement Composite (PCC) and sand for light aggregate were obtained from local building store in Cimahi, West Java, Indonesia. The water used for reacting PCC and sand was the tap water from West Java, Indonesia. The paint used for protection of mortars was commercially available acrylic copolymer emulsion type. CuO-NPs' powder was prepared from electrolysis of copper scrap in Cimahi, West Java, Indonesia. The copper thin films were obtained from local supplier from Jakarta, Indonesia. The materials were dried and collected, resulting in black powder. Copper thin film was obtained from Cikarang, West Java, Indonesia too. Seawater for immersion of mortars was collected from West Java, Indonesia.

2.2. Methods

The mix design of mortars with protective coating is listed in Table. The ratio of PCC:sand was kept as 1:2.75, and w/c of 0.5. It was then mixed and moulded using 50 mm×50 mm×50 mm cubes according to ASTM C109: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens).

After one day, the hardened mortar was unloaded from the mold and immersed in seawater. It was then tested for its density and strength at 7 and 28 days. The compressive strength of resulting mortars was measured using Universal Testing Machine confirmed to ASTM C-39. Debris from the test was collected for characterization purposes. SEM measurement was performed with HITACHI SU3500. Since the mortars are not conductive, it was coated with carbon with Ion Sputtering Method. The characterization was con-

TABLE. Mix design of mortars with CuO-nanoparticles' protective coating.

Code	CuO nanoparticles, %	Immersion method
N	—	Tap water
NC	—	Seawater
P	—	Seawater
C-2.5	2.5	Seawater
C-5	5	Seawater
C-7.5	7.5	Seawater
C-10	10	Seawater
F	—	Seawater

ducted at the BPU Politeknik Manufaktur Bandung, Indonesia.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Density Test Result

The density of mortars immersed in seawater is presented in Fig. 1. The samples with code NC, P, and F have lower density at 28 days compared to 7 days after immersion in seawater. In contrast, the densities of N, C-2.5, C-5, C-7.5, and C-10 were increased the more time immersed in seawater. The sample immersed in normal water (N) had its density increased. This is due to water for hydration, which was available all the time. When the mortars were not protected (NC) or using paint only (P), the densities at 28 days were decreased. This is due to the presence of organic compound such as glucose, which disrupts the hydration of mortars and can induce low consistency [16–18]. There are also leaching product from the

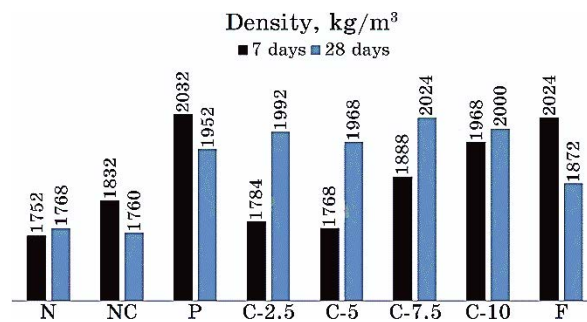


Fig. 1. Density results for mortars with various protection method and immersion media.

mortars because Ca has high atomic size. The same decrease phenomenon in density can be also seen in mortar protected with copper thin film (F). This is because the pores are sealed, so, the cement only relies on the starting water, when mixing, hence, the hydration reaction was not perfect. All the mortars covered with CuO-nanoparticles'-infused paint has the density increased at 28 days. The CuO act as antibiotic to negate the penetration from organic compound, and the water will help the hydration of cement. The visual image of NC, P, C-2.5, and F were presented in Fig. 2. The N and F samples has gray-like colour; this is because N is immersed in normal water, while F has protective film to prevent the penetration of seawater. The P sample has white-like colour from the paint. The C-2.5 sample has slightly blue colour, which indicates the formation of copper sulphate (CuSO_4).

3.2. Vickers Microhardness Analysis

The compressive strength of mortars immersed in seawater is presented in Fig. 3. The samples with code NC, P, and F have lower

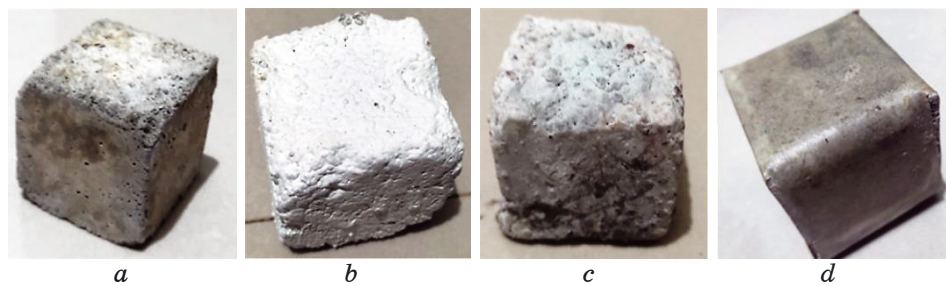


Fig. 2. The visual image of (a) NC, (b) P, (c) C-2.5, and (d) F.

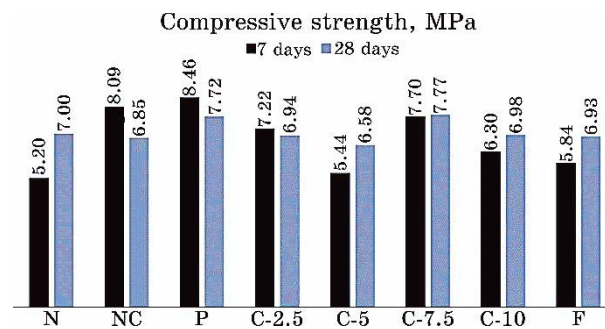


Fig. 3. Compressive strength of mortars with various protection method and immersion.

density at 28 days compared to 7 days after immersion in seawater. In contrast, the densities of N, C-2.5, C-5, C-7.5, and C-10 are increased the more time immersed in seawater. Mortars without coating and paint only have negative effect on seawater immersion. CuO-nanoparticles' addition on paint has mixed effect on compressive strength of mortar exposed to seawater. Small amount (2.5%) has no significant effect on the protection from seawater, as the compressive strength still decreased. Addition of 5–10% CuO nanoparticles protects the mortars from seawater. This is proven by the compressive strength development where as normal as mortar was immersed in normal water. Copper thin film also protects the mortar from seawater, since the film covers almost all the surfaces. Concrete acts like a protective layer, which provides excellent protection to reinforcing steel. In addition, a mixture of Portland cement with water will produce calcium silicate hydrate and calcium hydroxide, which are alkaline with a pH ranging from 13–13.5. This alkaline condition of the concrete will make the reinforcing steel in a passive condition and not corrode [19]. The entry of dissolved oxygen will trigger a series of electrochemical cells, which cause corrosion.

Dissolved chloride ions come from the penetration of seawater. CO₂ gas can also cause corrosion of concrete, but at a slower rate than corrosion caused by chloride penetration. Carbonation in concrete occurs due to the interaction between carbon dioxide gas in the atmosphere and hydroxide compounds in the moist concrete pores. The runoff of this carbonation process causes a decrease in the pH of the concrete and causes a shift in the corrosion potential of reinforcing steel to become actively corroded [20].

3.3. SEM Analysis

Figure 4 shows that the morphology of CuO-nanoparticles' powder has a dendritic-like structure with average particle size of 74 μm . Finer size means that the specific area is higher, and the contact to surrounding is increased. To observe the performance of CuO after exposure in seawater environment, SEM test was conducted to the mortar immersed in normal water (N), mortar immersed in seawater without protection (NC), mortar with highest compressive strength, which was protected by paint and 7.5% CuO (C-7.5), and mortar with copper film (F). These data are represented in Fig. 5.

Figure 5, *a* shows the calcium silicate hydrate (CSH), which is a trademark compound of hydration and calcium hydroxide (CH) formation on mortar N. Both CH and CSH have a role in the strength of mortars [21].

Figure 5, *b* shows that there is some unreacted CH on mortar NC,

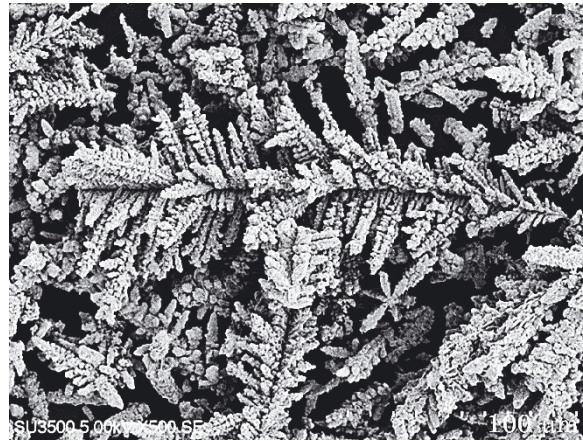


Fig. 4. SEM results for CuO nanoparticles magnified by $\times 1000$ (left) and $\times 10000$ (right).

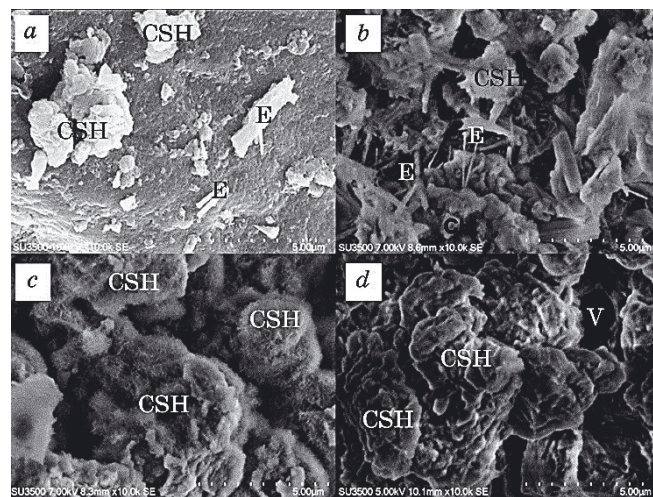


Fig. 5. SEM images of (a) N, (b) NC, (c) C-7.5, and (d) F.

as well as ettringite (E). Ettringite plays an important role in setting time of mortars. The presence of CH indicates unreacted cement particles that is why the compressive strength of 28 days was lower than 7 days [22]. The presence of organic compounds in seawater delays the hydration of cement.

Figure 5, *c* shows the formation of CSH with the fibre-like structure on mortar C-7.5. This shows that CuO has a role on prevent the organic compound to interfere on hydration. Copper is reported to improve the concrete resistance against sulphate attack, setting

periods, and water tightness.

Figure 5, *d* also shows the presence of CSH mortar F. However, there is an internal pressure inside that makes the voids (V); and since most of the surface was covered, that is why, although the compressive strength development was normal, its strength was not as good as N or C-7.5.

4. CONCLUSION

This study concludes that CuO can prevent the mortar from fouling after immersion in seawater. Mortar immersed in seawater tends to have lower compressive strength at 28 days compared to 7 days. Addition of 2.5 and 5% CuO in paint still cannot negate the strength decreasing effect of seawater. Mortar protected with paint and 7.5% and 10% CuO as well as copper film shows normal strength development. This shows that, when used at right amount, CuO powder can protect mortar from seawater environment.

REFERENCES

1. Dandan Sun, Zhenjie Cao, Changfu Huang, Kai Wu, Geert De Schutter, and Lihai Zhang, *Case Studies in Construction Materials*, **17**: e01218 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01218>
2. Fulin Qu, Wengui Li, Wenkui Dong, Vivian W. Y. Tam, and Tao Yu, *Journal of Building Engineering*, **35**: 102074 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.102074>
3. W. D. Pratiwi, F. D. D. Putra, Triwulan, Y. Tajunnisa, N. A. Husin, and K. D. Wulandari, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1175**, Iss. 1: 012018 (2021); <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1175/1/012018>
4. Jasmine Ferrario, Ignacio Gestoso, Patrício Ramalhosa, Eva Cacabelos, Bernardo Duarte, Isabel Caçador, and João Canning-Clode, *International Journal of Research on Biological Invasions in Aquatic Ecosystems*, **15**, Iss. 2: 196 (2020); <https://doi.org/10.3391/ai.2020.15.2.01>
5. C. Antoniadou, E. Voultsiadou, A. Rayann, and C. Chintiroglou, *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, **93**, Iss. 6: 1593 (2013); <https://doi.org/10.1017/S0025315412001932>
6. D. Alwi, R. M. Nur, Koroy K. Nurafni, I. Wahab, T. Sofiati, Muhammad S. Asy'ari, and R. A. Hakim, *Journal of Southwest Jiaotong University*, **56**, Iss. 2: 375 (2021); <https://doi.org/10.35741/issn.0258-2724.56.2.30>
7. Simon Fjendbo, Henrik E. Sørensen, Klaartje De Weerd, Ulla H. Jakobsen, and Mette R. Geiker, *Cement and Concrete Composites*, **131**: 104590 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104590>
8. Salim Barbhuiya and Davin Kumala, *Sustainability (MDPI)*, **9**, Iss. 9: 1556 (2017); <https://doi.org/10.3390/su9091556>
9. Vladimír Zivica and Adolf Bajza, *Construction and Building Materials*, **15**, Iss. 8: 331 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00012-5](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00012-5)

10. M. Natsir Abduh, N. Pertiwi, and N. A. S. Taufieq, *Journal of Physics: Conference Series*, **1244**, Iss. 1: 012046 (2019); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1244/1/012046>
11. Gadang Priyotomo, Lutviasari Nuraini, Siska Prifiarni, and Sundjono, *Research & Development in Material Science*, **8**, Iss. 4: 938 (2018); [doi:10.31031/RDMS.2018.08.000695](https://doi.org/10.31031/RDMS.2018.08.000695)
12. Rosaria Ciriminna, Antonino Scurria, and Mario Pagliaro, *Coatings*, **12**, Iss. 7: 1034 (2022); <https://doi.org/10.3390/coatings12071034>
13. Søren Kiil, Kim Dam-Johansen, Claus E. Weinell, Michael S. Pedersen, and Santiago Arias Codolar, *Journal of Coatings Technology*, **74**: 45 (2002); <https://doi.org/10.1007/BF02698368>
14. Qingyi Xie, Jiansen Pan, Chunfeng Ma, and Guangzhao Zhang, *Royal Society of Chemistry*, **15**, Iss. 6: 1087 (2019); <https://doi.org/10.1039/c8sm01853g>
15. Jianang Sha, Rongrong Chen, Jing Yu, Qi Liu, Jingyuan Liu, Jiahui Zhu, Peili Liu, Rumin Li, and Jun Wang, *Carbon*, **201**: 1038 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.10.016>
16. K. E. Clare and P. T. Sherwood, *Journal of Applied Chemistry*, **4**, Iss. 11: 625 (2007); <https://doi.org/10.1002/jctb.5010041107>
17. L. Rampazzi, M. P. Colombini, C. Conti, C. Corti, A. Lluveras-Tenorio, A. Sansonetti, and M. Zanaboni, *Archaeometry*, **58**, Iss. 1: 115 (2016); <https://doi.org/10.1111/arcm.12155>
18. M. O. Yusuf, Z. M. A. Mohammed, A. A. Adewumi, M. T. Shaban, M. O. M. AlBaqawi, and H. D. Mohamed, *Recycling*, **7**, Iss. 4: 59 (2022); <https://doi.org/10.3390/recycling7040059>
19. Jing Ming, Miao Wu, and Jinjie Shi, *Cement and Concrete Composites*, **123**: 104178 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104178>
20. Honin Ali Yahya Alshaeer, J. M. Irwan, Abdullah Faisal Alshalif, Amin Al-Fakih, Dina Yehia Zakaria Ewais, Abdelatif Salmi, and Abdulmajeed Ali Alhokabi, *Materials*, **15**, Iss. 16: 5543 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15165543>
21. A. Morandea, M. Thiéry, and P. Dangla, *Cement and Concrete Research*, **56**: 153 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>
22. Xiaolei Lu, Shuxian Wang, Zhengmao Ye, Chuanhai Li, and Xin Cheng, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **139**: 1007 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08537-6>

PACS numbers: 62.20.me, 62.20.mt, 62.23.Pq, 81.07.Pr, 81.40.Np, 81.70.Bt, 82.35.Np

Effect of TiO_2 Nanomaterials on the Fatigue Properties of Composite Materials with Cracks

Ruqayyah H. Ghani¹ and Mundher A. Dookhi^{1,2}

¹*College of Dentistry,
National University of Science and Technology,
Thi-Qar, Iraq*

²*Department of Cooling and Air Conditioning Engineering Techniques,
Imam Ja'afar Al-Sadiq University,
Baghdad, Iraq*

The present study examines the impact of TiO_2 nanoparticles on the fatigue behaviour of composite materials with internal or exterior cracks. In order to guarantee that the TiO_2 nanoparticles are completely dispersed throughout the base material, the nanocomposite material is created by combining them with epoxy using an ultrasonic mixer, varying weight percentages of particles as 1%, 2%, and 3%. The epoxy is supplemented with TiO_2 nanoparticles. A single layer of woven roving glass fibre is added to the synthesized epoxy nanoparticles to create various hybrid nanocomposite materials, which have a consistent weight of 10%. After that, lamellar hybrid composite nanomaterials are made by hand with a vacuum device. Experimental specimens for tensile and fatigue tests are produced in compliance with ASTM guidelines. According to the data, the hybrid nanocomposite with the highest fatigue-stress limit is with 3% of particles. Additionally, it is generally noted that the stress behaviour of this material is improved by the inclusion of TiO_2 nanoparticles.

У цьому дослідженні розглядається вплив наночастинок TiO_2 на утомну поведінку композитних матеріалів з внутрішніми або зовнішніми тріщинами. Щоб гарантувати повне розподілення наночастинок TiO_2 по всьому основному матеріалу, наенокмпозитний матеріал було створено шляхом поєднання його з епоксидною смолою за допомогою ультразвукового змішувача, змінюючи на рівні 1%, 2% і 3% вагові відсотки наночастинок TiO_2 (й епоксидну смолу доповнювали ними). До синтезованих епоксидних наночастинок було додано один шар плетеного скловолоконного ровінгу (джгута зі скловолокна, що одержується шляхом зрощування кількох ниток) для створення різних гібридних наенокмпозитних матеріалів, які мають стійку вагу у 10%. Після цього вручну за допомогою вакуумного пристрою було виготовлено пластинчасті гіб-

ридні композитні наноматеріали. Експериментальні зразки для випробувань на розтяг і втому виготовлено згідно з рекомендаціями ASTM (Американського товариства з випробування матеріалів). Згідно з даними, гібридний наокомпозит з найвищою межею втоми містить 3% частинок. Крім того, внутрішня міцність (під час напруження) цього матеріалу поліпшується завдяки додаванню наночастинок TiO_2 .

Key words: polymer, composite materials, crack, fracture mechanics, fatigue.

Ключові слова: полімер, композитні матеріали, тріщина, механіка руйнування, втома.

(Received 5 April, 2025)

1. INTRODUCTION

One of the major challenges in the marine energy industry is the ability to predict fatigue failure of composite structures. High-cycle fatigue occurs in many marine energy conversion devices; in particular, tidal turbine blades, which are subject to an environmentally affected fatigue load and, therefore, the corrosion fatigue capability is a life-limiting factor. Glass fibre-reinforced epoxy-resin composites are frequently used in the design of tidal turbine blades, and the primary fatigue failure modes are delamination and fibre breakage [1, 2]. Other researchers say that incorporation of a very small volume fraction of nanofiller into the polymer enhances fatigue properties of some materials. Their data were supported by the high-cycle fatigue test by Grimmer and Dharan, which were able to extend the high-cycle fatigue life of the epoxy and glass fibres with the use of multi-walled carbon nanotubes [3]. Khan *et al.* [4] asserted that adding nanoclay to carbon fibre-reinforced plastic (CFRP) composites could improve the materials' fatigue life under cyclic loads, mechanical residual qualities after a specific cycle-fatigue period, and mechanical properties under static loading. The studies according to Pinto *et al.* [5] have shown that the addition of TiO_2 nanoparticles can improve the fatigue fracture propagation in the epoxy.

According to Wetzel *et al.* [6], enhancement of the epoxy fatigue-fracture resistance can be improved by the addition of Al_2O_3 nanoparticles. Research indicates that, in comparison with pure epoxy, the fracture in dynamically loaded nanocomposites tends to crack at a slower pace. Because of the silica-nanoparticles' inclusion to the epoxy polymer resin, the maximum fatigue stress was noted by Ajaj *et al.* [7], while, at the same time, with reducing the brittleness of the resin, fatigue life, and the composites' surface roughness. The impact of adding nanoclay on the fatigue behaviour of carbon fibre-reinforced polymers (CFRPs) was investigated by Khan *et al.* [4].

The collected results showed that adding nanoclay to CFRP composites enhances the composites' fatigue behaviour for a given cycle-load level, mechanical properties under static loading, and mechanical features after a specific cyclic-fatigue period. Borrego *et al.* [9] investigated the fatigue properties of composites composed of nanoscale clay and multi-walled carbon nanotubes. Under tension-tension loading, it has been discovered that both nanoclay and multi-walled carbon nanotubes raise the fatigue ratio, indicating that they may inhibit the spread of fatigue cracks. Ansari and colleagues [9] examined how the fatigue-life behaviour of fibre-reinforced polymer composites was influenced by factors such as fibre volume percentage, fibre type, and fibre orientation. As concluded, fatigue frequency first increases and then it decreases as the volume of the fibre fraction increases up to a certain point.

At a length of 500 meters, C. Capela *et al.* [10] investigated the fatigue life of an epoxy-based composite reinforced with carbon fibres in different volume fractions ranging from 2% to 10%. The fibre volume fraction increased up to 17.5% enhances stiffness, tensile strength, and fatigue resistance by 140%, 52%, and 400%, respectively, according to the data. Nevertheless, after that, mechanical qualities are slightly decreased. The behaviour of carbon/epoxy was examined by Amore and Grassia [11] in order to predict static strength, fatigue limit, and residual strength of composite under cyclic loadings of constant amplitude. It has been observed that the model captures the hierarchical damage into specific insights development as well as other important characteristics of the composites' reaction. By altering the fibre direction at three distinct angles 0°, 45°, and 90°, Lee *et al.* [12] investigated the high-cycle fatigue behaviour of glass fibre with a 30 wt.% implant in polyamide 6,6. The results indicated that the glass fibre with a 0° direction had the highest fatigue life strength across all testing conditions. Debonding, vacancies, and the formation of microcracks at the fibre ends were blamed for the failure. Utilizing 60% long carbon fibre-reinforced nylon 6,6 oriented at three distinct flow angles 0°, 45°, and 90°, Bondy *et al.* [13] looked into how fibre direction affected the materials' fatigue life. The results showed that the intensity of fatigue stress decreased as the fibre flow angle increased. The effects of epoxy resin and activated carbon powder at various weight fraction ratios of 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, and 40 wt.% on tensile properties were investigated experimentally by Mustafa B. Hunain *et al.* [14]. The results showed that the tensile strength magnitude increased up to 15 wt.%, when the activated-carbon content was increased, but then decreased at 40 wt.%.

The current study examines how composite materials with internal or exterior fissures behave during fatigue and TiO₂-nanomaterials'

impact. In order to guarantee that the TiO_2 nanoparticles were completely dispersed throughout the base material, the nanocomposite material was created by combining them with epoxy using an ultrasonic mixer and varying weight percentages of particles as 1%, 2%, and 3%. The epoxy was supplemented with TiO_2 nanoparticles too. A single layer of woven roving glass fibre is added to the synthesized epoxy nanoparticles to create various hybrid nanocomposite materials, which have a consistent weight of 10%.

2. METHODOLOGICAL APPROACH

2.1. Materials

The polymeric substance, which was utilized for this study, is Ren floor HT 2000 formulated in a transparent epoxy. One plate short-fibre E glass E6-CR was used for reinforcement, and kraft adhesive tape and wax were used for creation of the interior crack inside the plastic.

2.2. The Method of Work

After placing a glass beaker and a pot of hot water in epoxy beaker and hardener, epoxy resin (Ren floor HT 2000) and hardener (HT 2000) are mechanically stirred for 10 minutes in a weight ratio of 2:1. The mixture was mechanically mixed using a mechanical mixer (Model No. HE-133). The mound should then contain the mixture and unidirectional fibreglass added. The inside crack dimensions were of 10 mm×1 mm×1 mm, and two different techniques were used to repair the crack, plastic sticky tape and wax. The manual techniques involve cutting the tape or wax apart and then combining all the parts including pouring the sample with the inner crack



Fig. 1. Epoxy type (Ren floor HT 2000).



Fig. 2. Fibre E glass (E6-CR).



Fig. 3. Wax.

that is allowed with 36 hours of curing time. The moulder crack (*i.e.*, the dimension of the inner crack) is done concomitantly with their hardening, which is done with a CNC-operated machine. Using a CNC machine, the plastic moulds were in compliance with ASTM.

2.3 Fatigue Test

The HSM20-type Alternating Bending Fatigue Machine (Hi-Tech) [15] was used. It was found that the instrument was situated at the Department of Mechanics in the College of Engineering at the University of Technology (in the location shown in Fig. 5).

The specimen dimensions were created based on the instrument guide. Six samples were evaluated for each composite, and the test frequency was kept constant at 20 Hz with $R=1$, where R is the ratio of the maximum to minimum stress. The materials were tested at six different maximum stress values, starting from 80% to 20% of the ultimate tensile stress [16]. Finally, in every situation, the $S-N$ -curve is plotted by charting the stress against the number of cycles, and Fig. 6 shows the fatigue specimens after testing.

The fatigue tolerance of polymer composites is influenced by several factors including, which type of matrix and which type of reinforcing fibre have been used, and how the structure among the two metals is arranged as these are influential over the stress applied, temperature and these afore-mentioned variables [17]. Seven replicas of the same type are tested, and multiple loads are applied in order to perform the fatigue test of the fabricated composite materials. All the loads are the same, whereas the structures of 42 specimens differ and are being tested for fatigue in multi-tester setup.

The outcomes have been represented in the form of the $S-N$ -curves. These curves have been formed using the fatigue-test data, which have been gathered, and a curve-fitting methodology, which

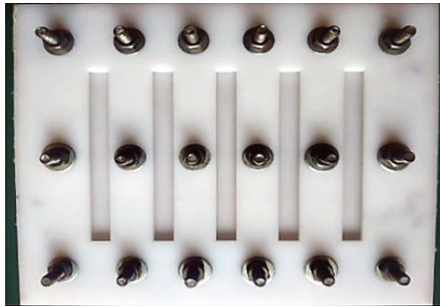


Fig. 4. 5-mm-thick fatigue specimens moulded using an HSM20 machine [16].

