

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
Фізико-хімічний інститут  
Навчально-дослідний центр напівпровідникового матеріалознавства

Ministry of Education and Science of Ukraine  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University  
Physical-Chemical Institute  
Research & Education Center of Semiconductor Material Science

ISSN 1729-4428

## ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

## PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 1  
2018  
Том 19  
Vol. 19

Журнал «Фізика і хімія твердого тіла» визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук (Постанова президії ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001, № 1-05/4 від 26.05.2010 та наказ МОН України від 21.12.2015 р, № 1328)

Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Свідоцтво про державну реєстрацію  
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration  
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2018  
Фізико-хімічний інститут, 2018

Адреса редакції:  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ,  
76018, Україна

Тел.: +380 (342) 59-60-82  
Факс.: +380 (3422) 3-15-74

E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

[journal.pcsc@gmail.com](mailto:journal.pcsc@gmail.com)

[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcsc](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcsc)

Editorial address:  
‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk,  
76018, Ukraine

Tel.: +380 (342) 59-60-82  
Fax.: +380 (3422) 3-15-74

E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

[journal.pcsc@gmail.com](mailto:journal.pcsc@gmail.com)

[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/pcsc](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcsc)

Науковий журнал  
“Фізика і хімія твердого тіла”

---

---

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Прокопів В.В. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

РЕДАКТОРИ

Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

Остафійчук Б.К. (член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ, Україна)

Рувінський М.А. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), Бойчук В.І. (д.ф.-м.н., Дрогобич), Борисова А.Л. (д.т.н., Київ), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Галушак М.О. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гасюк І.М. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Гладишевський Р.Е. (д.х.н., Львів), Горічок І.В. (к.х.н., Івано-Франківськ), Готра З.Ю. (д.т.н., Львів), Гуцуляк Б.М. (д.х.н., Івано-Франківськ), Дмитрук М.Л. (д.ф.-м.н., Київ), Зінченко В.Ф. (д.х.н., Одеса), Кіндрачук М.В. (д.т.н., Київ), Когут І.Т. (д.т.н., Івано-Франківськ), Корбутяк Д.В. (д.ф.-м.н., Київ), Крючин А.А. (член-кор. НАНУ, Київ), Лакомський В.Й. (член-кор. НАНУ, Київ), Миронюк І.Ф. (д.х.н., Івано-Франківськ), Неділько С.А. (д.х.н., Київ), Никируй Л.І. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Новосядлий С.П. (д.т.н., Івано-Франківськ), Панчук О.Е. (д.х.н., Чернівці), Переш Є.Ю. (д.х.н., Ужгород), Проценко І.Ю. (д.ф.-м.н., Суми), Ромака В.А. (д.т.н., к.ф.-м.н., Львів), Салій Я.П. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Сизов Ф.Ф. (член-кор. НАНУ, Київ), Сіренко Г.О. (д.т.н., Івано-Франківськ), Томашик В.М. (д.х.н., Київ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., Львів), Фодчук І.М. (д.ф.-м.н., Чернівці), Фочук П.М. (д.х.н., Чернівці), Чуйко Г.П. (д.ф.-м.н., Херсон), Шийчук О.В. (д.х.н., Івано-Франківськ), Штеменко О.В. (д.х.н., Дніпропетровськ)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), Ахіска Р. (Туреччина), Беляєв О. (Україна), Бродин М. (Україна), Булавін Л. (Україна), Гранде Д. (Франція), Грігоніс А. (Литва), Гуревич Ю. (Мексика), Жуковські П. (Польща), Зломанов В. (Росія), Калінкін І. (Росія), Кікінеші О. (Угорщина), Коваленко О. (Україна), Литовченко В.Г. (Україна), Мазуренко Є. (Україна), Малашкевич Г. (Білорусь), Матолін В. (Чехія), Мігтова І. (Росія), Мовчан Б. (Україна), Находкін М. (Україна), Святєк З. (Польща), Стріха М. (Україна), Харченко М. (Україна)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ СЕКРЕТАР

Кланічка В.М. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Юрчишин Л.Д. (к.х.н., Івано-Франківськ)