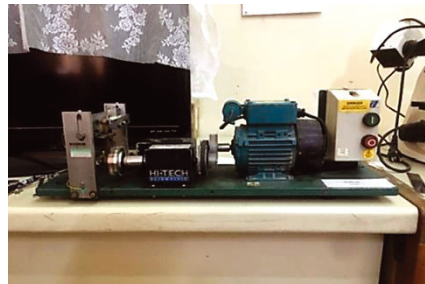


Fig. 5. Bending fatigue machine (University of Technology).



Fig. 6. Samples from fatigue tests following failure.

has been applied to these curves.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The estimation of how long the composite material has been in use is an essential part; so, a Univariate Linear Model (ULM) analysis is conducted. The results for the samples of epoxy (Ren floor HT 2000) and a

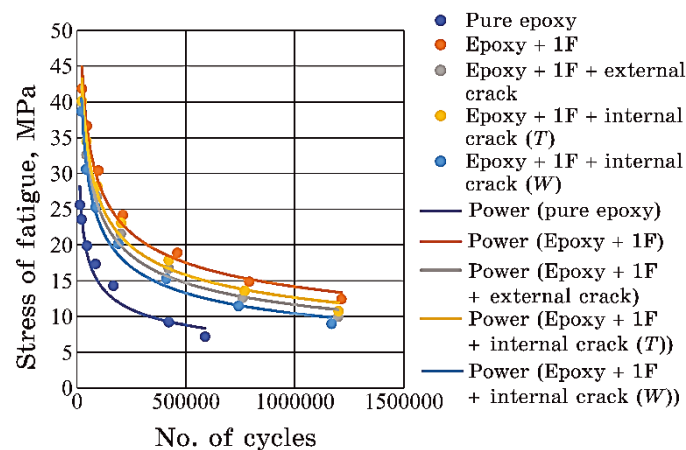


Fig. 7. S - N -curve without TiO_2 .

TABLE 1. Fatigue properties without TiO_2 .

Samples	R^2	a	b
Free EP	0.9509	579.76	-0.319
EP + 1F	0.9847	965.7	-0.306
EP + 1F + external crack	0.9837	1165.7	-0.333
EP + 1F + internal crack (<i>Tape</i>)	0.9792	1082.4	-0.322
EP + 1F + internal crack (<i>Wax</i>)	0.9853	1289.4	-0.349

single short E glass fibre plate (E6-CR) in the graphs illustrate the changing number of cycles *vs.* fatigue-stress values. The tests were performed in two cases to understand, if there were any nanomaterials in this material, and in both cases as integrity.

We document the percentages of expansion and enhancement that resulted after addition of TiO₂ nanoparticles to understand how the incorporation of nanomaterials affects the composite materials, which have internal or external cracks. These are evidenced by the images in Figs. 7–11 and Tables 1–4.

Dynamic stress can be alleviated through TiO₂ nanoparticles. The fatigue fracture propagation increase for the epoxy is discussed in details with diagrams and tables. The tabletops show the increase of dynamic stress by 3%. This is seen as a result of the addition of 3% scaffolding to the epoxy. The increased fatigue strength of the hybrid nanocomposite material is enabled due to the interaction of materials and components between added nanoparticles as well as the slurry due to their huge surface area.

However, such adhesive strengthening can be combined with the increase of volume concentration of the nanoparticles, which would in turn have a negative effect on the fatigue strength of the product.

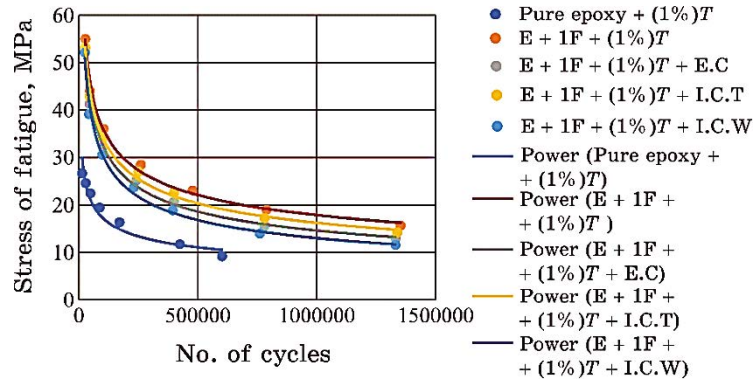
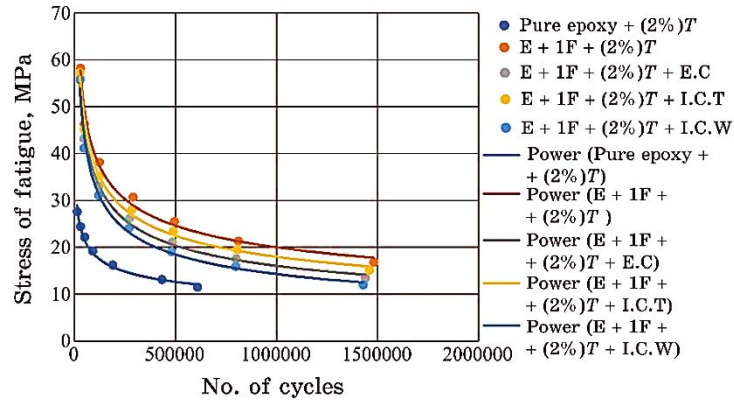


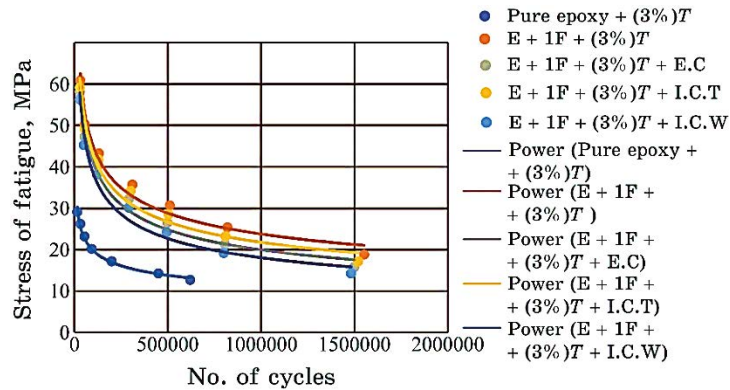
Fig. 8. *S–N*-curve with 1% of TiO₂.

TABLE 2. Fatigue properties with 1% of TiO₂.

Samples	R^2	a	b
Free EP + 1% TiO ₂	0.9888	266.84	–0.233
EP + 1F + 1% TiO ₂	0.9903	1252.4	–0.299
EP + 1F + external crack + 1% TiO ₂	0.995	1875.4	–0.345
EP + 1F + internal crack (<i>Tape</i>) + 1% TiO ₂	0.9935	1522.5	–0.321
EP + 1F + internal crack (<i>Wax</i>) + 1% TiO ₂	0.9948	2378.5	–0.37

Fig. 9. $S-N$ -curve with 2% of TiO_2 .TABLE 3. Fatigue properties with 2% of TiO_2 .

Samples	R^2	a	b
Free EP + 2% TiO_2	0.9459	416.24	-0.277
EP + 1F + 2% TiO_2	0.994	1249.1	-0.308
EP + 1F + external crack + 2% TiO_2	0.9956	1787.3	-0.348
EP + 1F + internal crack (<i>Tape</i>) + 2% TiO_2	0.9939	1435	-0.325
EP + 1F + internal crack (<i>Wax</i>) + 2% TiO_2	0.9946	2155.9	-0.37

Fig. 10. $S-N$ -curve with 3% of TiO_2 .TABLE 4. Fatigue properties with 3% of TiO_2 .

Samples	R^2	a	b
Free EP + 3% TiO_2	0.9927	261.74	-0.224
EP + 1F + 3% TiO_2	0.9713	1111.2	-0.278
EP + 1F + external crack + 3% TiO_2	0.9754	1549.5	-0.315
EP + 1F + internal crack (<i>Tape</i>) + 3% TiO_2	0.9723	1327.5	-0.298
EP + 1F + internal crack (<i>Wax</i>) + 3% TiO_2	0.9765	1743	-0.331

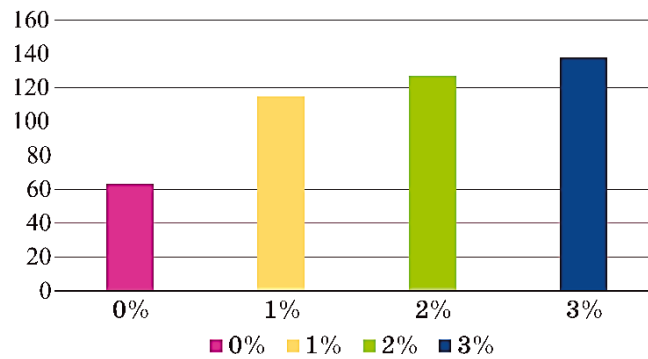


Fig. 11. Fatigue-improvement percentages.

4. CONCLUSION

Results, which are regarded as less efficient than composite materials without manufacturing flaws or internal cracks, show that the existence of the internal or exterior cracks in composite materials decreases their mechanical capabilities. We discovered that adding nanoparticles improves the composite-materials' ability to withstand fatigue stress.

REFERENCES

1. Hassan Gonabadi, Adrian Oila, Arti Yadav, and Steve Bull, *Journal of Ocean Engineering and Marine Energy*, **7**, Iss. 1: 25 (2021); <https://doi.org/10.1007/s40722-020-00184-6>
2. A. Al-Turaihi, A. Mehmanparast, and F. Brennan, *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures (FFEMS)*, **41**, Iss. 3: 663 (2018); <https://doi.org/10.1111/ffe.12726>
3. Christopher S. Grimmer and C. K. H. Dharan, *Journal of Wuhan University of Technology—Mater. Sci. Ed.*, **24**: 167 (2009); <https://doi.org/10.1007/s11595-009-2167-4>
4. Shafi Ullah Khan, Arshad Munir, Rizwan Hussain, and Jang-Kyo Kim, *Composites Science and Technology*, **70**, Iss. 14: 2077 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.08.004>
5. Deesy Pinto, Luis Bernardo, Ana Amaro, and Sergio Lopes, *Construction and Building Materials*, **95**: 506 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>
6. Bernd Wetzels, Patrick Rosso, Frank Hauptert, and Klaus Friedrich, *Engineering Fracture Mechanics*, **73**: 2375 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.05.018>
7. Ekram A. Ajaj, Najwa J. Jubier, and Kawakib J. Majeed, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEEM)*, **2**, Iss. 9: 62 (2013);

- https://www.researchgate.net/publication/329280686_Fatigue_behavior_of_Epoxy_SiO2_NanocompositesReinforced_with_E-glass_Fiber
8. L. P. Borrego, J. D. M. Costa, J. A. M. Ferreira, and H. Silva, *Composites. Part B: Engineering*, **62**: 65 (2014);
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.02.016>
 9. Md. Touhid Alam Ansari, Kalyan Kumar Singh, and Mohammad Sikandar Azam, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **37**, Iss. 9: 636 (2018);
<https://doi.org/10.1177%2F0731684418754713>
 10. C. Capela, S. E. Oliveira, and A. J. M. Ferreira, *Composites. Part B: Engineering*, **164**: 191 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.035>
 11. Alberto D'Amore and Luigi Grassia, *Materials*, **12**, Iss. 16: 2586 (2019);
<https://doi.org/10.3390/ma12162586>
 12. Chang Soon Lee, Hee Jun Kim, Auezhan Amanov, Jeong Hwan Choo, Yong Kap Kim, and In Sik Cho, *Composites Science and Technology*, **180**: 94 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.021>
 13. M. Bondy, W. Rodgers, and W. Altenhof, *Composites. Part B: Engineering*, **173**: 106984 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106984>
 14. Mustafa Baqir Hunain, Salah N Alnomani, and Qabas Razzaq, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1094**: 012164 (2021); doi:10.1088/1757-899X/1094/1/012164
 15. *Alternating Bending Fatigue Machine instruction manual HSM20.*
 16. Görçan Demircan, *Al₂O₃ Nanopartikül Katkili Aramid Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Mekanik Özellikleri* [Mechanical Properties of Al₂O₃ Nanoparticles Filled Aramid Fiber Reinforced Epoxy Composites] [yüksek lisans tezi] (Şanlıurfa: Harran Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü: 2018);
<http://acikerisim.harran.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/11513/1889/540883.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
 17. K. Poyyathappan, G. B. Bhaskar, S. Rajesh, and K. Pazhanivel, *Materials Today: Proceedings*, **16**, Part 2: 612 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.136>

PACS numbers: 47.61.-k, 61.43.Gt, 66.10.cd, 66.25.+g, 81.05.U-, 81.20.Ev, 82.47.Aa

Thermal Engineering Calculation of Saggar for Graphite-Powder Processing with Nanoscale Coating of Carbonized Pitch as Li-Ion Battery Anode

Evgen Strativnov¹, Oleksandr Khovavko¹, Anzhela Piatova^{1,3}, Andrii Nebesnyi¹, Denys Filonenko¹, Dmytro Leonov², and Maksym Barabash^{1,2,3,4}

¹*Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,
39, Degtyarivska Str.,
UA-03113 Kyiv, Ukraine*

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

³*National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

⁴*Institute for Applied Control Systems, N.A.S. of Ukraine,
42, Academician Hlushkov Ave.,
UA-03187 Kyiv, Ukraine*

For the thermal treatment of powders, a special thick-walled container (a saggar) is used to ensure uniform heating of the material throughout its volume. This article presents a method of convective heating of a 1-liter laboratory reactor using flue gases from natural-gas combustion. A thermal engineering calculation and numerical modelling in COMSOL Multiphysics are conducted. The calculation involves the consideration of complex heat transfer: from the gas flow to the saggar wall, through the wall, and further into the powder layer. The problem is solved in a transient, axisymmetric formulation. Data are obtained on the temperature regimes of the material being processed and the heating rate. The simulation also enables the determination of the thermal diffusivity of the powder layer. The results are planned to be used in the design of an industrial reactor with a volume of 40 litres.

Для термічного оброблення порошків використовують спеціальну товстостінне вмістище — саггар, яке забезпечує рівномірне нагрівання матеріалу по всьому об'єму. У статті розглянуто спосіб конвективного нагрівання лабораторного реактора об'ємом у 1 л димовими газами від

спалювання природного газу. Проведено теплотехнічний розрахунок і чисельне моделювання в програмному забезпеченні COMSOL Multiphysics. Розрахунок полягав у врахуванні складного теплообміну: від газового потоку до стінки саггару та через неї, далі — у шар порошку. Завдання вирішувалося у нестационарній, вісесиметричній постановці. Одержано дані про температурні режими нагрівання оброблюваного матеріалу, швидкість нагрівання. Моделювання уможливило визначити температуру шару порошку. Одержані результати планується використати під час проектування промислового реактора об'ємом у 40 л.

Key words: saggar, spheroidized graphite powder, heat transfer, thermal conductivity, thermal diffusivity, computational fluid dynamics, computer-aided design and modelling.

Ключові слова: саггар, сфероїдизований графітовий порошок, теплопередача, теплопровідність, температуропровідність, обчислювальна гідродинаміка, комп'ютерне проектування та моделювання.

(Received 17 June 2025)

1. INTRODUCTION

Saggars are refractory protective containers [1] used in high-temperature thermal processing of materials to prevent contamination, oxidation, and uneven heating. Their application is especially relevant in technologies requiring high purity, stable microstructure, and reproducible properties of the final product, such as in the preparation of carbon-containing materials for the battery industry [2–5].

This study investigates the thermal treatment of high-purity graphite powder (particle size of 20 μm), modified by applying a petroleum pitch coating. The use of pitch in this case serves to create a dense carbon layer 20–40 nm thick on the surface of graphite particles, which reduces their surface porosity. For the successful application of this spheroidized-graphite powder as an anode material for lithium-ion batteries [5], it is necessary to reduce its specific surface area from 7 mI/g to 4 mI/g. This is achieved by adjusting the thickness of the deposited coating and strictly controlling the thermal regime parameters [6].

A key technological requirement is a very slow heating rate, no more than 10°C per minute, during the initial stages of pitch decomposition. This is necessary to avoid 'boiling', cracking of the coating, and the formation of surface defects. The proposed technological scheme uses heating by flue gases from natural gas combustion, while a protective atmosphere is ensured by supplying a small amount of nitrogen into the reactor. The saggar in this system en-

sures uniform temperature distribution of the processed material and protects it from contamination by combustion by-products.

The use of flue gases for heating the laboratory-industrial reactor prototype (with an internal volume of 1 litre) is justified by the intention to develop an industrial energy-efficient installation in the future (with a working saggar volume of 40 litres).

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE, RESULT AND DISCUSSION

The saggar is a thick-walled container (Fig. 1, *a, b*) equipped with a graphite tube for supplying nitrogen into a layer of spheroidized graphite powder. Figure 1, *b* shows the technical drawing of the saggar, weighing 2.2 kg, with an internal volume of 1 litre (containing 1.3 kg of powdered graphite material). The total weight of the saggar-powder system is of 3.5 kg.

The saggar (Fig. 2) is placed inside the channel of a muffle furnace with internal dimensions of 500×265×250 mm for heating with flue gases.

The drawing does not show the purged supports beneath the saggar or the lid on top, which may be integrated with the removable cover of the furnace thermal channel.

3. MODELLING AND THEORETICAL CALCULATIONS OF THE POWER REQUIRED FOR HEATING 1 KG OF GRAPHITE

This theoretical calculation serves not only for the practical selection of the burner device but also for providing initial data for computer modelling in COMSOL [7], where all further simulations were carried out.

The calculation of the thermal power of a gas burner required to heat 1 kg of graphite at a rate of 10°C/min is based on the following equation: $P = Q/t$, where Q is the amount of heat required for heating and t is the heating time.

The amount of heat Q is determined as follows: $Q = Cm\Delta T$, where C is the specific heat capacity of graphite ($C \approx 710 \text{ J/(kg}\cdot\text{°C)}$), m is the mass of graphite ($m = 1 \text{ kg}$), ΔT is the temperature change.

Given the heating rate of 10°C per minute, $\Delta T = 10 \text{ K}$:

1. heat required per minute: $Q = 710 \text{ J/(kg}\cdot\text{°C)} \cdot 1 \text{ kg} \cdot 10^\circ\text{C} = 7100 \text{ J}$;
2. heating time: $t = 1 \text{ min} = 60 \text{ s}$;
3. thermal power: $P = Q/t = 7100 \text{ J}/60 \text{ s} \approx 118.33 \text{ W}$.

Thus, to heat 1 kg of graphite at a rate of 10°C/min, a thermal power of approximately 118.33 W is needed. For 3.5 kg of graphite, $P \approx 414 \text{ W}$. To obtain 1 kWh of energy, it is necessary to burn approximately 0.1–0.12 m³ of natural gas (at 100% efficiency); as-

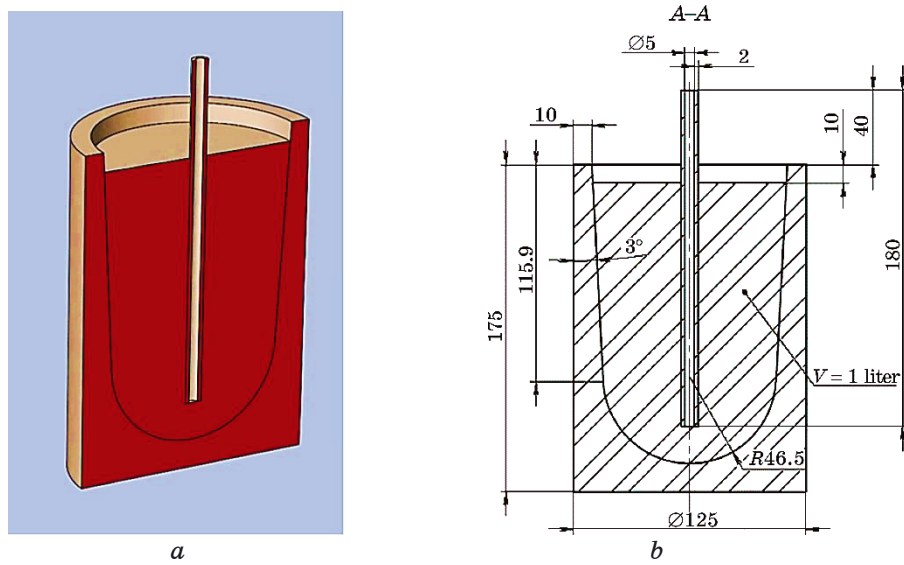


Fig. 1. Cross-section of the saggar with material: *a*—external view of the saggar; *b*—technical drawing of the saggar.

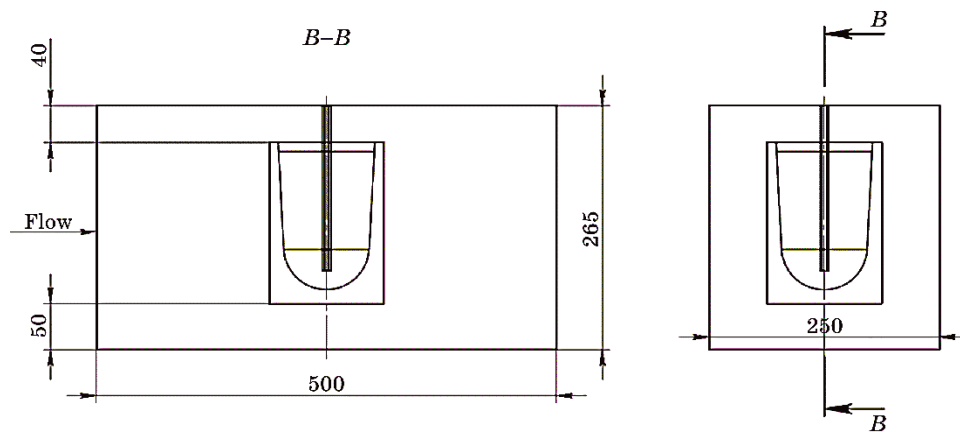


Fig. 2. Geometrical dimensions of the muffle furnace channel for heating the saggar with flue gases.

suming $\cong 90\%$ efficiency, 0.11–0.13 m³ is required.

3.1. Calculation of Flue Gas Volume from Natural Gas Combustion

Input data: volume of natural gas—0.13 m³, flue gas temperature—900°C.

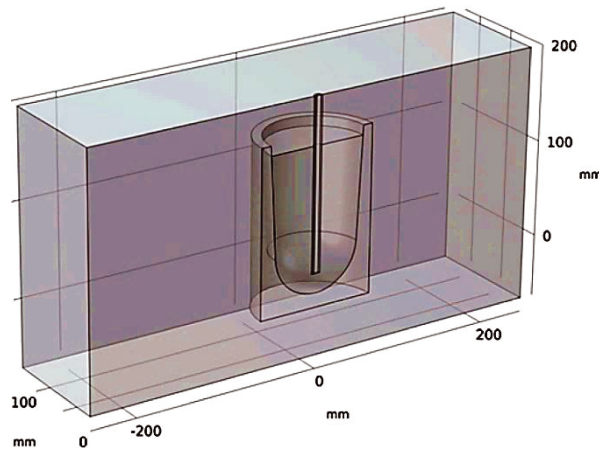


Fig. 3. Computational domain of the muffle-furnace channel for heating the saggar with flue gases.

3.1.1. Determining the Composition of Combustion Products with Assuming that Natural Gas Consists of 95% Methane (CH_4)

Combustion reaction: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Considering air (21% O_2 and 79% N_2): $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7.52\text{N}_2$. Thus, burning 1 mi CH_4 yields: 1 mi CO_2 , 2 mi H_2O (in vapour phase), 7.52 mi N_2 (from air). Total: $1 + 2 + 7.52 = 10.52$ mi of flue gases at standard conditions (0°C , 1 atm). Recalculating for 0.13 mi of natural gas: $0.13 \times 10.52 = 1.37$ mi.

Correcting for temperature of 900°C with use of ideal gas law: $V_T = V_0(T_T/T_0)$, where V_T —volume at temperature T_T , $V_0 = 1.37 \text{ m}^3$ —volume at 0°C (273 K), $T_T = 900 + 273 = 1173 \text{ K}$, $T_0 = 273 \text{ K}$, $V_{1173} = 1.37 \cdot (1173/273) = 5.89 \text{ m}^3$. Therefore, flue gas (f.g.) volume (for 1 kW) at 900°C is of 5.89 m^3 . For power of 0.414 kW, the volume of f.g. is of 2.44 m^3 . Assuming 3 kW-system, the required f.g. flow rate is of $17.67 \text{ m}^3/\text{h}$. The modelled axisymmetric region of the channel is shown in Fig. 3 with the following parameters: channel cross-section = $265 \times 250 \text{ mm}$, area = 0.06625 m^2 , gas flow speed through the section = $266.7 \text{ m/h} \approx 0.075 \text{ m/s}$.

3.2. Calculation of Saggar Heating by Flue Gases at 900°C

Initial data for modelling: flue gases with velocity $V = 0.075 \text{ m/s}$ and temperature $T_g = 900^\circ\text{C}$ are supplied from the left into the furnace channel (Fig. 4). Nitrogen is directed through a pipe to purge the powder material layer inside the saggar with velocity $V_s = 0.01 \text{ m/s}$ and temperature $T_0 = 20^\circ\text{C}$; it is supplied from above through a pipe with

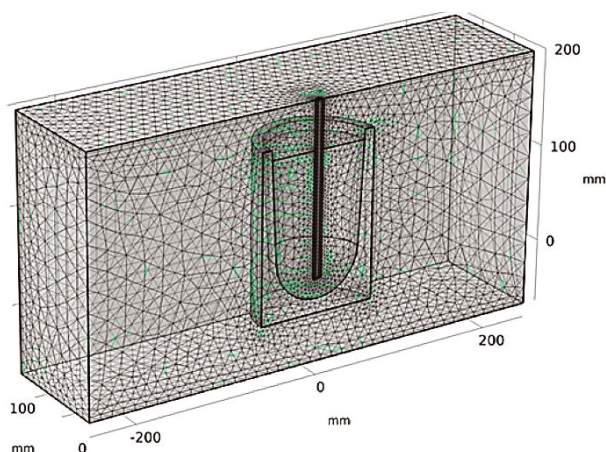


Fig. 4. Mesh of the computational domain of the muffle-furnace channel for saggar heating with flue gases, including the saggar body and the graphite powder volume.

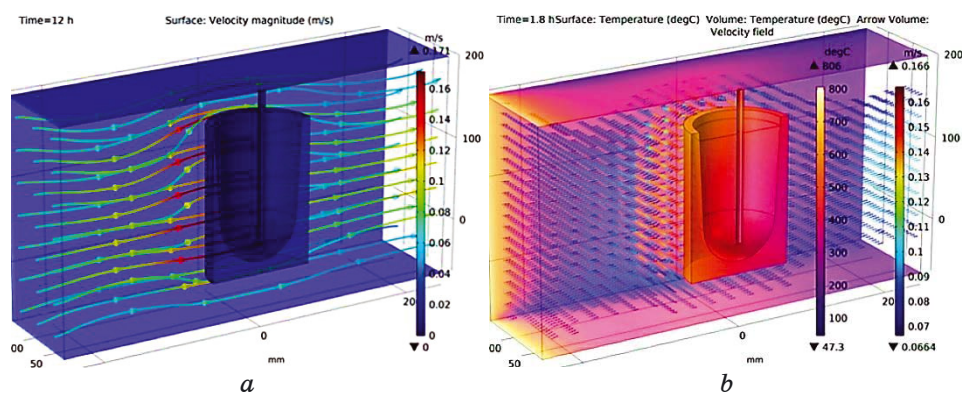


Fig. 5. Results of external heat-exchange simulation: *a*—velocity and flow direction; *b*—temperature distribution and flow direction.

diameter $d = 5$ mm, at a flow rate $G = 7 \cdot 10^{-4}$ m³/hour (Fig. 4).

3.3. Results and Discussions

The simulation results of the external heat exchange caused by the flow of hot flue gases are presented as streamlines of the flue gas motion (Fig. 5, *a*). The temperature distribution (isotherms) on the walls of the muffle-furnace channel and the saggar surface is shown in Fig. 5, *b*.

In the simulation of external heat transfer from the flue-gas flow

to the saggar surface, radiative heat exchange and convective transfer within the channel were not taken into account. However, heat losses through the external walls of the channel were considered. The physical properties of the powdered graphite layer are presented in Table 1.

The permeability of the graphite powder layer was calculated using the Ergun equation: $k = \varepsilon^2 a_p^2 (1 - \varepsilon)^{-2} / 150$. At a porosity of 40%, the permeability (according to Ergun) is approximately of $k \approx 4.74 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$. The nitrogen flow through the porous material layer (Fig. 6) was simulated using the specialized Brinkman module.

TABLE 1. Physical properties of the powdered graphite layer.

Particle diameter, μm	Particle shape	Density, g/cm ³	Porosity, %	Bulk density, g/cm ³	Thermal conductivity, W/(m·K)	Specific heat capacity, J/(kg·K)	Layer permeability, m ³
20	Spherical	2.2	40–50	1.1–1.3	80–150 (true), 1–10 (powder)	700–900	$k \approx 4.74 \cdot 10^{-13}$

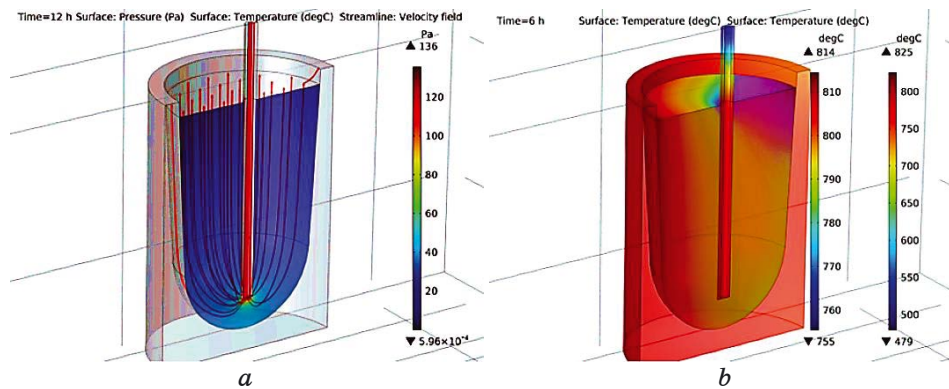


Fig. 6. Results of modelling the internal space of the saggar: *a*—nitrogen pressure generated by the layer of porous graphite material; *b*—temperature distribution in the saggar and graphite powder.

For modelling the external and internal heat exchange through the porous nitrogen body (Fig. 6), a Multiphysics simulation module was used, combining the Brinkman and Heat Transfer modules for porous media with external flow. The coupled solution of the corresponding differential equations allowed taking into account the mutual influence of hydrodynamic and thermal flows passing through different physical materials and media. The time-dependent dynamics of the average and minimum temperatures of the porous graphite material are presented in the graph (Fig. 7).

The dependences indicate that the main heating of the powdered material occurs within 4–6 hours of processing. Afterwards, the

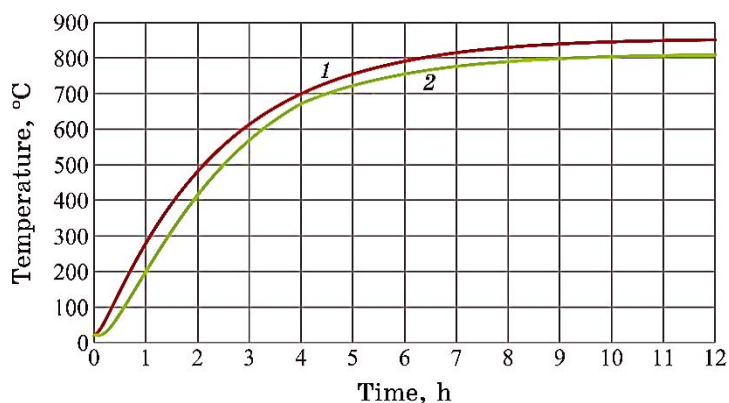


Fig. 7. Temperature of the porous graphite material inside the saggar. 1—Temperature_Ave (degC); 2—Temperature_Min (degC).

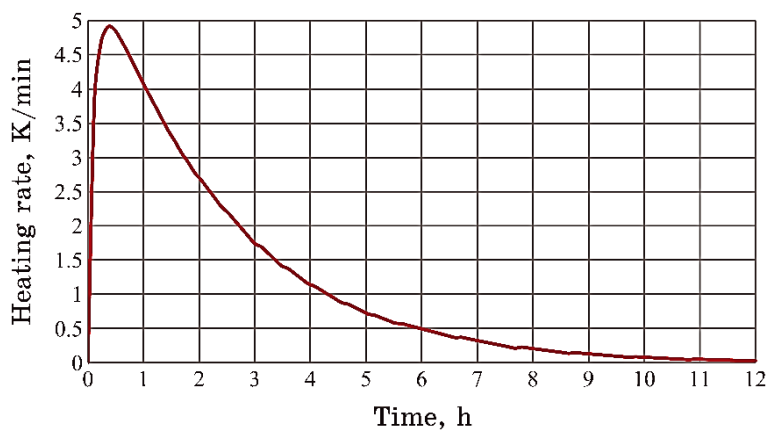


Fig. 8. Average heating rate of the porous material for various heat carrier temperatures.

material's temperature exponentially approaches the temperature of the heat carrier. It can be approximately considered that the temperature change ceases after 12 hours. It is shown that the heating time of the processed material does not significantly depend on the heat carrier temperature under the given conditions.

The average heating rate (Fig. 8) under the given conditions reliably does not exceed the established technological limit of 10 degrees per minute.

4. THERMAL EFFECTS UPON THE INTERACTION OF PULSED RADIATION WITH THE MATERIAL

The thermal diffusivity of powdered graphite coated with a layer of carbonized petroleum pitch was determined using a pulsed thermal diffusivity measurement method. This method is non-destructive and contactless. The developed technique requires special sample preparation—pressing the powder into a pellet. The pressing force is minimal to ensure that the sample is not destroyed and, at the same time, does not significantly differ from the structure of the powder processed in the saggar.

The front surface of the sample is irradiated with a short light pulse (Fig. 9, *a*) in the visible range (pulse duration of 100 ms), generating a primary radiation flux.

The absorbed portion of the energy is converted into heat, causing local heating that gradually spreads throughout the volume of the material. Part of the heat flux reaches the backside of the sam-

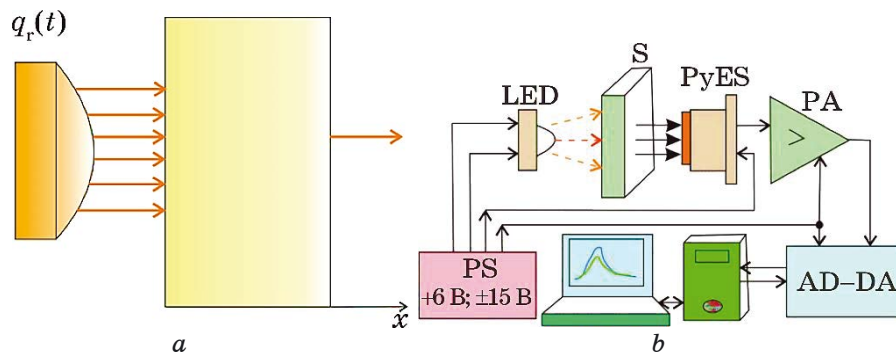


Fig. 9. Scheme and working principle of the setup for measuring thermal diffusivity: *a*—model of the heat flux redistribution process through the sample; *b*—block diagram of the pulsed thermal diffusivity measurement method: LED diode (GREE-XML); S—graphite material sample; PyEs—pyroelectric sensor (IRA-E700ST0); PA—amplifier (Gain = 10.000); AD-DA—ADC-DAC unit (± 10 V, 12-bit resolution, 2 channels); SPS—computer.

ple, where a secondary infrared radiation flux is generated. This secondary flux, delayed in time relative to the primary one due to the finite speed of thermal diffusion, is detected by an IR sensor. When using a pyroelectric sensor as the IR detector, it is not necessary to know precisely the energy of the incident and absorbed radiation, the absorption coefficient of the front surface, the emissivity of the back surface, as well as the temperature curve of heating and the sensitivity parameters of the sensor [8, 9].

The block diagram of the measurement system is shown in Fig. 9, *b*. In this setup, a light-emitting diode (LED) was used as the heat radiation source, and a pyroelectric sensor (PyES) was employed to register the thermal response. This method allows effective and reliable determination of the thermal diffusivity of graphite materials under pulsed heating conditions.

Thermal diffusivity is critically important in modelling tasks, as it directly affects the accuracy of numerical calculations of temperature fields. Moreover, during scale-up from laboratory to industrial volume, thermal diffusivity acts as one of the key variables enabling the transfer of thermal regime parameters without loss of heat treatment quality. Therefore, accurate evaluation of the thermal diffusivity of the studied graphite powder is an essential step in developing and scaling an effective technology for producing anodic material of the required quality.

The dynamics of thermal diffusivity changes in the porous graphite material are presented in the graphs (Fig. 10, *a, b*).

The thermal diffusivity of graphite powder depends on several factors, including: particle size and shape, packing density, presence of impurities in the powder, temperature, anisotropy of graphite (layered structure), as shown in Table 2.

Thus, the thermal diffusivity of the graphite powder is approximately as follows: $a \approx 0.001\text{--}0.02\text{ m}^2/\text{s}$. For the studied graphite powder, the dependence of thermal diffusivity (Fig. 10, *b*) on the temperature of the porous graphite material appears almost linear, ranging from $0.2e^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ at the initial 20°C to $2e^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ at 900°C .

5. CONCLUSIONS

A model of thermal interaction in the system ‘flue gases–saggar–graphite powder’ was developed and implemented, taking into account the porous structure features of the spheroidized powdered graphite material under protective atmosphere conditions. Numerical modelling allowed obtaining data on the temperature characteristics of the spheroidized powdered graphite material over time, including average and maximum temperatures, as well as heating rates that are critically important for preserving the structure of

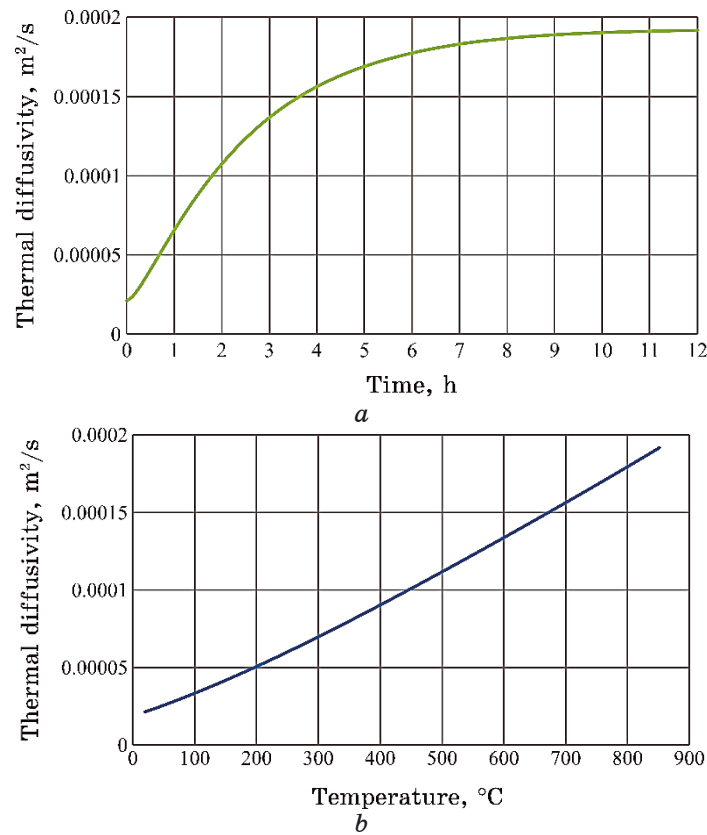


Fig. 10. Changes in the thermal diffusivity of porous graphite material: *a*—depending on time; *b*—depending on temperature.

TABLE 2. Thermophysical properties of graphite powder.

Thermal conductivity, W/(m·K)	Density (compact- ed), kg/mi	Specific heat capacity, J/(kg·K)	Thermal diffusivity, m ² /s
1–10	500–1200	700–900	0.001–0.02

the pitch coating.

A device for the pulse method of measuring the thermal diffusivity of materials of different nature with data recording on a PC was developed. Measurements of thermal diffusivity were conducted on samples of spheroidized powdered graphite material. The calculated values of thermal diffusivity of the graphite powder correlate well with known literature [10] and experimental data, confirming the correctness of the applied model. It was established that, at the given heat carrier temperature and the corresponding flue gas flow

rate, the heating rate of the graphite powder does not exceed the established technological limit of 10°C per minute. The use of a compact laboratory-industrial installation with a volume of 1 litre is justified as a stage of preliminary validation of thermal calculations, the results of which can be scaled for the design of an industrial saggar with a volume of 40 litres. The developed methodology can be applied for calculating and optimizing thermal regimes in similar heat treatment processes of porous materials with higher requirements for uniformity and property control.

ACKNOWLEDGEMENT

This publication was partially supported by the Project ‘GR4FITE3’ (No. 101103752) under the Horizon Europe Program, HORIZON-CL5-2022-D2-01-01 (HORIZON Innovation Actions, Granting authority - European Climate, Infrastructure and Environment Executive Agency).

REFERENCES

1. J. Zhang, Z. Wang, and M. Li, *Journal of Materials Processing Technology*, **288**: 116856 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104408>
2. E. Strativnov, A. Khovavko, and G. Nie, *Appl. Nanosci.*, **13**: 7531 (2023); <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02904-4>
3. E. Strativnov, A. Khovavko, and N. Guachao, *Appl. Nanosci.*, **12**: 2791 (2022); <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02589-1>
4. J. Waetzig, T. Hutzler, and E. Zschippang, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **22**, Iss. 1: e14897 (2025); <https://doi.org/10.1111/ijac.14897>
5. Xu PengTao, Yang JiXiang, Wang KeSai, Zhou Zhen, and Shen PanWen, *Chines Science Bulletin*, **57**, No. 23: 2948 (2012); <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5121-3>
6. COMSOL Multiphysics® (2018). *Heat Transfer Module User's Guide*. COMSOL 5.4; <https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.heat/HeatTransferModuleUsersGuide.pdf>
7. B.-R. Kim, Ji-Ra Kim, and Ji-Sun Im, *Materials*, **15**, No. 13: 4713 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15134713>
8. Iryna Trosnikova, Anatolii Minitskyi, Petro Loboda, and Maksym Barabash, *Results in Materials*, **23**: 100620 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100620>
9. Alexander Khovavko, Eugene Strativnov, Denis Filonenko, Andrii Nebesnyi, Olexiy Sviatenko, Angela Piatova, and Maksym Barabash, *Carbon Nanosructured Materials: Synthesis and Application* (Springer: 2024); <https://doi.org/10.1007/978-3-031-64121-3>
10. Wenchan Zhang, Hua Dong, Yongchun Wang, and Jingkui Zhang, *International Journal of Thermophysics*, **38**: Article number 120 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10765-017-2261-3>

PACSnumbers: 68.37.Lp, 75.50.Tt, 75.60.-d, 75.75.Cd, 81.70.Pg, 82.30.Lp, 87.19.xj, 87.85.Rs

Поліфункціональні магнеточутливі наноструктури та матеріали: сучасний стан і перспективи досліджень

П. П. Горбик, С. М. Махно, А. П. Кусяк, Р. В. Мазуренко,
О. М. Лісова, С. Л. Прокопенко, І. В. Дубровін, С. П. Туранська,
А. Л. Петрановська, О. М. Щеглов

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Олега Мудрака, 17,
03164 Київ, Україна*

Проаналізовано й узагальнено результати авторських досліджень в рамках нового міждисциплінарного науково-практичного напрямку «Поліфункціональні магнеточутливі наноструктури та матеріали», що охоплює широке коло актуальних сучасних проблем хемії, фізики, медицини (зокрема онкології), фотофармакології, біології, екології, техніки тощо. Розглянуто приклади розробок, перспективних для практичного використання, пов'язаних з: хемічним конструюванням багаторівневих наноконструкцій типу ядро–оболонка з функціями медично-біологічних нанороботів; створенням нового покоління магнетних адсорбентів з різною природою поверхні медичного, технічного, технологічного й екологічного призначення; розвитком нанотехнологічної бази малоінвазивних методів фотодинамічної протипухлинної терапії та неінвазивного керованого фармакологічного впливу заданого напрямку на біологічні клітинні системи; синтезом нових магнетних рідин на основі фізіологічного розчину, що містять магнеточутливі багаторівневі поліфункціональні наноконструкції з актуальними протипухлинними лікарськими препаратами й антитілами. Показано перспективність нових ефективних захисних матеріалів, здатних вбирати електромагнетне випромінювання (ЕМВ) в заданих діапазонах спектру для використання в: електроніці й у боротьбі з електромагнетним смогом; створенні покриттів, активних в інфрачервоному (ІЧ) та надвисокочастотному (НВЧ) діапазонах спектру. Широкосмугове вбирання та пропускання в цьому випадку є важливими чинниками, що визначають експлуатаційну придатність матеріалів.

The results of the authors' research within the new interdisciplinary scientific and practical direction 'Polyfunctional magnetically sensitive nanostructures and materials', covering a wide range of topical modern problems of chemistry, physics, medicine (including oncology), photo-

pharmacology, biology, ecology, engineering, *etc.* are analysed and summarized. Achievements are summarized, and directions of development of scientific approach in the field of creation of the molecular and nanoscale objects with predefined properties are analysed. Examples of promising developments for practical use related to the chemical design of multilevel core-shell nanocomposites with the functions of biomedical nanorobots, which can move independently along different trajectories, be controlled by external fields, and interact with objects and the environment, are considered. The article presents the creation of a new generation of magnetic adsorbents with different surface properties for medical, technical, and environmental purposes, the development of a nanotechnological basis for non-invasive photopharmacological methods of anticancer therapy, and controlled pharmacological effects of a given direction on biological cellular systems. Considerable attention is paid to the synthesis of new magnetic fluids based on saline solution containing magnetically sensitive multilevel polyfunctional nanocomposites, which allow the transportation and retention of nanoscale magnetically sensitive drug carriers in the vessels of various types of the circulatory system using an external magnetic field, with topical anticancer drugs and antibodies. The prospect of new effective protective materials capable of absorbing electromagnetic (EM) radiation in specific ranges of the electromagnetic spectrum for use in high-tech electronics and protection against electromagnetic pollution, the creation of scientific foundations of protective coatings active in the infrared (IR) and ultrahigh frequency (UHF) ranges of the spectrum, are shown. The advantages of protective materials containing magnetic, dielectric and electrically conducting components, and core-shell nanocomposites include reduction of reflection coefficients, optimization of loss and impedance coherence with open space, and wideband absorption. These important factors determining the serviceability of the materials, as well as general technical factors such as mass-dimensional characteristics and corrosion resistance, and point to the prospects for unique technical applications, particularly in the field of creating new types of surfaces and coatings with defined electrodynamic properties.

Ключові слова: наноструктура, нанокомпозит ядро-оболонка, функції наноробота, магнетний адсорбент, магнетна рідина, взаємодія з електромагнетним опроміненням, протипухлинна терапія, фотофармакологія.

Key words: nanostructure, core-shell nanocomposite, functions of nanorobot, magnetic adsorbent, magnetic fluid, interaction with electromagnetic radiation, antitumor therapy, photopharmacology.

(Отримано 6 лютого 2025 р.)

1. ВСТУП

На початку ХХІ століття набула актуальності проблема створення молекулярних і нанорозмірних структур, що за своїми функціональними можливостями визначались як молекулярні маши-

ни, наномотори, нанороботи тощо, здатні здійснювати запрограмований комплекс корисних дій, наприклад, хемічного, технологічного, біологічного чи то медичного характеру на атомарному, молекулярному та генному рівнях [1–7]. На ранніх етапах досліджень і пошуку шляхів її розв'язання значне місце відводилося встановленню наукових принципів функціонування вказаних молекулярних і нанорозмірних об'єктів, а також перспективних способів забезпечення їхніх контрольованих механічних переміщень, зокрема у біологічних середовищах. Для конструювання біологічних нанороботів, молекулярних моторів і машин використовували фрагменти молекул ДНК, м'язові нановолокна [2, 3], кільцеподібні біомолекули, «нанізані» на лінійний «місток» із амінокислот [4, 5], фотозбуджені та метастабільні стани наночастинок, асиметричний розподіл електричних полів у напрямку їхнього руху, флюктуаційні процеси молекулярної й електричної природи [6, 7].

Виходячи з літературних даних, наведені проблеми залишаються актуальними і на цей час.

Так, у роботі [8] проаналізовано рух каталітичних Au/Pt-мікромоторів у пероксидному паливному середовищі за ефекту впливу поверхневих акустичних хвиль (SAW). Досліджено зміну швидкості мікромотора, залежно від типу й інтенсивності SAW. Стратегія авторів базувалася на використанні одноланцюгових ДНК-зондів, іммобілізованих до Au/Pt-мікромоторів, які розпізнають цільову мікроРНК-21 як біомаркера, пов'язаного з раком.

В роботі [9] повідомляється про дизайн, синтезу та функціональне тестування пористих саморухомих мікромоторів, виготовлених із металоорганічної каркасної основи (MOF), які працюють на ферментах і в майбутньому можуть бути перспективними для адресного доставляння лікарських засобів, сорбції, каталітичних застосувань тощо. Кластери $Zr_6O_4(OH)_4$ з 1,4-бензодикарбоною кислотою (UiO-66), як представник сімейства MOF у структурі мікромоторів, широко застосовуються в сенсориці, зв'язуванні та вивільненні лікарських засобів, розподілі, накопиченні й адсорбції речовин завдяки своїй великій внутрішній площі поверхні, однорідному розміру пор, порівняно легкій функціоналізації та винятковій стабільності.

В оглядах [10, 11] підсумовано досягнення та проаналізовано напрями розвитку наукових підходів у галузі створення нанороботів з розширеними можливостями, які можуть виконувати різні завдання та були в центрі значних дослідницьких інтересів. Нанороботи можуть самостійно рухатися різними траєкторіями, керуватися за допомогою зовнішніх полів і взаємодіяти з об'єктами та навколишнім середовищем. В останні роки фізичні та хемічні методи виготовлення їх, зокрема з використанням самоо-

рганізації, знаходилися в основі реалізації певних корисних функцій. Сьогодні конвергенція між біомедичними наночастинками та нанороботами стала очевидною. Тому, як пріоритетний напрям, обговорюють можливості створення наступних поколінь нанороботів, технології виготовлення їх і функції для біозастосувань. Значну увагу приділяють дизайну нанороботів, щоб полегшити впровадження їх у клінічну практику та повністю розкрити потенціал у біомедичних дослідженнях й охороні здоров'я.

Слід зауважити, що практичне застосування зазначених нанота молекулярних саморухомих структур з метою, наприклад, спрямованого транспортування лікарських засобів або виконання інших корисних функцій, до цього часу залишається доволі проблематичним, а дослідження їх мають лабораторний, доклінічний характер.

Тому науковий і практичний інтерес має альтернативний нанохемічний підхід, використаний у роботі [12], в якій синтезовано та досліджено магнетні наночастинки (НЧ) Fe_2O_3 , інкапсульовані тонкою кремнеземною оболонкою, яку функціоналізували флюоресцентними барвниками та групами LH–RH для біотаргетування на специфічні рецептори ракових клітин. Такі ієрархічно побудовані наночастинки, визначені як «наноклініки», характеризувалися можливостями підвищувати контраст магнетно-резонансної й оптичної візуалізації в дослідженнях біологічних ефектів, а також здійснювати прицільну локальну магнетоіндуковану терапію раку. Структура та функції наноклінік охарактеризовано методами електронної та рентгенівської дифракції, трансмісійної електронної мікроскопії, атомно-силової та сканувальної електронної мікроскопії, двофотонної лазерної сканувальної мікроскопії. Таким чином, за допомогою магнетних наноклінік було продемонстровано новий актуальний механізм вибіркового знищення ракових клітин.

Наведений нанохемічний підхід [12] набув успішного розвитку за реалізації та практичної апробації концепції нанокомпозитів (НК) типу ядро–оболонка з функціями медично-біологічних нанороботів [13–23]: розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах, адресного доставляння лікарських препаратів до клітин- та органів-мішеней і депонування, комплексної локальної хеміо-, імуно-, нейтронзахоплювальної, гіпертермічної, фотодинамічної терапії та діагностики в режимі реального часу, детоксикації організму шляхом адсорбції токсинів, вірусних частинок, йонів важких металів тощо та видалення їх за допомогою зовнішнього магнетного поля.

Здійснення системних досліджень у вказаному напрямі потребувало постановки цілеспрямованих комплексних експериментальних робіт, а також теоретичних оцінок, аналізів та узагаль-

нень. Інтерес до вказаної тематики ще більше підвищився після виявлення ефекту синергійного підсилення фармакологічної дії офіційних протипухлинних препаратів за участю біосумісних наночастинок магнетиту, які в самостійному використанні помітної цитотоксичності не виявляють, а також явища широкосмугового вбирання надвисокочастотного електромагнетного випромінення середовищами, що містять НК з діелектричними, магнетними та провідними втратами. Останнє прямо вказувало на перспективи унікальних технічних застосувань, зокрема в галузі створення нових типів поверхонь і покриттів із заданими електродинамічними властивостями.