**Vasyl Stefanyk Precarpathian National University**  
**Physical-Chemical Institute**  
**Research & Education Center of Semiconductor Material Science**

---

**Scientific Journal**  
**“Physics and Chemistry of Solid State”**

---

---

**EDITORIAL BOARD**

**EDITOR-IN-CHIEF**

**Prokopiv V.** (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

**EDITORS**

**Ostafiychuk B.** (Corr.-Member NASU, Ivano-Frankivsk, Ukraine)

**Ruvinskiy M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

**Zagorodnyuk A.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk, Ukraine)

**EDITORIAL BOARD MEMBERS**

**Ascheulov A.** (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), **Boychuk V.** (Dr.Phys.Math.Sci., Drogobych), **Budzulyak I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Borisova A.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Chuyko G.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), **Dmytruk M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Fodchuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Chernivtsi), **Fochuk P.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Galuschak M.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gasyuk I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gladyshevskii R.** (Dr.Chem.Sci., Lviv), **Gotra Z.** (Dr.Techn.Sci., Lviv), **Gorichok I.** (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Gutsulyak B.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Kindrachuk M.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Kogut I.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Korbutyak D.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kyiv), **Kryuchyn A.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Lakomsky V.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Myronyuk I.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nedilko S.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Novosyadlyy S.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Nykyruy L.** (Cand.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Panchuk O.** (Dr.Chem.Sci., Chernivtsi), **Peresh E.** (Dr.Chem.Sci., Uzhgorod), **Protsenko I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Sumy), **Romaka V.** (Dr.Techn.Sci., Cand.Phys.-Math.Sci., Lviv), **Saliy Ya.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Schtemenko O.** (Dr.Chem.Sci., Dnipropetrovsk), **Shyichuk O.** (Dr.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk), **Sirenko H.** (Dr.Techn.Sci., Ivano-Frankivsk), **Stasyuk Z.** (Dr.Phys.Math.Sci., Lviv), **Syzov F.** (Corr.-Member NASU, Kyiv), **Tomashyk V.** (Dr.Chem.Sci., Kyiv), **Zinchenko V.** (Dr.Chem.Sci., Odessa)

**INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS**

**Akhiska R.** (Turkey), **Anatychuk L.** (Ukraine), **Belyaev O.** (Ukraine), **Brodyn M.** (Ukraine), **Bulavin L.** (Ukraine), **Grande D.** (France), **Grigonis A.** (Lithuania), **Gurevich Yu.** (Mexico), **Kalinkin I.** (Russia), **Kharchenko M.** (Ukraine), **Kikineshi O.** (Hungary), **Kovalenko O.** (Ukraine), **Litovchenko V.** (Ukraine), **Malashkevich G.** (Belarus), **Matolin V.** (Czech Republic), **Mazurenko E.** (Ukraine), **Mittova I.** (Russia), **Movchan B.** (Ukraine), **Nakhodkin M.** (Ukraine), **Swiatek Z.** (Poland), **Strikha M.** (Ukraine), **Zlomanov V.** (Russia), **Zukowski P.** (Poland)