Таким чином, наведені обставини сприяли виникненню нового міждисциплінарного науково-практичного напрямку «Поліфункціональні магнеточутливі матеріали та наноструктури», який на цей час охоплює широке коло сучасних актуальних проблем хемії, фізики, медицини (зокрема онкології), оптофармакології, біології, екології, техніки тощо. Тому метою цієї роботи є огляд, аналіз та узагальнення результатів авторських експериментальних і теоретичних досліджень, спрямованих на наукове обґрунтування та створення широкого покоління новітніх практично важливих поліфункціональних магнеточутливих наноструктурних матеріалів.

2. ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОКОМПОЗИТИ БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Реалізація завдання створення поліфункціональних НК для використання в біомедичних галузях потребує розробки підходів щодо синтезу нових наносистем високого ступеня складності, які мають забезпечити строгую послідовність виконання унікальних дій в організмі людини, спрямованих на досягнення терапевтичного результату. Водночас умови синтезу мають не призводити до втрат магнетних властивостей і біоактивності компонентів НК, а їхній хемічний склад має не викликати додаткового токсико-алергічного навантаження на організм. Магнетні властивості НК мають відповідати умовам успішної доставки лікарських засобів до біологічних мішеней і не створювати процеси неконтрольованої оклюзії судин, емболії тощо.

Вирішенню поставлених завдань присвячено експериментальні [13–18] та теоретичні [15, 18–20, 24] дослідження на початкових етапах роботи. Зокрема, теоретична аналіз умов транспортування й утримання нанорозмірних магнеточутливих носіїв лікарських засобів у судинах різних типів кровоносної системи за використання зовнішнього магнетного поля уможливила одержати критерій успішної доставки їх до органу-мішені, оцінити область

значень напружености та ґрадієнту поля, встановити зв'язки розмірних параметрів судин з характеристиками кровотоку та зони активної дії поля тощо. Результати розрахунків можуть бути корисними під час створення оптимальних магнетних систем для практичної реалізації магнетокерованого адресного доправлення ліків до терапевтичної мішені.

2.1. Хемічне конструювання нанокомполітів з функціями нанороботів

Схему хемічного конструювання багаторівневої ієрархічної наноархітектури магнеточутливих НК із функціями нанороботів, згідно зі сформульованою вище концепцією, на сьогодні експериментально відпрацьовано за всіма основними хемічними та технологічними етапами, реалізовано та всебічно перевірено на виконання функцій щодо медично-біологічних застосувань [18, 20, 24, 25]. Побудовано структурний модель поліфункціонального НК (рис. 1), здійснено математичний опис його магнетних властивостей, який задовільно узгоджується з результатами комплексних експериментальних досліджень [26–28].

Першим ієрархічним рівнем НК, його ядром, є вихідний матеріал для подальшого хемічного конструювання наноархітектури — суперпарамагнетна однодоменна НЧ діаметром $d = d_s + 2h_1$. У цьому моделі (рис. 1) ядро виконує функції магнеточутливого носія лікарських засобів до органів- і клітин-мішеней, перетворювача енергії високочастотного магнетного поля зовнішнього джерела на теплову енергію з метою створення гіпертермічних зон,

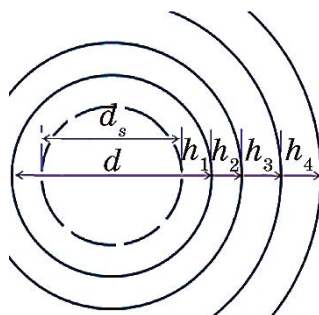


Рис. 1. Структурний модель НК типу ядро–багаторівнева оболонка. Позначено: d — діаметер сферичної НЧ магнетика (ядро); d_s — діаметер магнетика з намагнетованістю наситу, характерною для об'ємного матеріалу ядра; h_1 — товщина приповерхневого «знемагнетованого» шару магнетика; h_2, h_3, h_4 — товщина шару модифікатора, лікарського препарату та капсули (стабілізатора) відповідно в структурі оболонки.¹

реакційноздатної поверхні, що дає змогу реалізувати подальший дизайн багаторівневої шаруватої оболонки НК, засіб контрастування в МРТ-діагностиці тощо [6, 14]. Встановлено, що приповерхневий шар НЧ товщиною h_1 за порядком величини сумірний із постійною кристалічної ґратниці речовини ядра і є «знемагнетованим» (або «слабомагнетним») внаслідок структурних порушень.

Отже, ядро в структурі нанокомпозиту виконує кілька важливих функцій; тому від його вибору й оптимізації в значній мірі залежить успіх побудови всієї багаторівневої ієрархічної наноархітектури.

Вибір і синтез магнетоочутливих ядер поліфункціональних НК для медично-біологічних застосувань, які виконують роль носія лікарських засобів, є окремим актуальним завданням, що потребує всебічного наукового обґрунтування. Тому нами розроблено методики синтезу різних типів перспективних магнетоочутливих наноматеріалів і вивчено їхні властивості: нанорозмірних металевих частинок Fe [25], Co [15], Ni [15, 30–32], одnodоменних феритів Fe_3O_4 [33–35], MnFe_2O_4 [36], NiFe_2O_4 [37], CoFe_2O_4 [38], GdFe_2O_4 [39], твердих розчинів у системах $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [36], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [37], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [38], $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ [40] тощо. Змінюючи їхній тип і варіюючи хемічний склад можна задовольнити багатьом вимогам, що виникають під час створення НК із заданим комплексом властивостей.

На цей час серед відомих типів магнетних біосумісних речовин широкого застосування, зокрема для синтезу композитних наноструктур, набув магнетит (Fe_3O_4), який має біогенну природу. Способи виготовлення й унікальні властивості Fe_3O_4 добре вивчено (за нормальних умов розмірна область суперпарамагнетного стану й абсолютної одnodоменності складає 3–23 нм) [22].

Оболонка поліфункціонального НК формується навколо його ядра (рис. 1), має складну будову, в якій можна виділити три шари товщиною h_2 , h_3 , h_4 відповідно. Ці шари послідовно утворюються в процесі синтезу НК з метою виконання ним заданих функцій. Зазначимо, що поділ оболонки на кількість шарів має умовний характер і визначається особливостями функціонального призначення НК.

Так, оболонка містить *другий ієрархічний рівень* НК (h_2), який створюється хемічним модифікуванням поверхні вихідної магнетної наночастинки покриттям (в експериментах використовували γ -аміно-пропілсилоксан (γ -АПС), мезо-2,3-димеркаптосукцинову кислоту (ДМСК), діетилентриамінпентауксусну кислоту (ДТПК), цитрат Натрію, гідроксиапатит (ГА), оксид Силіцію, оксид Титану, оксид Алюмінію, поліакриламід (ПАА) тощо) [15, 18, 22, 25, 41]. Модифікатор стабілізує ядро в біологічному середовищі, зберігає

його високу питому поверхню, підвищує біосумісність і забезпечує необхідну хемічну функціоналізацію для наступної біофункціоналізації НК. Товщина модифікатора h_2 становить 1–2 нм в залежності від його призначення, хемічної природи та розміру ядра.

Біофункціоналізація наноконструктури відбувається на *третьому рівні* (h_3) ієрархічної наноструктури шляхом іммобілізації хеміо-, імуно-, радіотерапевтичних нейтронзахоплювальних і діагностичних препаратів, а також сенсорів (антитіл), що розпізнають специфічні мікробіологічні об'єкти [15, 19, 22, 25, 41]. Оскільки сумісна іммобілізація різних типів лікарських засобів не завжди є можливою, тому шар, що містить їх (h_3 , рис. 1) формується в певній послідовності; його товщина становить 1–3 нм. Для біофункціоналізації НК використовували актуальні сучасні протипухлинні засоби за механізмами: хеміотерапії (цисплатин (ЦП), доксорубіцин (ДР), гемцитабін (ГЦ)), імунотерапії (антитіла (АТ) CD-95, HER2, імуноглобуліни), радіологічної нейтронзахоплювальної терапії (карборан (КБ), В-, Gd-вмісні сполуки), фотодинамічної (індоціанінові барвники, ацетонітрил, діізопропіламін) та фототермальної (наночастинки Au, Ag) терапії тощо.

Зазначимо, що дослідження синтезованих НК на основі протипухлинних препаратів, їхньої біоактивності *in vitro* й *in vivo*, створених моделей нових перспективних магнеточутливих онкологічних лікарських засобів виконано спільно з ІЕПОР ім. Р. Є. Кавецького НАН України.

Реалізація лікувальних функцій здійснюється шляхом вивільнення біоактивних складових з оболонкової структури НК або дією на терапевтичну мішень комплексів, утворених біоактивними препаратами із залізовмісним нанорозмірним носієм, який також виконує важливу й активну роль у біохемічних процесах на клітинному рівні [42, 43]. Численними дослідженнями експериментально встановлено важливу особливість НК з функціями нанороботів: синергізм дії його біологічно активних складових на терапевтичну мішень.

Функції *четвертого ієрархічного рівня* (h_4 , рис. 1) пов'язані з капсулюванням НК і полягають у збереженні їхніх властивостей і пролонгації дії. Нанокапсулювання здійснюють декстраном, желатином, полівініловим спиртом, полівінілпіролідом [15, 18, 22].

2.1.1. Магнеточутливі наноконструктури для комплексної локальної терапії

З метою створення новітніх магнеточутливих протипухлинних лікарських засобів, здатних розпізнавати специфічні клітини та виконувати комплекс хеміо-, імуно-, гіпертермічних терапевтич-

них і діагностичних функцій на тканинному та клітинному рівнях, синтезовано зразки НК типу ядро-багаторівнева оболонка, які містили в структурі залізовмісного ядра йони Гадолінію, а оболонки — іммобілізований протипухлинний хеміотерапевтичний препарат (ЦП, ДР, ГЦ), моноклональне АТ CD 95, АТ HER2 [14–25, 42, 43] тощо.

Експериментально відпрацьовано та підтверджено основні функціональні можливості НК: кероване доставляння до пухлин, утримування за допомогою градієнтного постійного зовнішнього магнетного поля, пролонговане вивільнення лікарських препаратів різних механізмів дії, розпізнавання пухлинних клітин і здійснення локальної хеміо- й імунотерапії.

Додатковими можливостями синтезованих НК є створення гіпертермічного ефекту за допомогою змінного зовнішнього магнетного поля та здійснення МРТ-діагностики в T_1 -, T_2 -режимах реального часу.

На основі досліджених НК створено нові моделі вітчизняних онкологічних лікарських засобів з підвищеною ефективністю та здійснено необхідні фізико-хімічні та біологічні (*in vitro*, *in vivo*) дослідження [44–55].

Синергійна сумісна дія на пухлинні клітини залізовмісного носія, хеміотерапевтичного препарату й антитіла за ефективністю на 50–100% перевершувала дію відповідних лікарських засобів в індивідуальному використанні препаратів у тих же дозах [17]. Виявлений синергійний цитотоксичний/цитостатичний ефект пояснено високою біологічною активністю комплексу магнетиту з хеміотерапевтичним лікарським препаратом й антитілом внаслідок розпізнавання рецепторів пухлинних клітин антитілом і фармакологічної корекції обміну ендогенного заліза [43, 56]. Як приклад, в табл. 1 наведено результати дослідження впливу магнеточутливих НК з адсорбованим ЦП, кон'югованих моноклональними антитілами CD 95, на життєздатність клітин лінії MCF-7 [14, 17].

Так, встановлено, що в механізмах реалізації програми апоптозу внаслідок формування медикаментозного впливу НК істотну роль відіграють порушення обміну ендогенного заліза в онкоклітинах. Вказані порушення викликають підвищену потребу клітин у залізі, яка задовольняється накопиченням значної кількості НЧ Fe_3O_4 . Високий рівень «вільного заліза» у формі накопиченого Fe_3O_4 та кислого середовища в клітинах зумовлює пришвидшене утворення йонів Феруму й активних форм Оксигену (Фентонова реакція), що, в свою чергу, призводить до оксидативного стресу клітин і апоптозу. Водночас відбувається також підсилення ефективності дії як хеміотерапевтичного препарату, так і антитіла.

ТАБЛИЦЯ 1. Вплив магнеточутливих НК з адсорбованим ЦП, кон'югованих моноклональними антитілами CD 95, на життєздатність клітин лінії MCF-7 [14, 17].²

Контроль порівняння	Кількість загиблих клітин, %						
	Дія контролю	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ЦП}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CD 95}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ЦП} + \text{CD 95}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС} + \text{ЦП}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС} + \text{CD 95}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС} + \text{ЦП} + \text{CD 95}$
ЦП, 2,5 мкг/мл	25	34	—	—	31	—	—
CD 95, 0,2 мкг/мл	10	—	25	—	—	20	—
ЦП + CD 95	40	—	—	46	—	—	46
ЦП, 2,5 мкг/мл	25	38	—	—	48	—	—
CD 95, 0,2 мкг/мл	10	—	21	—	—	27	—
ЦП + CD 95	40	—	—	57	—	—	57

2.1.2. Магнеточутливі наноккомпозити для нейтронзахоплювальної терапії

Розробка наукових підходів до вирішення проблеми впровадження магнетокерованих поліфункціональних В- й Gd-вмісних НК у нейтронзахоплювальну терапію (НЗТ) є актуальним завданням, оскільки вони можуть стати основою для створення нових типів малотоксичних селективних радіологічних лікарських засобів із додатковими функціями магнетокерованого спрямованого доставляння до органів- або клітин-мішеней і депонування хеміо- й імунотерапевтичних препаратів, гіпертермії та комбінованої T_1 -, T_2 -МРТ-діягностики у режимі реального часу.

В роботах [18, 21, 24, 25, 33, 39, 47, 49, 55, 57, 58] розроблено методики синтези та досліджено властивості НК на основі однодоменного магнетиту для НЗТ, зокрема:

- 1) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}/\text{ДТПК}/\text{Gd}$ — ковалентною іммобілізацією на поверхні Fe_3O_4 , модифікованій $\gamma\text{-АПС}$, ДТПК у комплексах з йонами Gd^{3+} ;
- 2) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}/\text{Gd}$ — модифікуванням поверхні магнетиту ДМСК, до карбоксильних і сульфогідрильних функціональних груп якої

приєднано йони Gd^{3+} ;

3) Fe_3O_4 /ДМСК/КБ — модифікуванням поверхні магнетиту ДМСК з подальшою функціоналізацією орто-тіокарбораном за реакцією тіол-дисульфідного обміну;

4) Fe_3O_4 /GdBO₃ — модифікуванням поверхні магнетиту боратом Гадолінію GdBO₃, що утворюється в результаті взаємодії йонів Gd^{3+} із гідратованими аніонами Бору $[B_4O_5(OH)_4]_2^-$ з подальшою гідролізою до GdBO₃; НК цього типу одночасно містять Бор і Гадоліній, можуть поєднувати функції неорганічного сцинтилятора та нейтронзахоплювального агента.

НК синтезовано з компонентів, що характеризуються задовільною біосумісністю. Їхні будову та властивості вивчено комплексом фізико-хімічних методів.

2.1.3. Нанокompозити для фотодинамічної терапії

З метою створення перспективних для використання в фотодинамічній терапії (ФДТ) нових магнето-чутливих поліфункціональних лікарських засобів синтезовано НК типу ядро-оболонка з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями медично-біологічних нанороботів, що містять магнетит із модифікованою димеркаптосукциновою кислотою поверхнею, іммобілізовані індоціанінові барвники (ІБ3207, ІБ3428, виготовлені в Інституті органічної хімії НАН України Сломінським Ю. Л.) та досліджено їхні флюоресцентні властивості [25].

Як розчинник використовували ацетонітрил, а каталізатором реакції взаємодії барвника та композиту Fe_3O_4 /ДМСК слугував діізопропіламін.

Про приєднання барвника ІБ3207 до поверхні НК Fe_3O_4 /ДМСК свідчили наявні смуги вбирання в інтервалі 3220–3560 cm^{-1} інфрачервоних Фур'є-спектрів НК Fe_3O_4 /ДМСК/ІБ3207, які можна віднести до валентних коливань ОН-груп ІБ3207, а також спектри дифузного відбивання НК Fe_3O_4 /ДМСК/ІБ3207 у видимій області, а саме, наявність характерної для ІБ3207 смуги вбирання при 690 нм.

Також експериментально було встановлено, що у НК Fe_3O_4 /ДМСК/ІБ3207 спостерігається явище фотолюмінесценції: за довжини хвилі збудження у 514,5 нм в області 775–850 нм відбувається інтенсивне випромінювання, пов'язане з активністю індоціанінового барвника.

Одержані дані свідчать про перспективність досліджень з метою практичного застосування НК Fe_3O_4 /ДМСК/ІБ3207 для ФДТ, здатних до флюоресценції у близькій інфрачервоній області спектру, з додатковими функціями адресного доставляння, гіпертермії, контрастування під час МРТ-діагностики тощо.

3. НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ МАГНЕТОЧУТЛИВИХ АДСОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Наноккомпозити для біомагнетних імуноадсорбентів. Проведено дослідження з метою вирішення актуальної проблеми створення біомагнетних адсорбентів, здатних видаляти вірусні частинки гепатиту з біологічних рідин, зокрема з плазми та сироватки крові людини [15, 19, 24, 25]. Роботи було виконано спільно з фахівцями Інституту гематології та трансфузіології НАМН України. Біомагнетний адсорбент одержували модифікуванням золь-гель-методом поверхні нанодисперсного магнетиту силіка- γ -амінопропілсилоксаном з наступною іммобілізацією відповідних імуноглобулінів (детально експериментальні методики наведено в [24, 25]). На цій основі було синтезовано зразки, специфічні щодо вірусів гепатитів В і С, здатні до ефективного видалення вказаних інфекційних вірусів із продуктів донорської крові людини. Однак повної вірусної інактивації рідин не було досягнуто. Дослідженнями встановлено, що це пов'язане з наявністю незначної залишкової кількості вірулентних дефектних (мутованих) інфекційних вірусних частинок, які не розпізнавалися антитілом, що унеможливило здійснити повну деконтамінацію їх.

Наноккомпозити для адсорбентів медичного, технічного, технологічного й екологічного призначення. Зразки магнетиту та НК з поверхнями різної хемічної природи ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ (ГА — гідроксиапатит), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ (ПАА — поліакриламід), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) були використані для досліджень адсорбції ЦП, ДР і ГЦ.

Біосумісність, задовільні магнетні властивості й адсорбційні параметри досліджених НК по відношенню до вказаних хеміотерапевтичних препаратів, йонів Феруму, Плюмбуму, Купруму, Кадмію, Цинку, Гадолінію, Аргентуму, Ауруму тощо, зокрема за їхніх малих концентрацій, можливість використання в рідких середовищах, в тому числі біологічних, свідчать про перспективність застосування їх в якості адсорбентів медично-біологічного, технічного, технологічного й екологічного призначення [15, 18, 24, 25, 47–52, 59–63].

4. ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ ФОТОФАРМАКОЛОГІЇ

Аналіза огляду наукової літератури й інтернет-джерел свідчить, що ключовою проблемою сучасної клінічної фармакології є відсутність достатньої специфічності й істотні побічні ефекти більшості ліків, особливо тих, терапевтична дія яких має бути строго обмеженою тими чи іншими внутрішніми ділянками організ-

му, тканинами або групами клітин. Для вирішення цієї проблеми пропонується поєднання світлочутливих форм біологічно активних сполук із наночастинками, які здатні перевипромінювати кванти видимого світла у відповідь на вбирання квантів високопроникного випромінення, зокрема, Рентгенового. Вважається, що така стратегія потенційно дасть змогу вивільняти будь-який тип біологічно активної сполуки, для якої створено світлочутливу, біологічно інертну форму, у будь-якому вибраному місці організму та в будь-який вибраний час, продиктований виключно терапевтичними показаннями, без значних побічних ефектів. Наведена стратегія, по суті, складає ідейну основу фотофармакології (за деякими джерелами — оптофармакології).

В минулому десятилітті фотофармакологія фактично відкрила нову методологічну еру в нейробіології. Зокрема, створено сучасний потужний комплекс методів і підходів, що уможливорює здійснювати різнобічний і селективний моніторинг і контроль нейронної активності.

В наш час особливої актуальності набувають дослідження головного мозку як комплексу тісно взаємопов'язаних розподілених нейронних мереж, взаємодії яких становлять головну суть його функцій. Сучасна наука про мозок потребує ефективного експериментального вивчення подібних складних функціональних систем, зокрема шляхом аналізу роботи нейронних мереж за допомогою вибіркового керування функціями складових їхніх нейронів.

Однак загально визнано, що актуальними залишаються проблеми створення нових ефективних фотофармакологічних засобів спрямованого впливу на клітинному рівні, їхньої токсичності та стабільності, розробки сенсорних систем, інтерпретації результатів тощо.

Виходячи з наведених даних, можна стверджувати, що актуальними завданнями сучасної фотофармакології з фундаментальної та прикладної точок зору, дотичних до хемічної науки, є створення нанотехнологій виготовлення фоточутливих наноструктур з керованою біоактивністю, розробка методів адресного доставляння фотофармакологічного засобу до терапевтичної мішені, контролю в реальному часі за його переміщенням, локалізацією, накопиченням дози тощо.

Тому в минулі три роки в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України спільно з Інститутом фізіології ім. О. О. Богомольця НАН України розпочато дослідження в новому науково-практичному напрямі, що поєднує концепцію магнето чутливих багаторівневих НК з функціями нанороботів зі стратегією фотофармакології, що дасть можливість реалізувати їхні переваги в одній розробці [41, 64–69]. Такий підхід забезпечить розвиток нанотехнологічної бази вітчизняної методології малоінвазивної протипух-

линної терапії та керованого впливу на біологічні клітинні системи, перспективної для практичного впровадження.

Головна суть спільних досліджень — розробка діючого моделю контрольованого доставляння фотофармакологічного засобу в будь-яку ділянку організму за допомогою магнетного поля для створення неінвазивного впливу заданого напрямку на нейронні або пухлинні клітинні системи.

Для створення біоактивного наноконкомплексу, дія якого включається високопроникним Рентгеновим випроміненням, розроблено методику синтезу й одержано рентгеноодноразні нанодисперсні рентгенолюмінофори на основі фториду та фосфату Лантану, активованих Тербієм. Вивчено ТЕМ-зображення НЧ $\text{LaF}_3:\text{Tb}$ з модифікованою цитратом Натрію поверхнею ($\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$), їхні фазовий склад, розподіл за розмірами, рентгенолюмінесценцію, адсорбцію модельної fotocутливої речовини — рутеній-біпіридин-нікотину (RuBiNik), яка за дії люмінесцентного випромінення в діпазоні 530–550 нм вивільнює біоактивну молекулу нікотину з прийнятним квантовим виходом.

Синтезовано та досліджено магнеточутливі рентгенолюмінесцентні НК магнетит-фторид Лантану, перспективні для контрольованого адресного доставляння fotocутливого фармакологічного препарату та фіксації його в організмі (рис. 2).

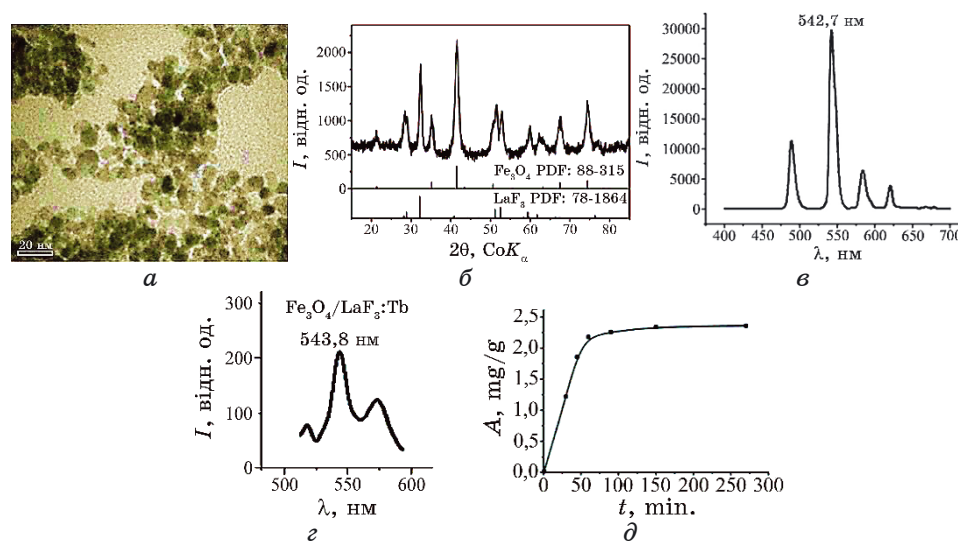


Рис. 2. ТЕМ-зображення (а, масштаб 20 нм) та рентгенодифрактограма (б) НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LaF}_3:\text{Tb}$, рентгенолюмінесценція синтезованого сухого $\text{LaF}_3:\text{Tb}$ (в) та водної колоїдної системи $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LaF}_3:\text{Tb}$ (г) [65, 66], залежність адсорбції RuBiNik на поверхні $\text{LaF}_3:\text{Tb}/\text{Citr}$ від часу (д) [41].³

Такі нанокомпозити також можуть бути використані для фотодинамічної протипухлинної терапії, зокрема, інтегровані в середовище біоактивної кераміки [65, 66], та застосовані в кістковій хірургії, ускладненій пухлинними процесами.

5. СИНТЕЗА ТА ВЛАСТИВОСТІ МАГНЕТНИХ РІДИН

Для досліджень синтезовано зразки магнетних рідин на основі фізіологічного розчину (ФР), що містили магнетоочутливі багаторівневі поліфункціональні НК [20, 22, 24–28, 48, 50, 52–54, 70, 71]. У якості протипухлинних лікарських препаратів, іммобілізованих в оболонці НК, використовували ЦП, ДР, ГЦ, а також АТ CD 95, HER2. Як свідчать результати випробувань, адсорбційний метод іммобілізації хеміотерапевтичних препаратів на поверхні магнетоочутливих носіїв має переваги перед ковалентним, оскільки характеризується збереженням їхньої цитотоксичності й є сприятливим для вивільнення у біологічне середовище.

Встановлено умови ефективної ковалентної іммобілізації антигену на поверхні магнетоочутливого носія та сумісної адсорбції хеміотерапевтичних препаратів й антигену для формування оболонки з комбінованим механізмом протипухлинної дії та забезпечення розпізнавання специфічних клітин.

Магнетні носії стабілізували олеатом Натрію (ол. Na, $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7CO-O-Na$) за температури у $80^\circ C$ (динамічний режим, 1 год) та поліетиленгліколем (ПЕГ-2000). Відомо, що ПЕГ перешкоджає адсорбційним взаємодіям компонентів рідини з білками, що є важливим для медичних застосувань магнетних рідин. Наважки олеату Натрію m для стабілізації поверхні НЧ і НК у складі МР розраховували за концентрацією гідроксильних груп на їхній поверхні. Розрахунок проводили за формулою $m = VMg$, де V — концентрація поверхневих активних гідроксильних груп, M — молекулярна маса ол. Na (304 г/моль), g — наважка НЧ або НК. Додаткове модифікування ПЕГ-2000 здійснювали в динамічному режимі з використанням шейкера; кількість полімеру складала 10–15% від маси наважки НЧ Fe_3O_4 або НК.

Мірювання намагнетованості виконували за допомогою магнетометра з вібрувальним зразком ($f \cong 283$ Гц, час мірювання $\cong 100$ с, $T \cong 300$ К) в залежності від зовнішнього магнетного поля (H). Результати магнетних мірювань [26, 27, 48] свідчать про зменшення коерцитивної сили H_c магнетних рідин у порівнянні з відповідними вихідними нанокомпозитами. Це пов'язане з тим, що рівноважна орієнтація магнетних моментів частинок МР у зовнішньому магнетному полі досягається обертанням самих частинок відносно дисперсійного середовища. В умовах експерименту час Броунової обротової дифузії ансамблю частинок МР є значно

меншим часу Неєлевої релаксації намагнетованості відповідних частинок, розподілених у твердій матриці. За незначну гістерезу МР відповідають, ймовірно, залишки агрегатів, утворених її НЧ.

Значення намагнетованості наситу феро- та феримагнетних частинок також понижуються зі зменшенням розмірів. Як відомо, монокристал магнетиту за температури у 300 К характеризується величиною намагнетованості наситу (σ_s) $\cong 92$ Гс·см³/г, значення якої прямує до $\cong 98$ Гс·см³/г із $T \rightarrow 0$ К. НЧ Fe₃O₄ з $d < 23$ нм за температури у 300 К є абсолютно однодоменними та суперпарамагнетними (намагнетованість частинки за будь-яких значень і напрямів магнетного поля залишається однорідною по всьому її об'єму) [27].

5.1. Цитотоксичні властивості та біологічна безпека магнетних рідин

Цитотоксичні властивості МР, що містять магнетит і ЦП (Fe₃O₄@Ol.Na@ПЕГ/ЦП + ФР), досліджували в ІЕПОР ім. Р. Є. Кавецького НАН України на чутливих і резистентних до дії ЦП клітинних лініях раку молочної залози людини (MCF-7 і MCF-7/CR відповідно) та пухлинах Геренової карциноми [56, 72]. Резистентні клітини MCF-7/CR одержано шляхом вирощування вихідних клітин лінії MCF-7 у культуральному середовищі з додаванням наростальних концентрацій ЦП в діяпазоні доз від 0,01 до 6 мкг/мл. Формування резистентності пухлин до ЦП проводили шляхом послідовних перещеплень пухлинних клітин, які одержували від щурів лінії Wistar з Гереновою карциномою після проведення курсу терапії ЦП.

Виготовлена для досліджень МР Fe₃O₄@Ol.Na@ПЕГ/ЦП + ФР [56] чинила достовірний протипухлинний ефект на пухлини резистентного до цисплатину штаму: середній об'єм пухлин знижувався від $20,2 \pm 1,0$ см³ у контрольній групі до $12,1 \pm 2,4$ см³ у тварин, яким вводили нанокомпозит (рис. 3); відсоток гальмування росту пухлин складав 40% (рис. 4).

У системах *in vitro* й *in vivo* доведено переваги застосування МР Fe₃O₄@Ol.Na@ПЕГ/ЦП + ФР порівняно з традиційним використанням ЦП. Так, наприклад, показано, що найбільша цитотоксична активність, відзначена у резистентній лінії MCF-7/CR, пов'язана з більш активним накопиченням НЧ залізовмісного магнетика у клітинах за рахунок високого рівня рецепторів трансферину, а також через порушення системи антиоксидантного захисту резистентних клітин. Встановлено, що магнетна рідина Fe₃O₄@Ol.Na@ПЕГ/ЦП + ФР викликає в клітинах резистентної лінії виражені цитоморфологічні зміни та генотоксичні ефекти.

Таким чином, наведені дані свідчать про перспективу викорис-

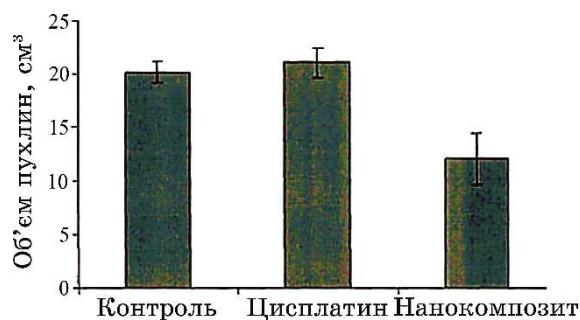


Рис. 3. Середній об'єм пухлин резистентної до цисплатину Геренової карциноми після терапії цисплатином і феромагнетним нанокомпозитом. Вісь абсцис — групи тварин, на які діяли різними чинниками, вісь ординат — об'єм пухлини (см³) [56].⁴

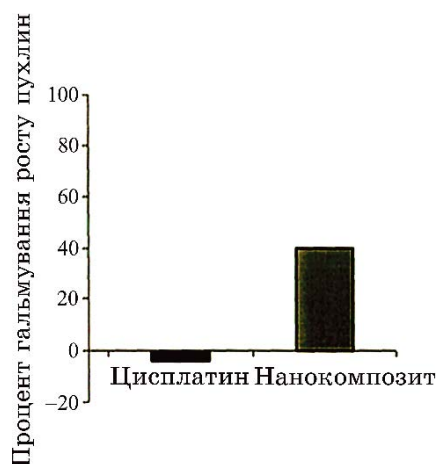


Рис. 4. Процент гальмування росту резистентної до цисплатину Геренової карциноми за терапії цисплатином і феромагнетним нанокомпозитом [56].⁵

тання МР $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OI.Na}@\text{ПЕГ}/\text{ЦП} + \text{ФР}$ для патогенетично обґрунтованої таргетної терапії злоякісних новоутворень.

Біологічну безпеку МР $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OI.Na}@\text{ПЕГ}/\text{ЦП} + \text{ФР}$ у порівнянні з традиційним використанням ЦП оцінювали за загальними та біохімічними показниками крові щурів лінії Wistar після завершення курсу терапії. Дослідження провадили на двох групах тварин (яким вводили цисплатин і яким вводили МР $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OI.Na}@\text{ПЕГ}/\text{ЦП} + \text{ФР}$). Встановлено, що цисплатин і МР приводять до підвищення рівня креатиніну у сироватці крові дослідних тварин. За іншими біохімічними показниками сироватки

крові та загальними показниками крові вплив вказаних агентів практично не відрізняється.

Отже, показано, що використання МР за загальними та біохімічними показниками крові не створює більш токсичного впливу на організм у порівнянні з офіційним протипухлинним препаратом цисплатин.

Зазначимо, що у тварин дослідних груп, яким вводили цисплатин і яким вводили МР $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}@\text{ПЕГ}/\text{ЦП} + \text{ФР}$, були виявлені подібні зміни у структурі печінки та нирок.

Детальніше методики та результати наведених досліджень містяться в [56, 72].

5.2. Застосування моделю «ядро—багат шарова оболонка» для розрахунків розмірних параметрів поліфункціональних нанокompозитів

У роботі [48] підтверджено, що для полідисперсної МР на основі магнетиту узгодження експериментальної та теоретичної кривих магнетування можливе за припущення наявності у частинок Fe_3O_4 складної магнетної структури, а саме, слабوماгнетного приповерхневого шару товщиною $h_1 \cong 0,83$ нм (стала ґратниці магнетиту за 300 К складає 0,824 нм). У [26, 48] встановлено, що розрахунки кривої магнетування МР на основі однодоменого Fe_3O_4 в рамках Ланжевенової теорії парамагнетизму задовільно узгоджуються з експериментальними результатами за припущення, що намагнетованість наситу частинок магнетиту залежить від їхніх розмірів, а по експериментально виміряних розподілах за розмірами наночастинок в ансамблі можна розрахувати криву магнетування МР на їхній основі.

Систематичними дослідженнями магнетних властивостей наноструктур типу ядро—оболонка та на основі аналізу одержаних даних обґрунтовано використання ядер НК (ансамблю суперпарамагнетних носіїв) у якості зонда для визначення та контролю розмірних параметрів складної оболонкової будови НК, зокрема у складі магнетних рідин, що дало можливість удосконалити метод магнетної ґранулометрії та розширити межі його використання [26–28, 48, 73].

Наведений на рисунку 1 модель побудовано за результатами досліджень реальних НК структури типу ядро—оболонка з багат шаровою оболонкою, які використовуються для одержання нових магнеточутливих онкологічних лікарських засобів [27, 28].

Так, в [73] запропоновано й апробовано розрахункову методику та здійснено перевірку її експериментальними дослідженнями. Для досліджень використано ансамблі НЧ Fe_3O_4 , НК $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦП}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ЦП}/\text{Ol.Na}/\text{ПЕГ}$ (Ol.Na — олеат Натрію, ПЕГ — поліе-

тиленгліколь), а також наповнені вказаними наноструктурами магнетні рідини на основі води або ФР. Проаналізовано вирази для знаходження максимальної питомої площі поверхні ансамблів НК з одно- та двошаровими оболонками, а також умови оптимізації НК за максимальною площею поверхні їхніх оболонок.

Зазначимо, що наведені методичні підходи [73] є застосовними до НК на основі суперпарамагнетних ядер, що містять у структурі оболонки інші хеміотерапевтичні препарати, наприклад доксорубіцин або гемцитабін, а також для розрахунків питомої площі поверхні шарів за довільних значень їхніх кількості та густини. Результати роботи є актуальними також для використання в розробках нових магнетокерованих адсорбційних матеріалів технічного, технологічного, екологічного та медично-біологічного призначення, медичних тест-систем тощо.

5.3. Нові векторні системи на основі МР для застосування в онкології

Технологічна схема виготовлення нової магнетокерованої поліфункціональної протипухлинної векторної системи на основі магнетних рідин, що містять необхідні лікарські препарати в структурі НК (рис. 1), складається зі стадій, наведених на рис. 5 [72].

На кожній стадії одержання таких векторних систем здійснювали контроль їхніх фізико-хімічних і магнетних параметрів, біологічної активності. Для контролю використано методи рентгенофазової аналізи, термогравіметричної аналізи, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, вібраційної магнетометрії, цитохімічні тощо. Встановлено оптимальні значення розмірних і магнетних характеристик магнетного носія (однодоменного магнетиту) та параметри для їхньої стандартизації [26–28, 48]. Параметри магнетної рідини з оптимізованими властивостями для одержання магнетокерованої векторної системи надано у табл. 2.

Одержані результати розвивають фізико-хімічні основи розробки нових типів векторних систем протипухлинних препаратів на основі МР для застосування в онкології та використано для їхньої оптимізації, стандартизації та контролю параметрів у процесі виробництва. Крім того, результати наведених досліджень можуть бути використані в розробках нових магнетокерованих адсорбційних матеріалів технічного, технологічного, екологічного та медично-біологічного призначення, у виробництві медичних тест-систем тощо.

З метою практичного впровадження розробок зареєстровано тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит У» [74], яка є нанорозмірним однодоменним Fe_3O_4 та



Рис. 5. Технологічна схема виготовлення нового магнітокерованого поліфункціонального лікарського засобу — протипухлинної векторної системи.⁶

ТАБЛИЦЯ 2. Фізичні параметри оптимізованої магнетної рідини за $T = 300 \text{ К}$.⁷

Назва характеристики, одиниця вимірювання	Значення фізичної величини
Концентрація магнетиту, мг/мл	14
Розмір частинок магнетиту, нм	4–22
Середній розмір частинок магнетиту, нм	10,8
Середній розмір частинок магнетиту, стабілізованих олеатом натрію, нм	16,8
Намагнетованість насити M_{∞} , Гс	$14,1 \pm 2,5\%$
Гіпсометрична висота, см	$25 \pm 10\%$
В'язкість η , мПа·с	$1,14 \pm 3\%$
Густина $\rho_{\text{МР}}$, г/см ³	$1,14 \pm 1,0\%$

може слугувати для створення нового покоління поліфункціональних онкологічних лікарських засобів адресного доставляння та локальної терапії комбінованими і комплексними методами, включаючи хеміо- й імунотерапевтичний, радіологічний нейтрон-захоплювальний та інші. Розроблено також тимчасовий технологічний регламент на виробництво магнетної рідини [75] на основі однодоменого магнетиту, що може містити ЦП, ДР, антитіло CD 95 чи HER2.

5.4. ПРОТИПУХЛИННИЙ ЛІКАРСЬКИЙ ЗАСІБ «ФЕРОПЛАТ»

Синтезовані та досліджені МР $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ol.Na}@\text{ПЕГ/ЦП} + \text{ФР}$ використано під час створення спільно з Інститутом експерименталь-

ної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України нового вітчизняного протипухлинного лікарського засобу «Фероплат». Ідея вказаного лікарського засобу полягає в стратегії подолання резистентності злоякісних пухлин щодо цисплатину шляхом фармакологічної корекції обміну ендogenous заліза, що забезпечується застосуванням залізовмісного нанокompозиту та цисплатину [56, 72].

«Фероплат» являє собою кон'югат НЧ магнетної рідини з ЦП. Він є стандартизованим засобом для підвищення ефективності хеміотерапії та подолання медикаментозної резистентності злоякісних новоутворень і призначений для цільового доставляння

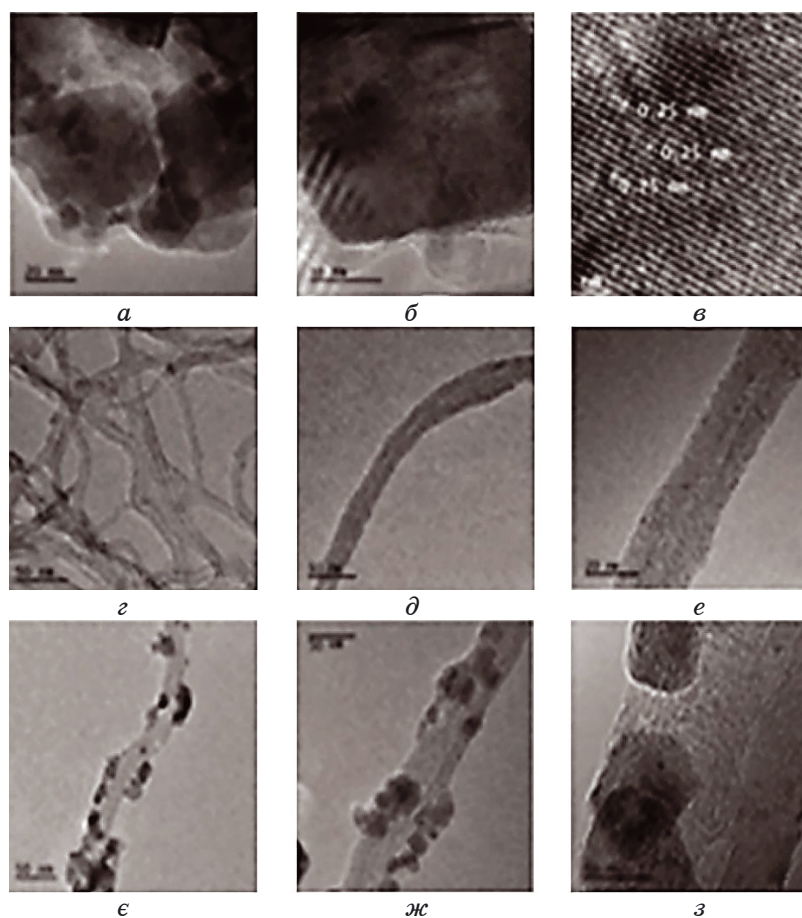


Рис. 6. ПЕМ-зображення синтезованих НЧ MnFe_2O_4 (а, б, в); БВНТ (г, д, е) та ВНТ, модифікованих мангановим феритом (є, ж, з). Оптимальна (з максимальною ефективністю) концентрація ВНТ в системі $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ВНТ}$ (A_{max}) становила $\phi = 0,044$ (об.) [85].⁸

цитостатика безпосередньо до пухлинної тканини, що забезпечує максимальне надходження його у клітини та сприяє підвищенню терапевтичного ефекту. Його здатність до вибіркового накопичення в пухлині поліпшує протипухлинний ефект ЦП за підвищення рівня біологічної безпеки. На відміну від відомих хеміопрепаратів, «Фероплат» активніший щодо пухлин, резистентних до ЦП, і виявляє меншу токсичність щодо нормальних клітин; не має аналогів у світі. На цей час успішно завершено доклінічні випробування «Фероплату».

6. ВЗАЄМОДІЯ НАНОСТРУКТУР З ЕЛЕКТРОМАГНЕТНИМ ВИПРОМІНЕННЯМ

Створення нових ефективних захисних матеріалів, здатних поглинати електромагнетне (ЕМ) випромінення в заданих діапазонах електромагнетного спектру, є важливим науково-технічним завданням, тісно пов'язаним з використанням високотехнологічної електроніки та боротьбою з електромагнетним смогом [15, 33, 34, 76–91]. Створенню наукових основ захисних покриттів, активних в інфрачервоному (ІЧ) та надвисокочастотному (НВЧ) діапазонах спектру, в сучасній науковій літературі присвячено значну кількість теоретичних та експериментальних досліджень, які розглядають, наприклад, питання щодо резонансних частот наночастинок, розміщених поблизу пласкої поверхні та впливу мультипольних взаємодій на спектр їх вбирання, роль великих квантових цяток у моделю взаємодійних плазмових осциляторів тощо. Широкосмугове вбирання та широка смуга пропускання в цьому випадку є двома важливими чинниками, що визначають експлуатаційну придатність матеріалів.

Як правило, такі матеріали та покриття є складними багаточастиковими структурами, що містять компоненти з діелектричними, електропровідними та магнетними втратами електромагнетної енергії. Тому було синтезовано та досліджено певний асортимент таких компонентів (табл. 3), що взаємодіють з випроміненням відповідних спектральних діапазонів [87].

Слід також вказати, що значний інтерес в рамках цієї тематики викликають системи типу полімерна матриця–нанодисперсний функціональний наповнювач як основа створення стійких до впливу зовнішнього середовища масивних, ультрадисперсних, плівкових, волокнистих і ниткових композитів, що ефективно взаємодіють з електромагнетним випроміненням і характеризуються додатковими новими унікальними властивостями внаслідок міжфазної взаємодії компонентів [76]. Прикладом створення таких матеріалів є розробка вуглецевих ферумвмісних (Fe/C) нанотрубок і нановолокон з магнетними й електропровід-

ТАБЛИЦЯ 3. Компоненти з діелектричними, електропровідними та магнетними втратами.⁹

Матеріали з розвиненою поверхнею та фазовими переходами типу метал–діелектрик, метал–напівпровідник, провідник–надпровідник)	Нанорозмірні ферити та їхні тверді розчини: Fe_3O_4 , $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, BaFe_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Вуглецеві наноматеріали і наанокм-позити: БВНТ, нановолокнисті структури, графенові нанопластики	Метал–вуглецеві НК типу ядро–оболонка (Me/C ; $Me = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{FeNi}, \text{FeCo}, \text{Ni-Co}$)	Нанорозмірні напівпровідники, речовини з електронно-йонною провідністю $\text{CdS}, \text{CuS}, \text{CuI}, \text{AgI}$
--	--	--	--	---

ними властивостями [77] та поліпропіленових (ПП) монониток на їхній основі [78].

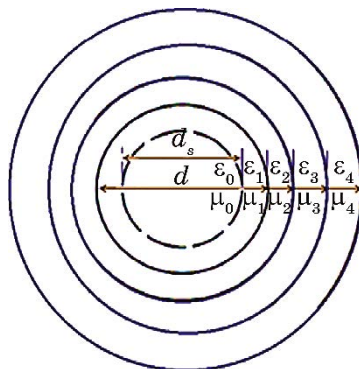
В роботах [85, 86] виконано дослідження з метою синтезу наноструктур на основі фериту Мангану та багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) в складі полімерних композитів з підвищеною здатністю вбирання надвисокочастотного випромінювання. Для виготовлення полімерних матриць використовували поліхлортрифторетилен та епоксидну смолу. Виявлено наявність ефективного вбирання в діапазоні частот 5–20 ГГц і встановлено, що для НК з БВНТ коефіцієнт вбирання у 2,5–3 рази перевищує це значення для фериту Мангану.

Синтезовано та досліджено [79, 80, 83] наночастинки NiCo і наанокм-позити нікель–кобальт на графенових нанопластиках ($\text{NiCo}@ГНП$), на високодисперсному кремнеземі ($\text{NiCo}@SiO$), на неокиснених й окиснених багатошарових нанотрубках ($\text{NiCo}@НБВНТ$, $\text{NiCo}@ОБВНТ$) методом хемічного співосадження карбонатів Нікелю та Кобальту з розчину гідразингідрату. Розмір металевих частинок сягає 20 нм, а їхніх агломератів — до 200 нм. Визначено дійсні й уявні складові комплексних діелектричної та магнетної проникностей дисперсних систем наанокм-позитів методами надвисокочастотної інтерферометрії. Досліджені наноструктури є перспективними для створення матеріалів, що вбирають надвисокочастотне випромінювання.

В [87–89] повідомляється про виготовлення та дослідження полімернаповнених фарбових покриттів, активних у надвисоко-

ТАБЛИЦЯ 4. Основні властивості покриттів.¹⁰

Властивість, характеристика	Значення
Діапазон робочих частот, ГГц	6–80
Відбивання в НВЧ-діапазоні, дБ	–(10–14)
Відбивання в ІЧ-діапазоні, дБ	–(8–10)
Водовбирання, %	1–2
Товщина, см	0,15–0,35
Поверхнева густина, кг/м ²	≅ 4,1

Рис. 7. Якісний модель оптимізованого вбирача електромагнетного випромінювання типу ядро-оболонка.¹¹

частотному (НВЧ) та близькому інфрачервоному діапазонах спектру. Основні параметри покриттів наведено в табл. 4.

Перевагами таких покриттів є функціональність у НВЧ- й ІЧ-діапазонах, висока атмосферостійкість, технологічність. До шляхів удосконалення їх можна віднести зменшення коефіцієнтів відбивання та масо-габаритних характеристик, наприклад, використанням НК типу ядро-оболонка, що містять магнетні, діелектричні й електропровідні компоненти, оптимізовані за втратами й імпедансно узгоджені з відкритим простором (рис. 7). В цьому випадку ідея його трансформації зі схеми рис. 1 полягає в оптимізації за хемічним складом і розмірами ядра й оболонок структури, значеннями їхніх діелектричної та магнетної проникностей за умови узгодження з відкритим простором:

$$\varepsilon_0 > \varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 > \varepsilon_4 \cong \varepsilon_{\text{вп}}, \quad \mu_0 > \mu_1 > \mu_2 > \mu_3 > \mu_4 \cong \mu_{\text{вп}},$$

втратами електромагнетної енергії, ваговими характеристиками тощо [87, 88]. Певним практичним наближенням до наведених вимог відповідають НК типу ядро-оболонка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ [90,

91].

На завершення зазначимо, що, крім наукового, практичного та методологічного, наведені дослідження мають ще й навчальне значення: зокрема, важливим завданням є підготовка студентів і молодих спеціалістів вищої кваліфікації відповідних спеціальностей. Тому наведені матеріали використано у освітньому процесі [15, 24, 25, 92, 93] вітчизняних університетів (НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», КНУ імені Тараса Шевченка), під час підготовки аспірантів і докторантів.