**EXECUTIVE SECRETAR**

**Klanichka V.** (Cand.Phys.-Math.Sci., Ivano-Frankivsk),

**TECHNICAL EDITOR**

**Yurchyshyn L.** (Cand.Chem.Sci., Ivano-Frankivsk)

Зміст

Фізико-математичні науки

Ізохронний відпал електронно-опроміненого вольфраму, моделювання за методом кластерної динаміки: 1D та 3D модель дифузії міжвузельних атомів. <i>М.С. Кондря, О.Р. Гохман</i>	5
Структура та магнітні властивості голкоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ <i>Ю.В. Павловський, Г. Лука, І.П. Островський, Н.Т. Павловська</i>	14
Дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ <i>Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.А.Ромака, А.М. Горинь, В.Я. Крайовський</i>	21
Врахування крайових умов при розсіюванні лазерного випромінювання шорсткими фрактальними поверхнями <i>О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук</i>	29
Електронні характеристики поверхневих вакансій у нанокристалах CdS <i>І.М. Купчак, Н.Ф. Серпак, О.А. Капуш, Д.В. Корбутяк</i>	34
Вплив термовідпалів і способів охолодження на електрофізичні параметри n-Si, легованого домішкою фосфору через розплав і методом ядерної трансмутації <i>Г.П. Гайдар</i>	40
Розрахунок теплопровідності плівок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з неоднорідним складом <i>В.В. Курилюк, О.М. Кріт</i>	48
Період індукції і температура горіння холодних газоповітряних сумішей з домішками горючого газу на платиновій частинці (нитці) <i>В.В. Калінчак, О.С. Черненко, М.В. Сікорський, О.Н Софронков, А.В. Федоренко</i>	53
Хімічні науки	
Взаємодія компонентів у потрійній системі Gd-Mn-Sn при 873 і 673 К <i>Л. Ромака, Ю. Стадник, В.В. Ромака, М. Коник, Р. Серкіз</i>	60
Кінетика адсорбційного зв'язування йонів $\text{Ba}^{2+}$ триметилсилільованими кремнеземами <i>І.Ф. Миронюк, Г.В. Васильєва, В.І. Мандзюк, Н.А. Безрука, Т.В. Дмитроца</i>	66
Моделювання взаємодії поверхні кремнезему з лугами у водному середовищі <i>А.А. Кравченко, Є.М. Дем'яненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов</i>	74
Технічні науки	
Проблеми вибору мастил для етиленових компресорів високого тиску. 4. Дослідження антифрикційних властивостей нафтових і полігліколевих мастил під час високих навантажень твердих пар тертя <i>Г.О. Сіренко, І.В. Сулима, В. П. Свідерський, О.В. Кузишин, Н.В. Шмальцер</i>	79
Особливості часових характеристик дифузійних властивостей полімерних модифікованих плівкових матеріалів технічного застосування <i>Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин, М.М. Кріль</i>	95
Персоналії	
Климишину Івану Антоновичу - 85 років від дня народження	100
Остафійчуку Богдану Костянтиновичу - 70 років від дня народження	102
Будзуляку Івану Михайловичу - 70 років від дня народження	103
Інформація для авторів	104

М.С. Кондря, О. Р. Гохман

## Ізохронний відпал електронно-опроміненого вольфраму, моделювання за методом кластерної динаміки: 1D та 3D модель дифузії міжвузельного атому

Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського, вул. Старопортофранківська, 26,  
м. Одеса, 65020, Україна, [mariana.kondrea@gmail.com](mailto:mariana.kondrea@gmail.com), [alexander.gokhman@gmail.com](mailto:alexander.gokhman@gmail.com)

Еволюція мікроструктури вольфраму під впливом електронного опромінення та пост-опроміненого відпалу була змодельована з використанням мультимасштабного підходу, який базується на використанні методу кластерної динаміки. Розглядається кінетика кластерів вакансії, міжвузельних атомів та атомів вуглецю. Проводиться моделювання формування дефектної структури вольфраму без вуглецю і вольфраму з вуглецем під дією пост-опроміненого ізохронного відпалу на його I і II стадіях. Вакансійні кластери з розміром до чотирьох вакансій, міжвузельні атоми та атоми вуглецю розглядаються як рухомі об'єкти. Вибір у дослідженні значень коефіцієнтів дифузії, енергії формування дефектів, енергії їх зв'язків ґрунтується на експериментальних даних або результатах розрахунків ab-initio. Деякі параметри додатково коректуються з метою досягнення кращої згоди даних моделювання та даних вимірювання електричного опору при ізохронному відпалі. Розглядаються моделі з припущенням про різну вимірність дифузії міжвузельного атому. Показано перевагу моделі з припущенням про 1D дифузію міжвузельного атому.

Ключові слова: кластерна динаміка, електронне опромінення, ізохронний відпал, розмірність дифузії міжвузельного атому.

Стаття поступила до редакції 18.01.2018; прийнята до друку 05.03.2018.

Особлива увага при цьому приділяється дослідженню впливу вуглецю.