7. ВИСНОВКИ

Проаналізовано сучасний стан і перспективи найбільш актуальних теоретичних та експериментальних авторських досліджень в рамках науково-практичного напрямку «Поліфункціональні магнеточутливі наноструктури та матеріали». Розглянуто приклади розробок, пов'язаних з: хімічним конструюванням багаторівневих нанокомпозитів типу ядро–оболонка з функціями медично-біологічних нанороботів; створенням нового покоління магнетних наноструктурних адсорбентів з різною природою поверхні медичного, технічного, технологічного й екологічного призначення; розвитком нанотехнологічної бази сучасних малоінвазивних методів фотодинамічної протипухлинної терапії та неінвазивного керованого фармакологічного впливу заданого напрямку на біологічні клітинні системи; синтезом нових магнетних рідин на основі фізіологічного розчину, що містять магнеточутливі багаторівневі поліфункціональні НК з актуальними протипухлинними лікарськими препаратами й антитілами; створенням наукових основ і виготовленням захисних покриттів, активних у заданих діапазонах електромагнетного спектру.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. C. Roco, R. S. Williams, and P. Alivisatos, *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.: 2002), vol. 156, p. 171.
2. H. Gu, J. Chao, S.-J. Xiao, and N. C. Seeman, *Nature*, **465**: 202 (2010); <https://doi.org/10.1038/nature09026>
3. K. Lund, A. J. Manzo, N. Dabby, N. Michelotti, A. Johnson-Buck, J. Nangreave, S. Taylor, R. Pei, M. N. Stojanovic, N. G. Walter, E. Winfree, and H. Yan, *Nature*, **465**: 206 (2010); <https://doi.org/10.1038/nature09012>
4. R. A. Muscat, J. Bath, and A. J. Turberfield, *Nanoletters*, **11**, No. 3: 982 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl1037165>
5. B. Lewandowski, G. De Bo, J. W. Ward, M. Papmeyer, S. Kuschel,

- M. J. Aldegunde, P. M. E. Gramlich, D. Heckmann, S. M. Goldup, D. M. D'Souza, A. E. Fernandes, and D. A. Leigh, *Science*, **339**, No. 6116: 189 (2013); <https://doi.org/10.1126/science.1229753>
6. Т. Е. Корочкова, В. М. Розенбаум, *Хімія, фізика і технологія поверхні*, **11–12**: 29 (2006).
7. Т. Е. Корочкова, М. Л. Дехтяр, В. М. Розенбаум, *Хімія, фізика і технологія поверхні*, **14**: 52 (2008).
8. Gamze Celik Cogal, Pradipta K. Das, Gozde Yurdabak Karaca, Venkat R. Bhethanabotla, and Aysegul Uygün Oksuz, *Appl. Bio. Mater.*, **4**: 7932 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00854>
9. Y. Yang, X. Arqué, T. Patino, V. Guillerm, P.-R. Bliersch, J. Pérez-Carvajal, I. Imaz, D. Maspoch, and S. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**: 20962 (2020); <https://doi.org/10.1021/jacs.0c11061>
10. G. Chena, F. Zhua, A. S. J. Gana, B. Mohanb, K. K. Deyc, K. Xud, G. Huang, J. Cuia, A. A. Soloveva, and Y. Meia, *Next Nanotechnology*, **2**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100019>
11. D. Tang, X. Peng, S. Wu, and S. Tang, *Nanomaterials*, **14**, No. 7: 595 (2024); <https://doi.org/10.3390/nano14070595>
12. L. Levy, Y. Sahoo, and B. J. Earl, *Chem. Mater.*, **14**: 3715 (2002); <https://doi.org/10.1021/cm0203013>
13. А. П. Шпак, П. П. Горбик, *Фізико-хімія наноматеріалів і супрамолекулярних структур* (Київ: Наукова думка: 2007), т. 1.
14. А. Р. Shpak and P. P. Gorbyk, *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications* (Netherlands: Springer: 2009).
15. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун, П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматеріали і наноконструкції в медицині, біології, екології* (Київ: Наукова думка: 2011).
16. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, С. П. Туранська, О. А. Васильєва, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, А. П. Шпак, О. М. Кордубан, *Нанокapsула з функціями наноробота* (Патент України №99211 (2012)).
17. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Func. Mat.*, **19**, No. 2: 145 (2012).
18. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, No. 2: 323 (2013).
19. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: Nova Science Publishers: 2014).
20. Petro Petrovych Gorbyk, Leonid Borysovych Lerman, Alla Leonidivna Petranovska, Svitlana Petrivna Turanska, and Ievgen Volodymyrovych Pylypchuk, *Applications of Nanobiomaterials* (2016), p. 289–334; <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41533-0.00010-6>
21. I. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, T. M. Budnyak, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications (Aug. 23–26, 2017, Chernivtsi)—NANO-2017*, p. 35; https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_2
22. M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (2017), vol. **293**, p. 1.
23. П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **11**, No. 1:128 (2020); <https://doi.org/10.15407/hftp11.01.128>

24. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, О. А. Іващенко, Н. В. Ульянченко, *Наноматеріали медичного призначення* (Київ: Наукова думка: 2014).
25. С. В. Горобець, О. Ю. Горобець, П. П. Горбик, І. В. Уварова, *Функціональні біо- та наноматеріали медичного призначення* (Київ: Кондор: 2018).
26. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**, No. 3: 223 (2016); <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0196-z>
27. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **40**, №4: 423 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>
28. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **40**, №10: 1283 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>
29. О. М. Федоренко, П. П. Горбик, О. О. Чуйко, М. В. Абрамов, Д. Л. Старокадомський, А. Л. Петрановська, *Доповіді НАН України*, **8**: 161 (2004);
30. Л. С. Семко, О. І. Кручек, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **33**, №7: 985 (2011).
31. Л. С. Семко, О. І. Кручек, Ю. А. Шевляков, П. П. Горбик, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, №2: 447 (2009).
32. Л. С. Семко, Ю. А. Шевляков, О. О. Чуйко, П. П. Горбик, *Металофізика та новітні технології*, **28**, №6: 729 (2006).
33. П. П. Горбик, С. М. Махно, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, В. М. Міщенко, Р. В. Мазуренко, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, С. Л. Прокопенко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, вип. 1: 47 (2017).
34. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, І. В. Дубровін, С. М. Махно, С. П. Туранська, *Успіхи фізики металів*, **18**, №1: 59 (2017).
35. П. П. Горбик, В. Н. Мищенко, Н. В. Абрамов, Ю. Н. Трощенко, Д. Г. Усов, *Поверхность*, **1**, №16: 165 (2010).
36. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Поверхность*, **7**, №22: 186 (2015).
37. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **8**, №2: 194 (2017); <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.194>
38. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Поверхность*, **4**, №19: 232 (2012).
39. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, Е. В. Пилипчук, Н. В. Абрамов, Е. И. Оранская, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, №4: 385 (2011).
40. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **7**, №2: 133 (2016); <https://doi.org/10.15407/hftp07.02.133>
41. Andrii Kusyak, Alla Petranovska, Oleksandr Shcheglov, Ruslan Kravchuk, Yaroslav Shuba, and Petro Gorbyk, *Hybrid Advances*, **5**: 100054 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100154>
42. A. L. Petranovska, M. V. Abramov, N. M. Opanashchuk, S. P. Turanska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **9**, No. 4: 353 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.353>
43. A. L. Petranovska, M. V. Abramov, N. M. Opanashchuk, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, N. V. Kusyak, A. P. Kusyak, N. Yu. Lukyanova, and

- V. F. Chekhun, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **10**, No. 4: 419 (2019); <https://doi.org/10.15407/hftp10.04.419>
44. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **1**, No. 3: 360 (2010).
45. П. П. Горбик, И. В. Дубровин, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Л. П. Сторожук, В. Н. Мищенко, Н. В. Абрамов, С. П. Туранська, С. Н. Махно, Е. В. Пилипчук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лукьянова, А. П. Шпак, А. М. Кордубан, *Поверхность*, **2**, №17: 287 (2010).
46. С. П. Туранська, А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, С. В. Горобец, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **7**, №2: 236 (2016); <https://doi.org/10.15407/hftp07.02.236>
47. I. V. Pylypchuk, D. Kolodyńska, M. Kozioł, and P. P. Gorbyk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 168 (2016); <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1363-3>
48. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kussyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**, No. 3: 275 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9>
49. I. V. Pylypchuk, D. Kolodyńska, and P. P. Gorbyk, *Sep. Sci. Technol.*, **53**, No. 7: 1006 (2018).
50. М. В. Абрамов, А. П. Кусяк, О. М. Камінський, С. П. Туранська, А. Л. Петрановська, Н. В. Кусяк, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Поверхность*, **9**, №24: 165 (2017).
51. П. П. Горбик, Н. В. Кусяк, А. Л. Петрановська, О. І. Оранська, М. В. Абрамов, Н. М. Опанащук, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **9**, №2: 176 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.02.176>
52. М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, С. П. Туранська, Н. М. Опанащук, Н. В. Кусяк, С. В. Горобец, П. П. Горбик, *Поверхность*, **10**, №25: 245 (2018); <https://doi.org/10.15407/Surface.2018.10.245>
53. P. P. Gorbyk, Ie. V. Pylypchuk, V. I. Petrenko, and T. Yu. Nikolaenko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **11**, No. 4: 04017 (2019); [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04017](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04017)
54. С. П. Туранська, Н. М. Опанащук, А. Л. Петрановська, Н. В. Кусяк, Б. І. Тарасюк, С. В. Горобец, В. В. Туров, П. П. Горбик, Н. В. Абрамов, *Поверхня*, **11**, №26: 577 (2019); <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.577>
55. А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, П. П. Горбик, О. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **8**, №2: 203 (2017); <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.203>
56. В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, П. П. Горбик, І. М. Тодор, А. Л. Петрановська, Н. В. Бошицька, І. В. Божко, *Протипухлинний ферромагнітний нанокомпозит* (Патент України №112490 (2016)).
57. Є. В. Пилипчук, П. П. Горбик, *Поверхность*, **6**, №21: 150 (2014).
58. Є. В. Пилипчук, Ю. О. Зубчук, А. Л. Петрановська, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **6**, №3: 326 (2015); <https://doi.org/10.15407/hftp06.03.326>
59. Л. С. Семко, Л. П. Сторожук, П. П. Горбик, М. В. Абрамов, О. І. Оранська, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 1: 101 (2010).
60. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Поверхня*, **8**, №23: 179

- (2016).
61. L. S. Semko, L. P. Storozhuk, S. V. Khutornoi, N. V. Abramov, and P. P. Gorbik, *Inorg. Mat.*, **51**, No. 5: 430 (2015); <https://doi.org/10.1134/S0020168515040135>
 62. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **12**, №3: 451 (2014).
 63. А. П. Кусяк, С. П. Туранська, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Доповіди НАН України*, **12**: 90 (2015); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.12.090>
 64. П. П. Горбик, А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, *Спосіб отримання рентгенолюмінесцентного люмінофора* (Патент на корисну модель України №152194 (2022)).
 65. A. Kusyak, A. Petranovska, O. Oranska, S. Turanska, Ya. Shuba, D. Kravchuk, L. Kravchuk, G. Sotkis, V. Nazarenko, R. Kravchuk, V. Dubok, O. Bur'yanov, V. Chornyi, Yu. Sobolevs'kyu, and P. Gorbyk, *What to Know about Lanthanum* (Ed. by Catherine C. Bradley) (New York: Nova Science Publishers: 2023); <https://doi.org/10.52305/JWMC9723>
 66. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, О. І. Оранська, С. П. Туранська, Я. М. Шуба, Д. І. Кравчук, Л. І. Кравчук, Г. В. Соткіс, В. Г. Назаренко, Р. М. Кравчук, В. А. Дубок, О. А. Бур'янов, В. С. Чорний, Ю. Л. Соболевський, П. П. Горбик, *Поверхня*, **15**, №30: 268 (2023); <https://doi.org/10.15407/Surface.2023.15.268>
 67. A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, O. I. Oranska, Yu. M. Shuba, D. I. Kravchuk, L. I. Kravchuk, V. S. Chornyi, O. A. Bur'yanov, Yu. L. Sobolevs'kyu, V. A. Dubok, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **12**, No. 3: 216 (2021); <https://doi.org/10.15407/hftp12.03.216>
 68. A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, O. I. Oranska, Ya. M. Shuba, D. I. Kravchuk, L. I. Kravchuk, V. G. Nazarenko, R. M. Kravchuk, V. S. Chornyi, O. A. Bur'yanov, Yu. L. Sobolevs'kyu, V. A. Dubok, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **13**, No. 4: 425 (2022); <https://doi.org/10.15407/hftp13.04.425>
 69. Danylo I. Kravchuk, Ganna V. Sotkis, Mykola M. Shcherbatiuk, Ruslan M. Kravchuk, Vassili G. Nazarenko, Petro P. Gorbyk, and Yaroslav M. Shub, *Photochemistry and Photobiologythis*, **99**, No. 1: 78 (2023); <https://doi.org/10.1111/php.13652>
 70. Б. Є. Патон, П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, М. В. Абрамов, О. А. Васильєва, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, *Магнітна протипухлинна рідина* (Патент України №78473 (2013)).
 71. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, Н. М. Опанащук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, Н. В. Кусяк, *Композиція для магнітної векторної протипухлинної рідини* (Патент України №126627 (2022)).
 72. V. F. Chekhun, N. Y. Lukianova, I. M. Todor, D. M. Storchai, T. V. Borikun, L. A. Naleskina, A. P. Kusiak, A. P. Petranovska, and P. P. Horbyk, *Toxicology and Applied Pharmacology Insights*, **1**, No. 1: 1 (2018); <https://doi.org/10.33140/TAPI/000005>
 73. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **18**, вип. 3: 505 (2020);
 74. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик,

- О. А. Васильєва, *Тимчасовий технологічний регламент на виробництво речовини «Магнетит-У»* (Свідоцтво про реєстрацію авторського права 46056 ТТР 03291669.012:2012 (2012)).
75. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, О. А. Васильєва, *Свідоцтво 58159 на ТТР (технологічний регламент) 03291669.017:2014 на виробництво магнітної рідини* (2015).
 76. П. П. Горбик и др., *Системы с развитой поверхностью и фазовыми переходами проводник–высокотемпературный сверхпроводник, полупроводник–металл, диэлектрик–суперионик* (Киев: Наукова думка: 2003); П. П. Горбик и др., *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* (Киев: Наукова думка: 2007), т. 1, с. 428; *ibidem*, т. 2, с. 438.
 77. О. М. Седов, В. В. Холод, С. М. Махно, О. М. Лісова, М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металлофізика та новітні технології*, **41**, №9: 1153 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1153>
 78. Л. С. Дзюбенко, П. П. Горбик, О. О. Сап'яненко, Н. М. Резанова, *Поверхня*, **13**, №28: 197 (2021); <https://doi.org/10.15407/Surface.2021.13.197>
 79. O. M. Lisova, S. M. Makhno, G. M. Gunya, and P. P. Gorbyk, *Chem. Phys. Technol. Surf.*, **9**, No. 4: 362 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.362>
 80. O. M. Lisova, S. M. Makhno, G. M. Gunya, and P. P. Gorbyk, *Chem. Phys. Technol. Surf.*, **8**, No. 4: 393 (2017); <https://doi.org/10.15407/hftp08.04.393>
 81. М. В. Абрамов, П. П. Горбик, В. М. Богатирьов, *Поверхность*, **8**, №23: 223 (2016); <https://doi.org/10.15407/Surface.2016.08.223>
 82. S. L. Prokopenko, R. V. Mazurenko, G. M. Gunja, N. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *J. of Magn. and Magn. Mat.*, **494**: 165824 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165824>
 83. О. М. Лісова, С. М. Махно, Г. М. Гуня, П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **18**, вып. 3: 755 (2020).
 84. S. L. Prokopenko, G. M. Gunja, S. N. Makhno, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **4**: 103 (2014); <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0120-3>
 85. R. Mazurenko, S. Prokopenko, M. Godzierz, A. Hercog, S. Makhno, U. Szeluga, P. Gorbyk, B. Trzebicka, and M. Kartel, *Appl. Mat. Today*, **35**: 101972 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101972>
 86. R. Mazurenko, S. Prokopenko, M. Godzierz, A. Hercog, A. Kobylukh, G. Gunja, S. Makhno, U. Szeluga, P. Gorbyk, and B. Trzebicka, *Materials*, **17**: 986 (2024); <https://doi.org/10.3390/ma17050986>
 87. П. П. Горбик, *Вісн. НАН України*, **1**: 57 (2023); <https://doi.org/10.15407/vsn2023.01.057>
 88. П. П. Горбик, С. М. Махно, С. Л. Прокопенко та ін., *Озброєння та військова техніка*, **2**, №38: 94 (2023); <https://doi.org/1034169/2414-0651>
 89. П. П. Горбик, С. М. Махно, С. Л. Прокопенко та ін., *Озброєння та військова техніка*, **3**, №38: 81 (2023); <https://doi.org/1034169/2414-0651>
 90. А. Р. Кусьяк, N. V. Kussyak, O. I. Oranska, T. V. Kulyk, L. S. Dzubenko, B. B. Palianytsia, O. A. Dudarko, N. M. Korniiichuk, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 427 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.427>
 91. N. V. Kussyak, A. P. Kussyak, O. A. Dudarko, N. M. Korniiichuk,

- A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **751**, Iss. 1: 10 (2023); <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073525>
92. П. П. Горбик, С. В. Горобець, М. П. Турелик, В. Ф. Чехун, А. П. Шпак, *Біофункціоналізація наноматеріалів і нанокомпозитів* (Київ: Наукова думка: 2011), с. 293.
93. П. П. Горбик, *Магниточувствительные нанокомпозиты с функциями нанороботов: синтез, свойства, применения (Физика и химия поверхности. Кн. II. Химия поверхности)* (Ред. Н. Т. Картель, В. В. Лобанов) (Київ: Інтерсервіс: 2018), т. 3, с. 1213.

REFERENCES

1. M. C. Roco, R. S. Williams, and P. Alivisatos, *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.: 2002), vol. **156**, p. 171.
2. H. Gu, J. Chao, S.-J. Xiao, and N. C. Seeman, *Nature*, **465**: 202 (2010); <https://doi.org/10.1038/nature09026>
3. K. Lund, A. J. Manzo, N. Dabby, N. Michelotti, A. Johnson-Buck, J. Nangreave, S. Taylor, R. Pei, M. N. Stojanovic, N. G. Walter, E. Winfree, and H. Yan, *Nature*, **465**: 206 (2010); <https://doi.org/10.1038/nature09012>
4. R. A. Muscat, J. Bath, and A. J. Turberfield, *Nanoletters*, **11**, No. 3: 982 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl1037165>
5. B. Lewandowski, G. De Bo, J. W. Ward, M. Papmeyer, S. Kuschel, M. J. Aldegunde, P. M. E. Gramlich, D. Heckmann, S. M. Goldup, D. M. D'Souza, A. E. Fernandes, and D. A. Leigh, *Science*, **339**, No. 6116: 189 (2013); <https://doi.org/10.1126/science.1229753>
6. T. E. Korochkova and V. M. Rozenbaum, *Khimiia, Fizyka i Tekhnolohiia Poverkhni*, **11–12**: 29 (2006) (in Russian).
7. T. E. Korochkova, M. L. Dekhtiar, and V. M. Rozenbaum, *Khimiia, Fizyka i Tekhnolohiia Poverkhni*, **14**: 52 (2008) (in Russian).
8. Gamze Celik Cogal, Pradipta K. Das, Gozde Yurdabak Karaca, Venkat R. Bhethanabotla, and Aysegul Uygun Oksuz, *Appl. Bio. Mater.*, **4**: 7932 (2021); <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00854>
9. Y. Yang, X. Arqué, T. Patino, V. Guillermin, P.-R. Bliersch, J. Pérez-Carvajal, I. Imaz, D. Maspoch, and S. Sánchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**: 20962 (2020); <https://doi.org/10.1021/jacs.0c11061>
10. G. Chena, F. Zhua, A. S. J. Gana, B. Mohanb, K. K. Deyc, K. Xud, G. Huang, J. Cuia, A. A. Soloveva, and Y. Meia, *Next Nanotechnology*, **2**: 1 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100019>
11. D. Tang, X. Peng, S. Wu, and S. Tang, *Nanomaterials*, **14**, No. 7: 595 (2024); <https://doi.org/10.3390/nano14070595>
12. L. Levy, Y. Sahoo, and B. J. Earl, *Chem. Mater.*, **14**: 3715 (2002); <https://doi.org/10.1021/cm0203013>
13. A. P. Shpak and P. P. Horbyk, *Fizyko-Khimiia Nanomaterialiv i Supramolekuliarnykh Struktur* (Kyiv: Naukova Dumka: 2007), vol. **1** (in Ukrainian).
14. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk, *Nanomaterials and Supramolecular Struc-*

- tures: *Physics, Chemistry, and Applications* (Netherlands: Springer: 2009).
15. A. P. Shpak, V. F. Chekhun, P. P. Horbyk, and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozyty v Medytsyni, Biolohii, Ehkolohii* (Kyiv: Naukova Dumka: 2011) (in Ukrainian).
 16. P. P. Horbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, S. P. Turanska, O. A. Vasylieva, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukianova, A. P. Shpak, and O. M. Korduban, *Nanokapsula z Funktsiiamy Nanorobota* (Patent Ukrainy No. 99211 (2012)) (in Ukrainian).
 17. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, *Func. Mat.*, **19**, No. 2: 145 (2012).
 18. P. P. Horbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 2: 323 (2013) (in Ukrainian).
 19. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: Nova Science Publishers: 2014).
 20. Petro Petrovych Gorbyk, Leonid Borysovykh Lerman, Alla Leonidivna Petranovska, Svitlana Petrivna Turanska, and Ievgen Volodymyrovych Pylypchuk, *Applications of Nanobiomaterials* (2016), p. 289–334; <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41533-0.00010-6>
 21. I. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, T. M. Budnyak, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications (Aug. 23–26, 2017, Chernivtsi)—NANO-2017*, p. 35; https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_2
 22. M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (2017), vol. **293**, p. 1.
 23. P. P. Horbyk, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **11**, No. 1: 128 (2020) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp11.01.128>
 24. I. V. Uvarova, P. P. Horbyk, S. V. Horobets, O. A. Ivashchenko, and N. V. Ulianchenko, *Nanomaterialy Medychnoho Pryznachennia* (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
 25. S. V. Horobets, O. Yu. Horobets, P. P. Horbyk, and I. V. Uvarova, *Funktsionalni Bio- ta Nanomaterialy Medychnoho Pryznachennia* (Kyiv: Kondor: 2018) (in Ukrainian).
 26. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**, No. 3: 223 (2016); <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0196-z>
 27. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 423 (2018); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.04.0423>
 28. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 10: 1283 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/mfint.40.10.1283>
 29. O. M. Fedorenko, P. P. Horbyk, O. O. Chuiko, M. V. Abramov, D. L. Starokadomskiy, and A. L. Petranovska, *Dopovidi NAN Ukrainy*, **8**: 161 (2004) (in Ukrainian).
 30. L. S. Semko, O. I. Kruchek, L. P. Storozhuk, and P. P. Horbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 7: 985 (2011).
 31. L. S. Semko, O. I. Kruchek, Yu. A. Shevliakov, and P. P. Horbyk, *Fizyka i Khimiia Tverdoho Tila*, **10**, No. 2: 447 (2009).
 32. L. S. Semko, Yu. A. Shevliakov, O. O. Chuiko, and P. P. Horbyk, *Metallofiz.*

- Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 6: 729 (2006) (in Ukrainian).
33. P. P. Horbyk, S. M. Makhno, I. V. Dubrovin, M. V. Abramov, V. M. Mishchenko, R. V. Mazurenko, A. L. Petranovska, Ye. V. Pylypchuk, and S. L. Prokopenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 1: 47 (2017) (in Ukrainian).
 34. P. P. Horbyk, M. V. Abramov, I. V. Dubrovin, S. M. Makhno, and S. P. Turanska, *Usp. Fiz. Met.*, **18**, No. 1: 59 (2017) (in Ukrainian).
 35. P. P. Horbik, V. N. Mishchenko, N. V. Abramov, Yu. N. Troshchenkov, and D. H. Usov, *Poverkhnost*, **1**, No. 16: 165 (2010) (in Russian).
 36. P. P. Horbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Poverkhnost*, **7**, No. 22: 186 (2015) (in Ukrainian).
 37. P. P. Horbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **8**, No. 2: 194 (2017) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.194>
 38. P. P. Horbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Poverkhnost*, **4**, No. 19: 232 (2012) (in Ukrainian).
 39. P. P. Horbyk, A. L. Petranovskaia, E. V. Pylypchuk, N. V. Abramov, E. Y. Oranskaia, and A. M. Korduban, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **2**, No. 4: 385 (2011) (in Russian).
 40. P. P. Horbyk, I. V. Dubrovin, M. V. Abramov, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **7**, No. 2: 133 (2016) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp07.02.133>
 41. Andrii Kusiak, Alla Petranovska, Oleksandr Shcheglov, Ruslan Kravchuk, Yaroslav Shuba, and Petro Gorbyk, *Hybrid Advances*, **5**: 100054 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100154>
 42. A. L. Petranovska, M. V. Abramov, N. M. Opanashchuk, S. P. Turanska, N. V. Kusiak, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **9**, No. 4: 353 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.353>
 43. A. L. Petranovska, M. V. Abramov, N. M. Opanashchuk, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, N. V. Kusiak, A. P. Kusiak, N. Yu. Lukyanova, and V. F. Chekhun, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **10**, No. 4: 419 (2019); <https://doi.org/10.15407/hftp10.04.419>
 44. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukyanova, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **1**, No. 3: 360 (2010).
 45. P. P. Horbyk, Y. V. Dubrovyn, A. L. Petranovskaia, M. P. Turelyk, L. P. Storozhuk, V. N. Myshchenko, N. V. Abramov, S. P. Turanska, S. N. Makhno, E. V. Pylypchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukianova, A. P. Shpak, and A. M. Korduban, *Poverkhnost*, **2**, No. 17: 287 (2010) (in Ukrainian).
 46. S. P. Turanska, A. P. Kusiak, A. L. Petranovska, S. V. Horobets, V. V. Turov, and P. P. Horbyk, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **7**, No. 2: 236 (2016) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp07.02.236>
 47. I. V. Pylypchuk, D. Kołodyńska, M. Koziol, and P. P. Gorbyk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 168 (2016); <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1363-3>
 48. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusiak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**, No. 3: 275

- (2015); <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9>
49. I. V. Pylypchuk, D. Kolodynska, and P. P. Gorbyk, *Sep. Sci. Technol.*, **53**, No. 7: 1006 (2018).
50. M. V. Abramov, A. P. Kusiak, O. M. Kaminskyi, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, N. V. Kusiak, V. V. Turov, and P. P. Horbyk, *Poverkhnost*, **9**, No. 24: 165 (2017) (in Ukrainian).
51. P. P. Horbyk, N. V. Kusiak, A. L. Petranovska, O. I. Oranska, M. V. Abramov, and N. M. Opanashchuk, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **9**, No. 2: 176 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp09.02.176>
52. M. V. Abramov, A. L. Petranovska, Ye. V. Pylypchuk, S. P. Turanska, N. M. Opanashchuk, N. V. Kusiak, S. V. Horobets, and P. P. Horbyk, *Poverkhnost*, **10**, No. 25: 245 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/Surface.2018.10.245>
53. P. P. Gorbyk, Ie. V. Pylypchuk, V. I. Petrenko, and T. Yu. Nikolaenko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **11**, No. 4: 04017 (2019); [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04017](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04017)
54. S. P. Turanska, N. M. Opanashchuk, A. L. Petranovska, N. V. Kusiak, B. I. Tarasiuk, S. V. Horobets, V. V. Turov, P. P. Horbyk, and N. V. Abramov, *Poverkhnia*, **11**, No. 26: 577 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.577>
55. A. L. Petranovska, Ye. V. Pylypchuk, P. P. Horbyk, and O. M. Korduban, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **8**, No. 2: 203 (2017) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.203>
56. V. F. Chekhun, N. Yu. Lukianova, P. P. Horbyk, I. M. Todor, A. L. Petranovska, N. V. Boshytska, and I. V. Bozhko, *Protypukhlynni Feromahnitnyi Nanokompozyt* (Patent Ukrainy No. 112490 (2016)) (in Ukrainian).
57. Ie. V. Pylypchuk and P. P. Horbyk, *Poverkhnost*, **6**, No. 21: 150 (2014) (in Ukrainian).
58. Ie. V. Pylypchuk, Yu. O. Zubchuk, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Khimiia, Fizyka ta Tekhnolohiia Poverkhni*, **6**, No. 3: 326 (2015) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp06.03.326>
59. L. S. Semko, L. P. Storozhuk, P. P. Horbyk, M. V. Abramov, and O. I. Oranska, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, Iss. 1: 101 (2010) (in Ukrainian).
60. A. P. Kusiak, A. L. Petranovska, and P. P. Horbyk, *Poverkhnia*, **8**, No. 23: 179 (2016) (in Ukrainian).
61. L. S. Semko, L. P. Storozhuk, S. V. Khutornoi, N. V. Abramov, and P. P. Gorbik, *Inorg. Mat.*, **51**, No. 5: 430 (2015); <https://doi.org/10.1134/S0020168515040135>
62. A. P. Kusiak, A. L. Petranovska, C. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, Iss. 3: 451 (2014) (in Ukrainian).
63. A. P. Kusiak, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, and P. P. Horbyk, *Dopovidy NAN Ukrainy*, **12**: 90 (2015); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.12.090>
64. P. P. Horbyk, A. P. Kusiak, and A. L. Petranovska, *Sposib Otrymannia Rentgenoluminestsentnoho Liuminofora* (Patent na korysnu model Ukrainy

- No. 152194 (2022)) (in Ukrainian).
65. A. Kusiak, A. Petranovska, O. Oranska, S. Turanska, Ya. Shuba, D. Kravchuk, L. Kravchuk, G. Sotkis, V. Nazarenko, R. Kravchuk, V. Dubok, O. Bur'yanov, V. Chornyi, Yu. Sobolevs'kyy, and P. Gorbyk, *What to Know about Lanthanum* (Ed. by Catherine C. Bradley) (New York: Nova Science Publishers: 2023); <https://doi.org/10.52305/JWMC9723>
 66. A. P. Kusiak, A. L. Petranovska, O. I. Oranska, S. P. Turanska, Ya. M. Shuba, D. I. Kravchuk, L. I. Kravchuk, H. V. Sotkis, V. H. Nazarenko, R. M. Kravchuk, V. A. Dubok, O. A. Burianov, V. S. Chornyi, Yu. L. Sobolevskyi, and P. P. Horbyk, *Poverkhnia*, **15**, No. 30: 268 (2023) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/Surface.2023.15.268>
 67. A. P. Kusiak, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, O. I. Oranska, Yu. M. Shuba, D. I. Kravchuk, L. I. Kravchuk, V. S. Chornyi, O. A. Bur'yanov, Yu. L. Sobolevs'kyy, V. A. Dubok, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **12**, No. 3: 216 (2021); <https://doi.org/10.15407/hftp12.03.216>
 68. A. P. Kusiak, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, O. I. Oranska, Ya. M. Shuba, D. I. Kravchuk, L. I. Kravchuk, V. G. Nazarenko, R. M. Kravchuk, V. S. Chornyi, O. A. Bur'yanov, Yu. L. Sobolevs'kyy, V. A. Dubok, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. Technol. Surf.*, **13**, No. 4: 425 (2022); <https://doi.org/10.15407/hftp13.04.425>
 69. Danylo I. Kravchuk, Ganna V. Sotkis, Mykola M. Shcherbatiuk, Ruslan M. Kravchuk, Vassili G. Nazarenko, Petro P. Gorbyk, and Yaroslav M. Shub, *Photochemistry and Photobiologythis*, **99**, No. 1: 78 (2023); <https://doi.org/10.1111/php.13652>
 70. B. Ye. Paton, P. P. Horbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, M. V. Abramov, O. A. Vasylieva, V. F. Chekhun, and N. Yu. Lukianova, *Mahnitna Protypukhlynnna Ridyna* (Patent Ukrainy No. 78473 (2013)) (in Ukrainian).
 71. P. P. Horbyk, A. L. Petranovska, M. V. Abramov, N. M. Opanashchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Lukianova, and N. V. Kusiak, *Kompozytsiia dlia Mahnitnoi Vektornoj Protypukhlynnnoi Ridyny* (Patent Ukrainy No. 126627 (2022)) (in Ukrainian).
 72. V. F. Chekhun, N. Y. Lukianova, I. M. Todor, D. M. Storchai, T. V. Borikun, L. A. Naleskina, A. P. Kusiak, A. P. Petranovska, and P. P. Horbyk, *Toxicology and Applied Pharmacology Insights*, **1**, No. 1: 1 (2018); <https://doi.org/10.33140/TAPI/000005>
 73. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 3: 505 (2020) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.505>
 74. P. P. Horbyk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, and O. A. Vasylieva, *Tymchasovyj Tekhnolohichnyi Reglament na Vyrobnystvo Rechovyny 'Magnetit-U'* (Svidotstvo pro Reiestratsiiu Avtorskoho Prava 46056 TTR 03291669.012:2012 (2012)) (in Ukrainian).
 75. P. P. Horbyk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, Ye. V. Pylypchuk, and O. A. Vasylieva, *Svidotstvo 58159 na TTR (Tekhnolohichnyi Reglament) 03291669.017:2014 na Vyrobnystvo Magnitnoi Ridyny* (2015) (in Ukrainian).

76. P. P. Gorbik et al., *Sistemy s Razvitoy Poverhnost'yu i Fazovymi Perekhodami Provodnik–Vysokotemperaturnyi Sverkhprovodnik, Poluprovodnik–Metall, Dielektrik–Superionik* (Kiev: Naukova Dumka: 2003); P. P. Gorbik et al., *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur* (Kiev: Naukova Dumka: 2007), vol. 1, p. 428; *ibidem*, vol. 2, p. 438 (in Russian).
77. O. M. Siedov, V. V. Kholod, S. M. Makhno, O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Horbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1153 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1153>
78. L. S. Dziubenko, P. P. Horbyk, O. O. Sapienchenko, and N. M. Rezanova, *Poverkhnia*, **13**, No. 28: 197 (2021) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/Surface.2021.13.197>
79. O. M. Lisova, S. M. Makhno, G. M. Gunja, and P. P. Gorbyk, *Chem. Phys. Technol. Surf.*, **9**, No. 4: 362 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.362>
80. O. M. Lisova, S. M. Makhno, G. M. Gunja, and P. P. Gorbyk, *Chem. Phys. Technol. Surf.*, **8**, No. 4: 393 (2017); <https://doi.org/10.15407/hftp08.04.393>
81. M. V. Abramov, P. P. Horbyk, and V. M. Bohatyryov, *Poverkhnost*, **8**, No. 23: 223 (2016) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/Surface.2016.08.223>
82. S. L. Prokopenko, R. V. Mazurenko, G. M. Gunja, N. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *J. of Magn. and Magn. Mat.*, **494**: 165824 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165824>
83. O. M. Lisova, S. M. Makhno, H. M. Hunia, and P. P. Horbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 3: 755 (2020) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.755>
84. S. L. Prokopenko, G. M. Gunja, S. N. Makhno, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **4**: 103 (2014); <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0120-3>
85. R. Mazurenko, S. Prokopenko, M. Godzierz, A. Hercog, S. Makhno, U. Szeluga, P. Gorbyk, B. Trzebicka, and M. Kartel, *Appl. Mat. Today*, **35**: 101972 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101972>
86. R. Mazurenko, S. Prokopenko, M. Godzierz, A. Hercog, A. Kobyliukh, G. Gunja, S. Makhno, U. Szeluga, P. Gorbyk, and B. Trzebicka, *Materials*, **17**: 986 (2024); <https://doi.org/10.3390/ma17050986>
87. P. P. Horbyk, *Visnyk NAN Ukrainy*, **1**: 57 (2023) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/visn2023.01.057>
88. P. P. Horbyk, S. M. Makhno, S. L. Prokopenko et al., *Ozbroiennia ta Viiskova Tekhnika*, **2**, No. 38: 94 (2023) (in Ukrainian); <https://doi.org/1034169/2414-0651>
89. P. P. Horbyk, S. M. Makhno, S. L. Prokopenko et al., *Ozbroiennia ta Viiskova Tekhnika*, **3**, No. 38: 81 (2023) (in Ukrainian); <https://doi.org/1034169/2414-0651>
90. A. P. Kusyak, N. V. Kusyak, O. I. Oranska, T. V. Kulyk, L. S. Dzubenko, B. B. Palianytsia, O. A. Dudarko, N. M. Korniiichuk, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 427 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.427>
91. N. V. Kusyak, A. P. Kusyak, O. A. Dudarko, N. M. Korniiichuk,

- A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **751**, Iss. 1: 10 (2023);
<https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073525>
92. P. P. Horbyk, S. V. Horobets, M. P. Turelyk, V. F. Chekhun, and A. P. Shpak, *Biofunktsionalizatsiia Nanomaterialiv i Nanokompozytiv* (Kyiv: Naukova Dumka: 2011), p. 293 (in Ukrainian).
93. P. P. Horbyk, *Magnitochuvstvitel'nyye Nanokompozity s Funkciyami Nanorobotov: Sintez, Svoistva, Primeneniya (Fizika i Khimiya Poverkhnosti. Book II. Khimiya Poverkhnosti)* (Eds. N. T. Kartel and V. V. Lobanov) (Kiev: Interservis: 2018), vol. 3, c. 1213 (in Russian).

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
 17, Oleha Mudraka Str.,
 UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Structural model of NC of the core-multilevel-shell type. Marked: $d = d_s + 2h_1$ —the diameter of the spherical nanoparticle magnet (core); d_s —the diameter of the magnet with saturation magnetization characteristic of the bulk material of the core; h_1 —the thickness of the near-surface ‘demagnetized’ layer of the magnet, h_2 , h_3 , h_4 —the thicknesses of the layer, modifier, drug and capsule (stabilizer), respectively, in the structure of inflammation.

² TABLE 1. Effect of magnetosensitive NC with adsorbed CP, conjugated with monoclonal antibodies CD 95, on the viability of cells of the line MCF-7 [14, 17].

³ Fig. 2. TEM image (a , scale of 20 nm) and x-ray diffraction pattern (θ) of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LaF}_3\text{:Tb}$ NC, x-ray luminescence of synthesized dry $\text{LaF}_3\text{:Tb}$ (ϵ) and aqueous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LaF}_3\text{:Tb}$ colloidal system (z) [65, 66], dependence of RuBiNik adsorption on the $\text{LaF}_3\text{:Tb}/\text{Citr}$ surface as a time function (∂) [41].

⁴ Fig. 3. Mean tumour volume of cisplatin-resistant Guerin carcinoma after cisplatin and ferromagnetic nanocomposite therapy. The abscissa axis—animals groups, which were affected by various factors, the ordinate axis—tumour volume (cm^3) [56].

⁵ Fig. 4. Percentage of growth inhibition of cisplatin-resistant Guerin carcinoma at therapy with cisplatin and ferromagnetic nanocomposite [56].

⁶ Fig. 5. Technological scheme for the fabrication of a new magnetically controlled multifunctional medicinal product—an antitumor vector system.

⁷ TABLE 2. Physical parameters of the optimized magnetic fluid at $T = 300$ K.

⁸ Fig. 6. TEM images of synthesized MnFe_2O_4 nanoparticles (a , δ , ϵ), MWCNTs (z , ∂ , e) and CNTs modified with manganese ferrite (ϵ , κ , ε). The optimal (with maximum efficiency) CNT concentration in the $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ system (A_{max}) was $\phi = 0.044$ (vol.).

⁹ TABLE 3. Components with dielectric, conductive, and magnetic losses.

¹⁰ TABLE 4. The main properties of coatings.

¹¹ Fig. 7. Qualitative model of an optimized core-shell absorber of electromagnetic radiation.

PACS numbers: 81.05.Je, 87.19.xb, 87.85.Rs

Review on Recent Developments in Carbides' Nanoparticles for Antibacterial Applications

Aseel Hadi, Rawaa Samir Kadhim, and Farqad Saleem Murad

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

The carbides' nanoparticles are characterized by a distinguish properties that make them appropriate for use in a variety of industrial and medicinal applications. Some of these unique characteristics of the carbides are high antibacterial and antimicrobial activities, chemically inert and high hardness. In this review, the properties, advantages, and limitations of carbides' nanoparticles for antibacterial applications are discussed. The carbides' nanoparticles for previous studies possess strong antimicrobial action against both gram-positive and gram-negative microorganisms.

Наночастинки карбідів характеризуються особливими властивостями, що роблять їх придатними для використання в різноманітних промислових та медичних застосуваннях. Деякими з цих унікальних характеристик карбідів є високі антибактеріальна й антимікробна активності, хемічна інертність і висока твердість. У цьому огляді обговорюються властивості, переваги й обмеження наночастинок карбідів для антибактеріального застосування. Наночастинки карбідів, згідно з попередніми дослідженнями, мають сильну антимікробну дію проти грампозитивних та грамнегативних мікроорганізмів.

Key words: carbides, nanoparticles, antibacterial range, gram-negative bacteria, gram-positive bacteria.

Ключові слова: карбіди, наночастинки, антибактеріальний спектр дії, грамнегативні бактерії, грампозитивні бактерії.

(Received 17 December, 2023)

1. INTRODUCTION

Because of their large surface area-to-volume ratio and the quantum

confinement effects, nanoscale particles are thought to be viable options for modern nanodevices [1]. Comprehensive research has been done on nanoparticles (NPs) in biomedical applications. Extensive studies on NPs in biomedical uses, such as biomaterials, diagnostics, and cancer treatment have been conducted [2]. NPs bind securely to microbial membranes because of their small size and large surface to volume proportion, which is essential for their antibacterial effectiveness [3]. Bacteria can be broadly categorized as either gram-positive or gram-negative. The arrangement of peptidoglycan, a crucial membrane component, accounts for the structural variations. The membrane of the cytoplasm and the outside membrane of gram-negative bacteria are separated by a very thin ($\cong 2\text{--}3\text{ nm}$) peptidoglycan layer, whereas gram-positive bacteria do not have an outer membrane and have a roughly 30-nm-thick peptidoglycan layer [4].

2. PROPERTIES OF NANOPARTICLES

In nanoscience and nanotechnology, the dimension of stuff that matters most commonly falls between 0.2 nm and 100 nm (nanoscale). When a substance gets closer to the nanoscale, its properties alter. Furthermore, a material-surface atom fraction starts to take on greater significance. Regardless of their size, bulk materials have comparatively constant physical properties; however, this is frequently not the case at the nanoscale. The fraction of atoms at the surface grows in relation to the whole amount of atoms in the bulk material, as the substance gets smaller. Because the material surface predominates over its bulk qualities, this can result in surprising properties of nanoparticles.

The enormous surface-to-volume ratios and discrete electrons' energy states of the materials at this size give rise to the distinctive mechanical, optical, magnetic, and electrical features of the nanomaterials. Generally speaking, the optical and electrical properties of both organic and inorganic substances change significantly from a bulk substance at the atomic and molecular levels as their sizes approach the nanoscale and are depending on their form and size. Observable size-dependent features include superparamagnetism in magnetic materials, surface plasmon resonance in noble metal particles, and quantum confinement in semi-conductor particles. Because of their enormous surface-to-volume ratio and crystalline surface structure, the nanoparticles exhibit exceptional properties. Furthermore, because of their highly active facets and ability to be synthesized to a specific specification, nanoparticles have an increased catalytic activity that makes them an appealing solution for solving a variety of technological issues.

Nanoparticles are being thoroughly investigated in the realm of medicine due to their size-dependent chemical and physical characteristics. Nanoparticles are comparable in size to the majority of biological molecules and structures. This makes them a compelling option for use in biomedical research, both *in vivo* and *in vitro*. Their use in specific drug delivery, visualization, detecting, and artificial implants has resulted from their integration with the medical industry. Their application as antimicrobial agents to combat extremely pathogenic and drug-resistant bacteria is a new intriguing direction for their research in medicine.

However, the biocompatibility is a highly attractive feature for the use of nanoparticles in biology. The capacity of a material to function medicinally without causing undesirable local or systemic consequences is known as biocompatibility [5].

3. ADVANTAGES OF NANOPARTICLES

In comparison to conventional delivery remedies, nanoparticles can provide a number of important benefits. Because of their surface features and particle size, nanoparticles can target drugs in both active and passive modes. Because of the way that using nanoparticles changes the drugs' organ distribution and subsequent clearance, there is a decrease in adverse effects and an increase in the therapeutic efficacy of the treatment. Additionally, nanoparticles regulate and maintain the drugs' release. It is simple to control the release and degradation characteristics of nanoparticles based on the selection of matrix ingredients. Another benefit of nanoparticles is their ability to target specific sites. It can be accomplished by applying targeted ligands on the particle surface. Nanoparticles can be administered intraocularly, parenterally, nasally, orally, *etc.* These nanoparticles also exhibit great stability, the capacity to transfer hydrophilic and hydrophobic molecules, a high surface area-to-mass ratio, high reactivity, extended systemic circulation, accurate medication targeting, and the simultaneous administration of numerous medicines [6].

4. THE DISADVANTAGES OF NANOPARTICLES

Despite all of these advantages, there are a number of disadvantages of nanoparticles [6]: physically manipulating nanoparticles in both liquid and dry states can be difficult due to particle-particle aggregation caused by their huge surface area and small size. Furthermore, the large surface area and small particle size readily result in burst release and minimal drug loading [6].

5. PROPERTIES AND APPLICATIONS OF CARBIDES

Carbides are significant substances due to their unique characteristics and variety of applications. The carbon compounds have the fewest electronegative components. Carbon compounds, such as phosphorus, nitrogen, sulphur, and oxygen, are not regarded as carbides [7]. These are their classifications as follow.

1. *Ionic or Salt-Like Carbides*. Ionic or salt-like carbides are used to describe the carbides of strongly electropositive elements including aluminium, alkali metals, and alkaline earth metals (calcium and aluminium carbides among other examples) [7].

2. *Transition Metal Carbides*. Due to their beneficial physical characteristics, such as their high melting points (for example, hafnium and tantalum carbides have the highest known melting temperatures of all substances), they have been intriguing active materials; additionally, they exhibit both excellent electrical conductivity and chemical stability, and commercial uses for transition metal carbides include cutting tools, gas turbine rotors, and protective coatings for fusion reactors [8].

3. *Interstitial Carbides*. Carbon atoms occupy the interstitial area inside the closely spaced array between metal atoms. These have high melting points and are quite hard. They are effective electrical conductors. These may be hydrolysed by diluted acids or by water [7].

4. *Covalent Carbides*. Metalloid substances, such as boron and silicon, create them. Between each atoms of the metalloid are covalent connections. These substances are unsolvable, chemically inert, and exceedingly hard [7].

Due to its high melting temperatures, high degree of hardness, resistance to oxidation, strong abrasion resistance, and heat shock resistance, carbides have been widely used in a variety of industries, including wear resistance, aerospace materials, and composite ceramic materials [9–13]. The characteristics and uses of binary carbides are mentioned in Table.

Potantin *et al.* [14] in 2018 created biocompatible ceramic compounds *via* combustion-mode synthesis in the system Ti–C–Co–Ca–(PO₄)₂–Ag–Mg. Investigations were done on how cobalt affected the structure, characteristics, and parameters of the mixtures' combustion. Compact ceramics are made up of localized calcium oxide (CaO) isolations, a uniformly distributed titanium phosphate (Ti₃·PO_x) phase along grain boundaries, and a composite grain frame made of nonstoichiometric titanium carbide (TiC_{0.5}–TiC_{0.6}). The addition of cobalt encourages the synthesis of the intricate intermetallic combination CoTiP and TiCo. A solid solution based on silver is created, when magnesium and silver are alloyed.

TABLE. A list of some binary carbides' features and uses [7].

Sr. No.	Molecular formula	Properties	Applications
1	WC	Abrasion resistant and very hard	Wear parts, fine drills, mining and cutting tools
2	Mo ₂ C	Insoluble in water	Cutting tools and coating material
3	ZrC	High melting point, inertness, polar covalent compound, and thermal conductivity	Used as an abrasive, refractory coating, and cladding material in nuclear reactors and thermophotovoltaic radiators
4	VC	Cubic crystal structure, excellent high temperature property and chemically stable	To improve the properties of cermet and arrange the mechanical properties of steel alloys, tungsten carbide is added
5	HfC	The most refractory material known to date is insoluble in water and has a low resistance to oxidation	Used in hard coatings
6	Co ₂ C	Its production is energetically favourable, it is strong metallic-compound and paramagnetic, and it has an orthorhombic structure	Used in the steam reformation of alcohols to produce hydrogen
7	TaC	Heavy dark colour powder that is extremely hard, barely soluble in acids, and has a metallic shine	As a coating, it serves as an inhibitor of grain growth and is used in the creation of sharp instruments and cutting tools

6. NANOPARTICLES FOR ANTIBACTERIAL

Antibacterial compounds are those that either directly kill or restrict the growth of germs in the vicinity without generally endangering adjacent tissue. Nowadays, most antibacterial drugs are made of chemically modified natural compounds like carbapenems, cephalosporins, and lactams (like penicillins). Furthermore, pure natural antibiotics like aminoglycosides and entirely synthetic antibiotics like sulphonamides are regularly used. Generally speaking, the agents fall into two categories: bactericidal ones, which destroy germs, and bacteriostatic ones, which stops bacteria from growing. Antibacterial medications are crucial in the fight against infectious diseases. Antibacterial antibiotic resistance has emerged frequently as a result of their widespread usage and abuse, which is a signifi-

cant issue. Resistance is typically the result of evolutionary processes during happens, for instance, antibiotic medication, and these processes result in inheritable resistance. Additionally, resistance may develop through horizontal gene transfer *via* conjugation, transduction, or transformation [15]. Each nanoparticle has a unique mechanism for its antibacterial activity. The antibacterial mechanism for all types of nanoparticles is not entirely known. Some theoretical processes focus on the fast release of antibacterial metal ions from the surfaces of the nanoparticles, while others are related to the physical properties of these nanoparticles (membrane-damaging abrasiveness of the nanoparticle). Increased material contact with the environment is made possible by the growing specific surface area of a dosage of nanoparticles as the particle size decreases.

Consequently, increasing the surface-to-volume ratio of naturally antibacterial materials enhances their antibacterial effect. Because of this, a nanoparticle composed of an intrinsically antibacterial material may show antibacterial activity in a number of ways, such as the release of antibacterial metallic ions from the particle surface and the antibacterial physical properties of the nanoparticle, such as membrane damage or cell wall penetration. By comparing the outcomes of numerous trials, it is possible to determine characteristics of nanoparticles, which are most crucial for developing the ideal antibacterial particle. One of the most significant factors influencing antibacterial activity is chemistry, followed by particle size, shape, and zeta-potential [16].

7. CONCLUSION

Carbides nanoparticles are considered actually promising materials in environmental, medical, and industrial applications, which are attributed to the optimum properties of carbides. According to the review, metal ion release, cell wall penetration, or membrane disruption are three main ways, in which nanoparticles work. The carbides' nanoparticles exhibit strong antibacterial activity against both positive-gram and negative-gram bacteria.

REFERENCES

1. M. A. Raza, Z. Kanwal, S. Riaz, and S. Naseem, Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Nano-Sized Cobalt Particles. *The 2016 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (August 28–September 1, 2016, Korea: 2016)*; <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:115147588>
2. Y.-Ki Cheong, J. C. Castro, L. Ciric, M. Edirisinghe, E. C.-Green,

- U. E. Illangakoon, Q. Kang, S. Mahalingam, R. K. Matharu, R. M. Wilson and G. Ren, *Nanomaterials*, **7**, No. 7: 152 (2017); doi:10.3390/nano7070152
3. H. A. Alhadrami, A. Baqasi, J. Iqbal, R. A. M. Shoudri, A. M. Ashshi, E. I. Azhar, F. Al-Hazmi, A. Al-Ghamdi, and S. Wageh, *American Journal of Nanomaterials*, **5**, No. 1: 31 (2017); doi:10.12691/ajn-5-1-5
4. Mritunjai Singh, Shinjini Singh, S. Prasad, and Indrajeet Singh Gambhir, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **3**, No. 3: 115 (2008); https://www.researchgate.net/publication/256463087_Nanotechnology_in_medicine_and_antibacterial_effect_of_silver_nanoparticles
5. Ravishankar Rai Vittal and Jamuna Bai Aswathanarayan, Nanoparticles and Their Potential Application as Antimicrobials, Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances (Ed. A. Méndez-Vilas). *Formatex, Microbiology Series*, **1**, No. 3: 197 (2011); https://www.researchgate.net/publication/267767207_Nanoparticles_and_their_potential_application_as_antimicrobials
6. S. Patel, D. Singh, S. Srivastava, M. Singh, K. Shah, D. Nandini Chauhan, N. S Chauhan, *Advances in Pharmacology and Pharmacy*, **5**, No. 3: 31 (2017); doi:10.13189/app.2017.050301
7. S. Vats, R.Sharma, and N. Prasad, Properties, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **10**, No. 3: 190 (2018); <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:202724333>
8. Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu, and H. J. Fan, *Adv. Sci.*, **3**, No. 5: 1 (2016); <https://doi.org/10.1002/advs.201500286>
9. A. Al-Ghaban, K. M. Shabeeb, and A. H. Hamaza, *Journal of Advanced Physics*, **6**, No. 3: 367 (2017); <https://doi.org/10.1166/jap.2017.1334>
10. A. Al-Ghaban, K. M. Shabeeb, and A. H. Hamaza, *Advances in Natural and Applied Sciences*, **10**, No. 12: 94 (2016), [https://www.researchgate.net/publication/309463507_Synthesis_and_Characterization_of_TiC-Al₂O₃_Nanoparticles](https://www.researchgate.net/publication/309463507_Synthesis_and_Characterization_of_TiC-Al2O3_Nanoparticles)
11. A. Al-Ghaban, K. M. Shabeeb, and A. H. Hamaza, *Journal of Applied Sciences Research*, **12**, No. 5: 64 (2016); [https://www.researchgate.net/publication/309463406_Effect_of_NanoZrO₂_Addition_on_the_Structural_and_Mechanical_Properties_of_TiC](https://www.researchgate.net/publication/309463406_Effect_of_NanoZrO2_Addition_on_the_Structural_and_Mechanical_Properties_of_TiC)
12. A. Al-Ghaban, K. M. Shabeeb, and A. H. Hamaza, *Materials Focus*, **6**, No. 1: 15 (2016); doi:10.1166/mat.2016.1373
13. A. Al-Ghaban, K. M. Shabeeb, and A. H. Hamaza, *Materials Focus*, **6**, No. 1: 65 (2018); <https://doi.org/10.1166/mat.2018.1477>
14. A. Yu. Potanin, Yu. S. Pogozhev, A. V. Novikov, E. A. Levashov, N. A. Kochetov, and N. V. Litovchenko, *Russian Journal of NonFerrous Metals*, **59**, No. 3: 323 (2018); <https://doi.org/10.3103/S1067821218030112>
15. M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. A. Ashkarran, D. J. de Aberasturi, I. R. de Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W. J. Parak, and M. Mahmoudi, *Trends in Biotechnology*, **30**, No. 10: 499 (2012); doi:10.1016/j.tibtech.2012.06.004
16. S. Nas Farouk, Ali Muhammadi, and Muhammad A. Aminu, *Arch Nano Op. Acc. J.*, **1**, No. 3: 59 (2018); doi:10.32474/ANOAJ.2018.01.000114

PACS numbers: 81.16.Fg, 87.16.dr, 87.19.Ff, 87.19.lt, 87.19.R-, 87.19.xn, 87.85.G-

Вплив водорозчинних C₆₀-фуллеренів на параметри гладкого тетанічного скорочення *muscle gastrocnemius* щурів після нейрогенної атрофії

Д. М. Ноздренко¹, М. С. Ангелов¹, К. І. Богуцька¹, І. В. Пампуха¹,
О. Р. Дмитроца², Т. Я. Шевчук², Ю. І. Прилуцький¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

²Волинський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

Досліджено біомеханічні параметри скорочення *muscle gastrocnemius* щурів (зокрема, максимальну і мінімальну сили поодинокого скорочення м'яза) після нейрогенної атрофії, викликаной перерізанням сідничного нерву. Фіксація їх відбувалася на 30 добу після ініціації травми. Як терапевтичний агент, використано пероральне введення C₆₀-фуллеренів у щоденній дозі 1 мг/кг упродовж експерименту. Детально проаналізовано перехід силової відповіді активного м'яза зі стану зубчастого тетанусу в гладкий, як маркера його дисфункції. Показано, що використання водорозчинних C₆₀-фуллеренів збільшувало максимальну силу поодинокого скорочення *muscle gastrocnemius*, наближаючи її до контролю, та зменшувало мінімальну силу, викликаючи гладке тетанічне скорочення м'яза. Одержані результати вказують на перспективність використання цих вуглецевих наноструктур для відновлення скоротливої активності скелетних м'язів після нейрогенної атрофії.