### Вступ

Вольфрам є одним з матеріалів, призначених для виготовлення важливих компонентів термоядерних реакторів із-за його високої температури плавлення та високого питомого опору. У багатьох дослідженнях вивчалися процеси відновлення ушкодженого вольфраму за рахунок ізохронного відпалу. Залишковий електричний опір використовується, зазвичай, для ідентифікації температур і енергій активації різних стадій відпалу. У цій роботі ми використаємо доступну інформацію з експерименту та чисельного моделювання щоб з'ясувати розмірність дифузії міжвузельного атому у вольфрамі. Наступний прогрес може бути досягнутий за допомогою кластерної динаміки (КД) або об'єктного кінетичного моделювання методом Монте-Карло. У нашому дослідженні КД застосовується для симуляції кінетики точкових дефектів у відпаленому пост-опроміненому вольфрамі після електронного опромінення.

### I. Розрахункова модель та її параметризація

Запропонована модель середнього поля для дослідження електронно-опроміненого та пост-опроміненого відпалу чистого вольфраму та вольфраму з вуглецем. Оскільки відстань між точковими дефектами, як очікується, буде набагато більшим, ніж розмір релаксаційного об'єму точкових дефектів, корельована рекомбінація не розглядається в нашій моделі. Окрім вакансії, поодинокі власні міжвузельні атоми, а також вакансійні кластери (VC) з розміром до чотирьох розглядаються в якості рухомих об'єктів [1]. За даними електронної мікроскопії [2] та кінетичного моделювання методом Монте-Карло [2,3], міжвузельні атоми у вольфрамі здійснюють 1D-міграцію, тоді як вільні вакансії та VC здійснюють 3D-міграцію. Для

Таблиця 1

## Параметри вольфраму, який легований вуглецем

Параметр	Символ	Значення	Посилання
Параметр решітки	$a_0$	3,1652 °А	[5]
Густина дислокації	$r_d$	$10^{12} \text{ m}^{-2}$	[6]
Розмір зерна	$d$	50 $\mu\text{m}$	[5]
Вектор Бюргерсу	$b$	2,74 °А	[5]
Коефіцієнт захвату вакансії (міжвузельного атому дислокаційною мережею)	$Z_v (Z_i)$	1(1.2)	[4]
Радіус рекомбінації для vacancy-SIA, carbon-SIA, вуглецева вакансія (вакансія-вуглець) -вакансія, (вакансія - вуглець) – вуглець	$r_{rec}$	4,65°А	[4,7]
Передекспоненційний фактор міжвузельного атому, вакансії, $V_2, V_3, V_4$	$D_{i0}, D_{v0}, D_{2v0}, D_{3v0}, D_{4v0}$	$2*10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	Припускається
Енергія міграції вакансії	$E_{mv}$	1,5eV	[8]
Енергія міграції $V_2$	$E_{m2v}$	1,6eV	Припускається
Енергія міграції $V_3$	$E_{m3v}$	1,7eV	Припускається
Енергія міграції $V_4$	$E_{m4v}$	1,8eV	Припускається
Енергія міграції міжвузельного атому	$E_{mi}$	0,013eV	[9]
Енергія формування міжвузельного атому	$E_{fi}$	9,466eV	[7]
Передекспоненційний фактор вуглецю	$D_{C0}$	$2*10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	[10-14]
Енергія міграції вуглецю у вольфрамі	$E_{cm}$	1,7eV	[10-14]
Питома поверхнева енергія	$\gamma$	2,275 Дж/м <sup>2</sup>	За оцінкою
Енергія зв'язку міжвузельних атомів	$E_{bi}$	2,0 eV	Припускається
Енергія зв'язку міжвузельного атому-вуглецю	$E_{bic}$	1,15eV	Припускається
Енергія зв'язку міжвузельного атому-вакансії	$E_{bvc}$	2,3eV	Припускається
Енергія зв'язку комплексу (вакансія-вуглець) –вакансія	$E_{bvcv}$	2,3eV	Припускається
Енергія зв'язку комплексу (вакансія-вуглець) –вуглець	$E_{bvcv}$	2,3eV	Припускається

визначення ефекту розмірності дифузії міжвузельного атому модель КД для ОЦК залізу з домішками [4] модифікується до вольфраму, легovanого вуглецем. Основний набір параметрів, які використовуються у нашому дослідженні, наведено в таблиці 1.

Для порівняння наведемо деякі розрахункові літературні дані:  $E_{bi} = 2,12\text{eV}$  [16];  $E_{bvc} = 1,93 \text{ eV}$  [14];  $E_{bvc} = 2,0\text{eV}$  [16];  $E_{bvc} = 2,39 \text{ eV}$  [17],  $E_{bic} = 0,62 \text{ eV}$  [16],  $E_{bic} = 0,82\text{eV}$  [18].

Значення питомої поверхневої енергії,  $\gamma$ , приймається 3,119 Дж/м<sup>2</sup>, що знаходиться між розрахованими значеннями [15]:  $\gamma = 2,275 \text{ Дж/м}^2$  для

кристалграфічної площини (100) та 3,221 Дж/м<sup>2</sup> для кристалграфічної площини (110). Для того, щоб отримати найкращу згоду між даними моделювання та експериментальними даними [21], енергія міграції міжвузельного атому розглядається як параметр підгонки у нашому дослідженні.

## II. Майстер- рівняння моделювання методом КД

Майстер- рівняння як для електронного опромінення і пост-опроміненового відпалу

вольфраму має вигляд системи звичайних диференціальних рівнянь для концентрацій вакансій,

міжвузлій і вуглець - точкових дефектних комплексів:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{1v(i)}}{dt} = & G_{dpa} - \frac{4p r_{rec} (D_v + D_i) C_{1v} C_{1i}}{\Omega_w} - \frac{4p r_{rec} (D_c + D_i) C_c C_{1v(i)}}{\Omega_w} \\ & - r_d Z_v \left( 1 + \frac{6 (r_d Z_v)^{-0.5}}{d} \right) D_{v(i)} (C_{1v(i)} - C_{1v(i)}^e) - 4 b_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v(i)} + 4 a_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} b_{nv(i)}^{v(i)} C_{nv} \\ & + \sum_{n=3} a_{mv(i)}^{v(i)} C_{mv(i)} + b_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} b_{ni(v)}^{i(v)} C_{ni(v)} \\ & - \frac{4p r_{rec} (D_c + D_{v(i)})}{\Omega_w} \cdot \left( C_c C_{1v(i)} - (C_c + C_{v(i)}) \exp \left( - \frac{E_{bcv(i)}}{k_B T} \right) \right) - \\ & k_v \cdot \frac{4p r_{rec} D_v C_{1v} C_{vc}}{\Omega_w} \left( 1 - \exp \left( - \frac{E_{bvcv}}{k_B T} \right) \right) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{2v(i)}}{dt} = 2b_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v} - 2a_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - b_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} + a_{3v(i)}^{v(i)} C_{3v} - b_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v} + b_{3v(i)}^{i(v)} C_{3v(i)} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{nv(i)}}{dt} = & b_{(n-1)v(i)}^{v(i)} C_{(n-1)v(i)} + (b_{(n+1)v(i)}^{i(v)} + a_{(n+1)v(i)}^{v(i)}) C_{(n+1)v(i)} \\ & - (b_{nv(i)}^{v(i)} + b_{nv(i)}^{i(v)} + a_{nv(i)}^{v(i)}) C_{nv(i)} \quad \text{for } n > 2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{vcc}}{dt} = \frac{4p r_{rec} D_c}{\Omega_w} \cdot C_c \cdot C_{vc} \left( 1 - \exp \left( - \frac{E_{bvcc}}{k_B T} \right) \right) \quad (4)$$

$$\frac{dC_{vcv}}{dt} = \frac{4p r_{rec} D_v}{\Omega_w} \cdot C_v \cdot C_{vc} \left( 1 - \exp \left( - \frac{E_{bvcv}}{k_B T} \right) \right) \quad (5)$$