The biomechanical parameters of the rat *muscle gastrocnemius* contraction (in particular, the maximum and minimum force of a single muscle contraction) are studied after neurogenic atrophy caused by sciatic nerve transection. Their fixation is occurred on the 30th day after the initiation of the injury. As a therapeutic agent, oral administration of C₆₀ fullerenes is used in a daily dose of 1 mg/kg throughout the experiment. The transition of the force response of the active muscle from the state of serrated tetanus to smooth one, as a marker of its dysfunction, is analysed in detail. As shown, the use of water-soluble C₆₀ fullerenes increases the maximum force of a single contraction of the *muscle gastrocnemius*, bringing it closer to the control, and reduces the minimum force, causing smooth

tetanic muscle contraction. The results obtained indicate the prospects of using these carbon nanostructures to recover the contractile activity of skeletal muscles after neurogenic atrophy.

Ключові слова: C₆₀-фуллерен, *muscle gastrocnemius*, нейрогенна атрофія, біомеханічні параметри скорочення скелетного м'яза.

Key words: C₆₀ fullerene, *muscle gastrocnemius*, neurogenic atrophy, biomechanical parameters of skeletal muscle contraction.

(Отримано 5 квітня 2025 р.)

1. ВСТУП

Атрофія м'язів супроводжується стоншенням м'язових волокон і зменшенням їхнього об'єму. Більш того, м'язова тканина частково замінюється сполучною тканиною, яка не здатна скорочуватися [1]. На сьогодні немає ефективного лікування атрофії скелетних м'язів через недостатнє розуміння її молекулярних механізмів. Оздоровча фізкультура залишається найбільш вживаним методом лікування атрофії скелетних м'язів [2].

Однією з найскладніших форм м'язової атрофії є нейрогенна атрофія — пошкодження нейронних еферентних шляхів активації м'яза ЦНС, що призводить до втрати іннервації скелетних м'язів, пониження рухової функції та навантаження на скелетні м'язи [3]. Такі супутні чинники нейрогенної атрофії, як хронічне запалення та пошкодження допоміжних структур м'язів окиснювальним стресом [4], пришвидшують атрофію скелетних м'язів і можуть викликати апоптоз м'язових клітин, відкладення жиру та підвищення жорсткості м'яза до критичних значень [5]. Нейрогенна атрофія скелетних м'язів також пов'язана з багатьма системними дисфункціями, що впливають на відновлення рухової активності у пацієнтів з пошкодженням еферентної іннервації [6]. Дослідження [7] підтвердили важливу роль активних форм кисню (АФК) за розвитку нейрогенної атрофії скелетних м'язів і високий терапевтичний потенціал застосованих антиоксидантів [8–10].

Відомо, що біосумісні C₆₀-фуллерени здатні ефективно захоплювати й інактивувати АФК у системах *in vivo* й *in vitro* [11, 12]. Раніше нами було показано, що застосування водорозчинних C₆₀-фуллеренів за безпечних діючих доз після ініціації ішемічного пошкодження скелетного м'яза [13], його механічної травми [14], ахілотенотомії [15] та м'язової дисфункції, пов'язаної з отруєнням пестицидами [16], поліпшує функціонування скелетно-м'язової системи щурів. Таким чином, метою цієї роботи було дослідити вплив водорозчинних C₆₀-фуллеренів на кінетику глад-

кого тетанічного скорочення *muscle gastrocnemius* щурів, як одного з ключових біомеханічних маркерів його дисфункції, після нейрогенної атрофії, викликаной пошкодженням сідничного нерва (*nervus ischiadicus*).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання водного розчину C₆₀-фуллерену (C₆₀ФВР) використовували метод, що ґрунтується на перенесенні молекул C₆₀ з толуолу у воду з одночасним обробленням ультразвуком (8 Гц, 8 годин) [17]. Одержаний C₆₀ФВР у максимальній концентрації 0,15 мг/мл зберігає стабільність упродовж 12–18 місяців за температури у +4–25°C. Він є типовим наноколоїдом, що містить як окремі молекули C₆₀, так і їхні наноагрегати [18].

Експерименти проводили на щурах-самцях лінії Wistar віком у 2 місяці вагою у 170 ± 5 г. Протокол дослідження був затверджений комісією з питань біоетики ННЦ «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з правилами «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» і норм біомедичної етики згідно із Законом України №3447-IV 21.02.2006 р. (м. Київ) «Про захист тварин від жорстокого поводження» під час проведення медико-біологічних досліджень.

Тварин випадковим чином розподіляли на такі піддослідні групи: контроль ($n = 7$), група «травма» ($n = 7$, перерізування сідничного нерва), група «травма + C₆₀» ($n = 7$, щоденне, упродовж 30 діб експерименту, пероральне застосування C₆₀ФВР у дозі 1 мг/кг маси тіла тварини після ініціації травми).

Анестезію тварин здійснювали внутрішньочеревинним введенням Золетилу (40 мг/кг). Сідничний нерв піддослідних тварин у лівій задній кінцівці був оголений і перерізаний на 10 мм проксимальніше від розгалуження великогомілкового та малогомілкового нервів [19].

Muscle gastrocnemius звільняли від оточувальних тканин; у дистальній частині його сухожильну частину приєднували до тензодатчиків. Для підготовки до модульованої стимуляції еферентів у відповідних сегментах перерізували вентральні корінці безпосередньо в місця їхнього виходу зі спинного мозку. Філаменти перерізаних вентральних корінців закріплювали на стимулювальних електродах і здійснювали циклічний розподіл послідовності стимулів. Стимуляцію еферентів здійснювали електричними імпульсами тривалістю у 2 мс, сформованими за допомогою генератора імпульсів. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз здійснювали за допомогою системи механостимуляторів [20].

Аналізуючи механокінетику скорочення м'яза, ми враховували особливості перетворення сегментарної та низхідної його активності за розвитку атрофічної патології. У процесі відновлення м'язової тканини після атрофічного переродження значна інерційність м'язового скорочення вимагає від мотонейронів наявності таких динамічних властивостей, які б змогли компенсувати недостатньо високі швидкісні параметри скорочення м'яза [21]. Таким чином, уповільнення виникнення гладких скорочувальних реакцій (гладкого тетанусу) є одним з ключових біомеханічних маркерів, який вказує на розвиток патології у нервово-м'язовому препараті. Механокінетична аналіза переходу силової відповіді активного м'яза зі стану зубчастого тетанусу в гладкий є важливою для адекватного розуміння прояву його дисфункцій під час генерування сили окремими руховими одиницями [22].

Статистичну аналізу результатів проводили методами варіаційної статистики у програмі Statistica 8.0. Кожна з одержаних експериментальних кривих скорочення *muscle gastrocnemius* є результатом усереднення 10 аналогічних вимірювань. Для оцінки достовірності виявлених змін застосовували дисперсійну аналізу ANOVA з наступним тестом множинного порівняння за Бонферроні. Значення $p < 0,05$ вважалися значущими.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Час досягнення силою м'яза гладкого тетанічного скорочення характеризується високою чутливістю до дії зовнішніх чинників [23]. Цей компонент м'язової динаміки особливо важливий під час контролю скорочення кисті руки, адже патологічні процеси, які виникають у нервовій або м'язовій тканині, зменшують цю величину, що ускладнює можливість точномірного позиціонування суглобу з пошкодженням м'язом [21]. Однак відмінності реакцій м'яза на зміну частоти стимуляційного впливу [22] вказують на те, що для визначення скорочувальних властивостей м'язів важливо знати не лише поточні значення силової відповіді й інтенсивності активації, а й передісторію зміни цих параметрів. Тому для адекватної аналізи патологічних процесів у *muscle gastrocnemius* щурів після 30-добової нейрогенної атрофії нами було проаналізовано кінетику виникнення гладкого тетанічного скорочення м'яза за дотетанічної стимуляції частотами у 15, 20 і 25 Гц.

На рисунку 1 представлено механограми скорочень *muscle gastrocnemius* щура, викликані стимуляційними пулами частотами у 15, 20 і 25 Гц. За стимуляції частотою у 15 Гц максимальна сила поодинокого скорочення ($f_{\max}$) *muscle gastrocnemius* після 30-добової нейрогенної атрофії майже не відрізнялася від конт-

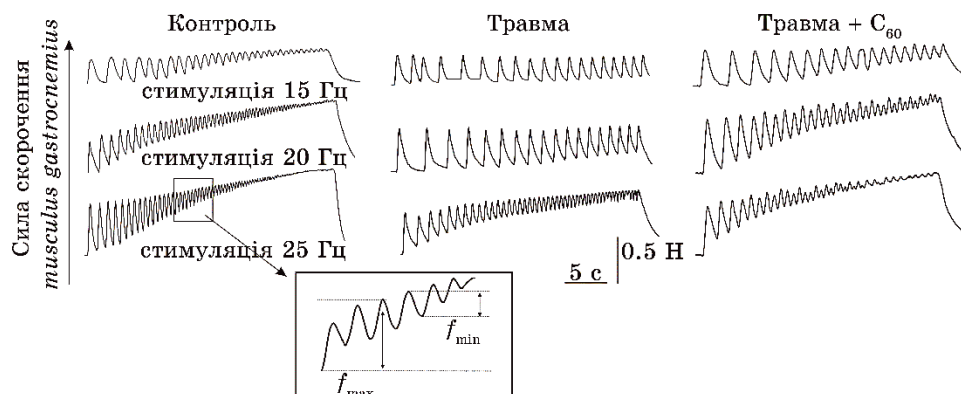


Рис. 1. Механограми скорочень *muscle gastrocnemius* щурів: стимуляція 15, 20 і 25 Гц — скорочення, викликані стимуляційними пулами частотою у 15, 20 і 25 Гц відповідно; групи «травма» і «травма + C₆₀» — сила скорочення *muscle gastrocnemius* через 30 діб після перерізування *nervus ischiadicus* та за введення C₆₀ФВР у щоденній дозі в 1 мг/кг відповідно; $f_{\max}$ — максимальна сила поодинокого скорочення м'яза; $f_{\min}$ — мінімальне значення силової відповіді в одному зубці зубчастого тетанусу (зменшення цього параметра до нульового значення приводить до виникнення гладкого тетанусу); контроль — нативний м'яз.¹

ролю: 56 ± 3 мН проти 58 ± 3 мН. Із збільшенням стимулювальної частоти до 20 Гц максимальна сила поодинокого скорочення у групі «травма» зменшилася до 58 ± 3 мН (у контролі — 63 ± 3 мН). За використання C₆₀ФВР цей показник статистично не відрізнявся від контрольних значень (рис. 2). Підвищення стимулювальної частоти до 25 Гц (частота виникнення гладкого тетанусу) зменшувало максимальну силу поодинокого скорочення *muscle gastrocnemius* у групі «травма» на $17 \pm 1\%$ порівняно з контролем (61 ± 3 мН проти 74 ± 3 мН) і не виводило скорочення у стан гладкого тетанусу. Навпаки, використання C₆₀ФВР збільшувало максимальну силу майже до контролю (71 ± 3 мН) і приводило до виникнення гладкого тетанусу наприкінці стимулювального пулу (рис. 1 і 2).

Зауважимо, що виникнення гладкого тетанусу зумовлено зменшенням (до нульового значення) мінімальної сили у кожному поодинокому скороченні. Зміна саме цього параметра збільшує й час виникнення гладкого тетанічного скорочення та модифікує частотні характеристики еферентних сигналів, необхідних для адекватного функціонування м'язової системи [21]. Через 30 діб після перерізування *nervus ischiadicus* мінімальна сила скорочення за стимуляції частотою у 15 Гц складала 34 ± 2 мН (у контролі — 14 ± 1 мН). Як бачимо, цей параметер зростає майже у

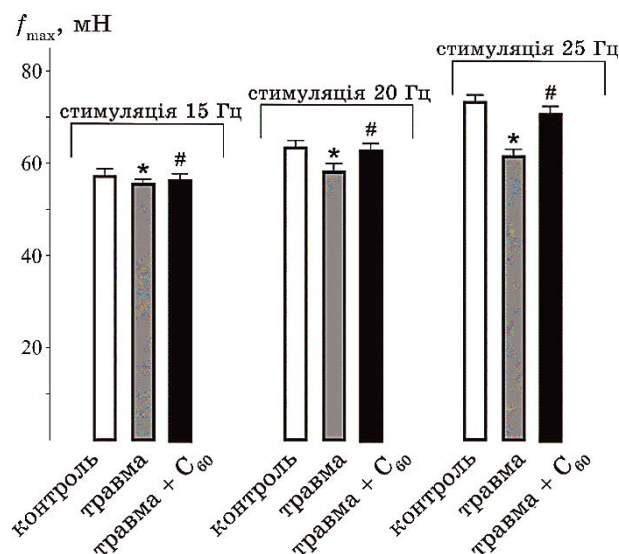


Рис. 2. Зміна максимальної сили поодинокого скорочення ($f_{\max}$) *muscle gastrocnemius* щурів із застосуванням стимуляційного сигналу частотою у 15, 20 і 25 Гц відповідно: групи «травма» і «травма + C₆₀» — сила скорочення *muscle gastrocnemius* через 30 діб після перерізування *nervus ischiadicus* та за введення C₆₀ФВР у щоденній дозі у 1 мг/кг відповідно; контроль — нативний м'яз; * $p < 0,05$ щодо контрольної групи; # $p < 0,05$ щодо групи «травма».²

2,5 рази (рис. 3). Використання C₆₀ФВР зменшувало його значення на $38 \pm 3\%$ щодо групи «травма», яке склало 21 ± 1 мН. Підвищення стимуляційної частоти до 20 Гц зменшувало мінімальну силу скорочення у контролі до $9,0 \pm 0,5$ мН, а у групі «травма» цей показник склав 24 ± 1 мН (майже 300%-збільшення значення цього параметра). Використання C₆₀ФВР зменшило мінімальну силу майже вдвічі щодо групи «травма» (13 ± 1 мН). Стимуляція частотою у 25 Гц приводила до виникнення гладкого тетанічного скорочення у контролі — мінімальна сила не перевищувала 0,5 мН. У групі «травма» цей показник не знижувався нижче 18 ± 1 мН і не приводив до виникнення гладкого тетанусу (рис. 3). Використання C₆₀ФВР продемонструвало зменшення цього параметра до $4,0 \pm 0,5$ мН, а наприкінці стимуляції спостерігали вихід на гладке тетанічне скорочення (рис. 1, 3).

Значна відмінність у величинах максимальної та мінімальної сил скорочення *muscle gastrocnemius* у групі «травма» може бути пов'язана з нелінійним розвитком зусилля м'яза під час повільних і швидких балістичних рухів. Траєкторія повільного руху *muscle gastrocnemius* повністю визначається його статичними

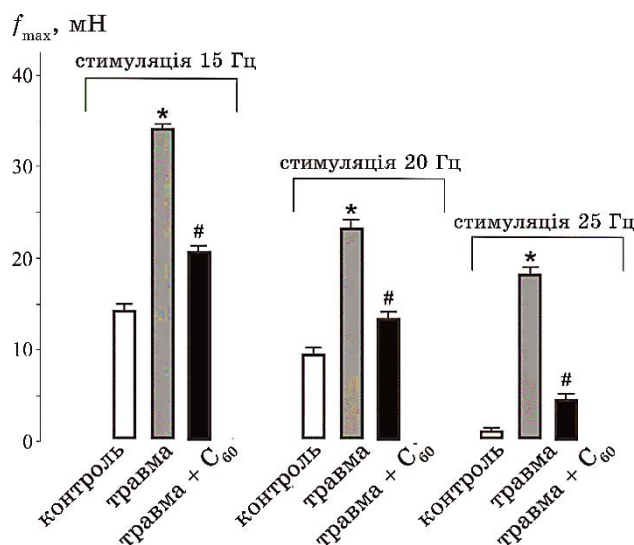


Рис. 3. Зміна мінімальної сили поодинокого скорочення ($f_{\min}$) *muscle gastrocnemius* щурів під час застосування стимуляційного сигналу частотою у 15, 20 і 25 Гц відповідно: групи «травма» і «травма + C₆₀» — сила скорочення *muscle gastrocnemius* через 30 діб після перерізування *nervus ischiadicus* та за введення C₆₀ФВР у щоденній дозі у 1 мг/кг відповідно; контроль — нативний м'яз; * $p < 0,05$ щодо контрольної групи; # $p < 0,05$ щодо групи «травма».³

властивостями. Якщо ж рух відбувається швидше, тоді слід враховувати динамічні компоненти, які безпосередньо залежать від жорсткості та податливості м'яза, а за атрофічних порушень зазнають значних змін [24]. Збільшення внутрішньом'язових колеганових структур, наявність нефункціональних м'язових волокон, запальні процеси та залучення в осередок пошкодження активованих нейтрофілів, які вивільняють додаткові АФК, змінюють рівень динамічних параметрів скорочення, зокрема збільшують мінімальну силу з переходом скорочення у гладкий тетанічний стан [25].

Таким чином, зафіксована позитивна динаміка зміни досліджуваних біомеханічних параметрів скорочення *muscle gastrocnemius* щурів на тлі нейрогенної атрофії за перорального щоденного введення C₆₀-фуллеренів у дозі 1 мг/кг упродовж експерименту слугує підґрунтям для проведення подальших доклінічних випробувань їх з метою коригування патологічних станів м'язової системи, що виникають за атрофії скелетних м'язів унаслідок невикористання їх.

Дослідження виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України [тема №24БП018-02, 2024–2026].

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. K. Michael, *Biological Research For Nursing*, **2**, No. 2: 117 (2000); <https://doi.org/10.1177/109980040000200205>
2. L. Yin, N. Li, W. Jia, N. Wang, M. Liang, X. Yang, and G. Du, *Pharmacological Research*, **172**: 105807 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2021.105807>
3. M. Midrio, *European Journal of Applied Physiology*, **98**, No. 1: 1 (2006); <https://doi.org/10.1007/s00421-006-0256-z>
4. L. Huang, M. Li, C. Deng, J. Qiu, K. Wang, M. Chang, S. Zhou, Y. Gu, Y. Shen, W. Wang, Z. Huang, and H. Sun, *Antioxidants*, **12**, No. 1: 44 (2022); <https://doi.org/10.3390/antiox12010044>
5. W. Ma, T. Xu, Y. Wang, C. Wu, L. Wang, X. Yang, and H. Sun, *Biotarget*, **2**: 7 (2018); <https://doi.org/10.21037/biotarget.2018.04.01>
6. X. Xu, Z. Talifu, C.-J. Zhang, F. Gao, H. Ke, Y.-Z. Pan, H. Gong, H.-Y. Du, Y. Yu, Y.-L. Jing, L.-J. Du, J.-J. Li, and D.-G. Yang, *Frontiers in Nutrition*, **10**: 1099143 (2023); <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1099143>
7. J. Qiu, Q. Fang, T. Xu, C. Wu, L. Xu, L. Wang, X. Yang, S. Yu, Q. Zhang, F. Ding, and H. Sun, *Frontiers in Nutrition*, **9**: 215 (2018); <https://doi.org/10.3389/fphys.2018.00215>
8. Z. Huang, J. Zhu, W. Ma, and H. Sun, *Biotarget*, **2**: 8 (2018); <https://doi.org/10.21037/biotarget.2018.05.02>
9. Z. Huang, Q. Fang, W. Ma, Q. Zhang, J. Qiu, X. Gu, H. Yang, and H. Sun, *Frontiers in Pharmacology*, **10**: 997 (2019); <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00997>
10. W. Ma, R. Zhang, Z. Huang, Q. Zhang, X. Xie, X. Yang, Q. Zhang, H. Liu, F. Ding, J. Zhu, and H. Sun, *Annals of Translational Medicine*, **7**, No. 18: 440 (2019); <https://doi.org/10.21037/atm.2019.08.101>
11. A. P. Burlaka, E. P. Sidorik, S. V. Prylutska, O. P. Matyshevska, A. A. Golub, Yu. I. Prylutsky, and P. Scharff, *Experimental Oncology*, **26**, No. 4: 326 (2004).
12. S. V. Eswaran, *Current Science*, **114**: 1846 (2018); <https://doi.org/10.18520/cs/v114/i09/1846-1850>
13. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutsky, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziologichnyi Zhurnal*, **61**, No. 2: 48 (2015); <https://doi.org/10.15407/fz61.02.048>
14. D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca, K. I. Bogutska, N. E. Nuryshchenko, Yu. I. Prylutsky, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 1: 205 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205>
15. D. Nozdrenko, S. Prylutska, K. Bogutska, N. Y. Nurishchenko, O. Abramchuk, O. Motuziuk, Yu. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Life*, **12**, No. 3: 332 (2022); <https://doi.org/10.3390/life12030332>
16. D. Nozdrenko, O. Abramchuk, S. Prylutska, O. Vygovska, V. Soroca, K. Bogutska, S. Khrapatyi, Yu. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *International Journal of Molecular Sciences*, **22**, No. 9: 4977 (2021); <https://doi.org/10.3390/ijms22094977>
17. Svitlana Prylutska, Iryna Grynyuk, Tetiana Skaterna, Iryna Horak, Anna Grebinyk, Liudmyla Drobot, Olga Matyshevska, Anton Senenko, Yuriy

- Prylutsky, Anton Naumovets, Uwe Ritter, and Marcus Frohme, *Archives of Toxicology*, **93**, No. 5: 1213 (2019); <https://doi.org/10.1007/s00204-019-02441-6>
18. Yuriy Prilutski, Sergiy Durov, Leonid Bulavin, Valerij Pogorelov, Yuriy Astashkin, Valerij Yashchuk, Tymish Ogul'chansky, Eugenia Buzaneva, and Grygorij Andrievsky, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **324**: 65 (1998); <https://doi.org/10.1080/10587259808047135>
 19. H. Saito and L. B. Dahlin, *BMC Neurosci.*, **9**: 88 (2008); <https://doi.org/10.1186/1471-2202-9-88>
 20. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomedical Research*, **29**, No. 19: 3629 (2018); <https://doi.org/10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055>
 21. A. N. Tal'nov, T. Tomiak, A. V. Maznychenko, G. V. Dovgalets, and A. I. Kostyukov, *Neurophysiology*, **46**, No. 3: 212 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11062-014-9431-8>
 22. O. V. Vlasenko, V. A. Maisky, A. V. Maznychenko, and A. I. Pilyavskii, *Fiziologichnyi Zhurnal*, **54**, No. 1: 45 (2008) (in Ukrainian).
 23. O. M. Khoma, D. A. Zavodovs'kyi, D. N. Nozdrenko, O. V. Dolhopolov, M. S. Miroshnychenko, and O. P. Motuziuk, *Fiziologichnyi Zhurnal*, **60**, No. 1: 34 (2014) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/fz60.01.034>
 24. S. T. Sicherer, R. S. Venkatarama, and J. M. Grasman, *Bioengineering*, **7**, No. 3: 76 (2020); <https://doi.org/10.3390/bioengineering7030076>
 25. X. Yang, P. Xue, H. Chen, M. Yuan, Y. Kang, D. Duscher, H.-G. Machens, and Z. Chen, *Theranostics*, **10**, No. 3: 1415 (2020); <https://doi.org/10.7150/thno.40857>

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

²Lesya Ukrainka Volyn National University,
13, Volya Ave.,
UA-43025 Lutsk, Ukraine

¹ Fig. 1. Mechanograms of the rat *muscle gastrocnemius* contractions: stimulation of 15, 20 and 25 Hz—contractions caused by stimulation pools with a frequency of 15, 20 and 25 Hz, respectively; 'injury' and 'injury + C₆₀' groups—the force of contraction of the *muscle gastrocnemius* 30 days after transection of the sciatic nerve and with administration of C₆₀ FAS at a daily dose of 1 mg/kg, respectively; $f_{\max}$ —maximum force of a single muscle contraction; $f_{\min}$ —minimum value of the force response in one prong of serrated tetanus (reducing this parameter to zero results in smooth tetanus); control—native muscle.

² Fig. 2. Change in the maximum force of a single contraction ($f_{\max}$) of the rat *muscle gastrocnemius* when applying a stimulation signal with a frequency of 15, 20 and 25 Hz, respectively: 'injury' and 'injury + C₆₀' groups—the force of contraction of the *muscle gastrocnemius* 30 days after transection of the sciatic nerve and with administration of C₆₀ FAS at a daily dose of 1 mg/kg, respectively; control—native muscle; * $p < 0.05$ relative to the control group; # $p < 0.05$ relative to the 'injury' group.

³ Fig. 3. Change in the minimum force of a single contraction ($f_{\min}$) of the rat *muscle gastrocnemius* when applying a stimulation signal with a frequency of 15, 20 and 25 Hz, respectively: 'injury' and 'injury + C₆₀' groups—the force of contraction of the *muscle gastrocnemius* 30 days after transection of the sciatic nerve and with administration of C₆₀ FAS at a daily dose of 1 mg/kg, respectively; control—native muscle; * $p < 0.05$ relative to the control group; # $p < 0.05$ relative to the 'injury' group.

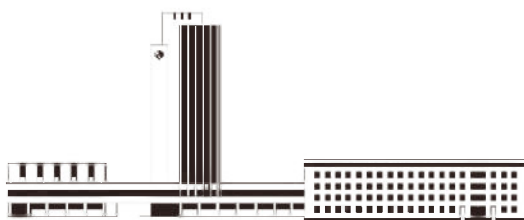
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 23
випуск 3
(2025)

Підписано до друку 25.09.2025. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 31,20. Обл.-вид. арк. 28,70.
Наклад 55 прим. Зам. № 3

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, Nanotehnologii' (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, Nanotehnologii' 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