$$\frac{4p r_{rec} (D_c + D_{v(i)})}{\Omega_w} \cdot \left( C_c C_{1v(i)} - (C_c + C_{v(i)}) \exp \left( - \frac{E_{bcv(i)}}{k_B T} \right) \right) -$$

$$\frac{dC_{vc}}{dt} = \frac{4p r_{rec} D_v C_{1v} C_{vc}}{\Omega_w} \left( 1 - \exp \left( - \frac{E_{bvcv}}{k_B T} \right) \right) \quad (6)$$

$$\frac{4p r_{rec} (D_c + D_i)}{\Omega_w} \cdot \left( C_c C_i - (C_c + C_i) \exp \left( - \frac{E_{bic}}{k_B T} \right) \right) -$$

$$\frac{dC_{ic}}{dt} = \frac{4p r_{rec} D_c}{\Omega_w} \cdot C_c \cdot C_{vc} \left( 1 - \exp \left( - \frac{E_{bvcc}}{k_B T} \right) \right) \quad (7)$$

$$\frac{dC_{ic}}{dt} = b_{ic} C_i - a_{ic} C_{ic} \quad (8)$$

Тут  $G_{dpa}$  дорівнює відношенню дози опромінення (в дра) до часу опромінення для випадку опромінення електронів і нуля для випадку пост-опроміненого відпалу,  $D_v(D_i) = D_{v(i)0} \cdot \exp \left( - \frac{E_{mv(i)}}{k_B T} \right)$  - коефіцієнт дифузії вільної вакансії (міжвузельного атому),  $\Omega_w = \frac{a_0^3}{2}$  - атомний об'єм вольфраму,  $C_{1v(i)}$  - концентрація вільних вакансій (міжвузельних

атомів),  $C_{1v(i)e}$  - термічна рівноважна концентрація вакансій (міжвузельних атомів),  $C_{nv}$  - концентрація VC, які містить  $n$  вакансій,  $C_{ni}$  - концентрація кластерів міжвузлій (SIAC), що містять  $n$  міжвузельних атомів,  $C_{vc}$  та  $C_{ic}$  - концентрація пар: вакансія-вуглець та міжвузельний атом-вуглець,  $C_{vcc}$  та  $C_{vcv}$  - концентрація комплексів: (вакансія-вуглець)-вуглець та (вакансія-вуглець)-вакансія;  $b_{nv(i)}^{v(i)}$  і  $(a_{mv(i)}^{v(i)})$  - коефіцієнти абсорбції і коефіцієнт емісії  $V_1, V_2, V_3, V_4$  (міжвузельного атому) з VC (SIAC), які

розраховуються аналогічно [3] та [4] для припущення щодо 1D та 3D дифузії міжвузельного атому.

**1D модель:**

$$b_{nv}^v = \frac{4p(r_{nv} + r_{kv})D_v C_{1v}}{\Omega} \quad (9)$$

- коефіцієнт абсорбції вакансії кластерами  $V_2, V_3, V_4$  та VC;

$$b_{nv}^i = \frac{2D_i C_{1i} (p(r_{nv} + r_{li}))^2 C_{nv}}{\Omega} \quad (10)$$

- коефіцієнт абсорбції міжвузельних атомів кластерами VC;

$$b_{ni}^v = \frac{2p(r_{ni} + r_{1v})D_v C_{1v}}{\Omega} \quad (11)$$

- коефіцієнт абсорбції вакансії кластерами  $V_2, V_3, V_4$  та SIAC;

$$b_{ni}^i = \frac{2D_i C_{1i} (p(r_{ni} + r_{li}))^2 C_{ni}}{\Omega} \quad (12)$$

- коефіцієнт абсорбції міжвузельних атомів SIAC;

$$b_{ic} = \frac{2(p(r_i + r_c))^2 (D_i + D_c) C_c}{\Omega} \quad (13)$$

Тут  $r_{nv(i)}$  - радіус VC (SIAC) розміром  $n$ ,  $r_c$  - радіус атома вуглецю.

**3D model:**

$$b_{nv(i)}^{v(i)} = \frac{4p(r_{nv} + r_{kv(i)})D_{v(i)} C_{1v(i)}}{\Omega} \quad (14)$$

- коефіцієнт абсорбції вакансії,  $V_2, V_3, V_4$  (SIA) та VC;

$$b_{nv(i)}^{v(i)} = \frac{2p(r_{ni} + r_{kv(i)})D_{v(i)} C_{1v(i)}}{\Omega} \quad (15)$$

- коефіцієнт приєднання вакансії, кластерами  $V_2, V_3, V_4$  (міжвузельного атому) та SIAC;

$$b_{ic} = \frac{4p(r_i + r_c)(D_i + D_c) C_c}{\Omega} \quad (16)$$

$$a_{mv(i)}^{v(i)} = b_{m-1v(i)}^{v(i)} \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (17)$$

- емісія з кластеру.

Система рівнянь (1-17) описує:

- (1) генерацію вакансії та міжвузельного атому;
- (2) рекомбінацію вакансії – міжвузельного атому;
- (3) абсорбцію вакансії (міжвузельного атому) мережею дислокацій;
- (4) абсорбцію вакансії (міжвузельного атому) вуглецем;
- (5) абсорбцію вакансії (міжвузельного атому) VC та SIAC;
- (6) емісію вакансії та міжвузельного атому з VC та SIAC, відповідно;
- (7) абсорбцію (емісію) вакансійного кластеру з двома, трьома та чотирма вакансіями з VC;
- (8) абсорбцію (емісію) вуглецю або вакансії з вакансії-вуглецевого комплексу.

### III. Моделювання методом КД

Оскільки еволюція системи точкових дефектів у пост-опроміненному відпаленому вольфрамі є сукупністю кінетичних процесів з різними характеристичними часами, інтегрування системи рівнянь (1-17) є типовою проблемою розв'язання системи жорстких звичайних диференціальних рівнянь. Жорстке рівняння - це диференціальне рівняння, для якого класичні чисельні методи чисельно нестійкі, якщо тільки розмір кроку не є надзвичайно малим. Комп'ютерний код було взято з пакету підпрограм FORTRAN (LSODE), де використовується розв'язувач Livermore для звичайних диференціальних рівнянь [19] на основі методу зворотного диференціювання [20]. Відповідно до [21], доза опромінення електронів, час опромінювання та температура опромінення приймаються 0,0001 дпа, 43200 секунд та 5 K; температурний крок ізохронного відпалу - 5 K, час відпалу на кожній стадії - 300 секунд при температурі відпалу до 450 K та 600 секунд при температурі відпалу вище 450 K. Початкова концентрації вільних атомів вуглецю у вольфрамі була взята 100 аррм. Для порівняння результатів КД з експериментальними даними [21] було використано співвідношення [21,22]:

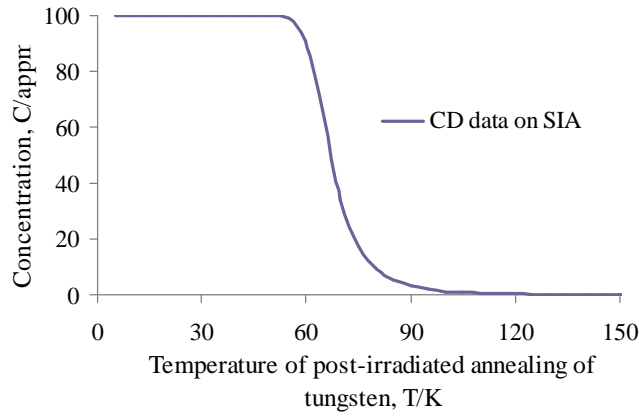
$$100\% \cdot \frac{(r - r_0)/r_0}{\ln T - \ln T_0} = 100\% \cdot \frac{(n - n_0)/n_0}{\ln T - \ln T_0} \quad (18)$$

Тут  $r$  і  $r_0$  - питомий електричний опір для заданої температури  $T$  та залишковий опір відповідно;  $n$  і  $n_0$  - загальна кількість пар Френкеля при температурах  $T$  та  $T_0$ .

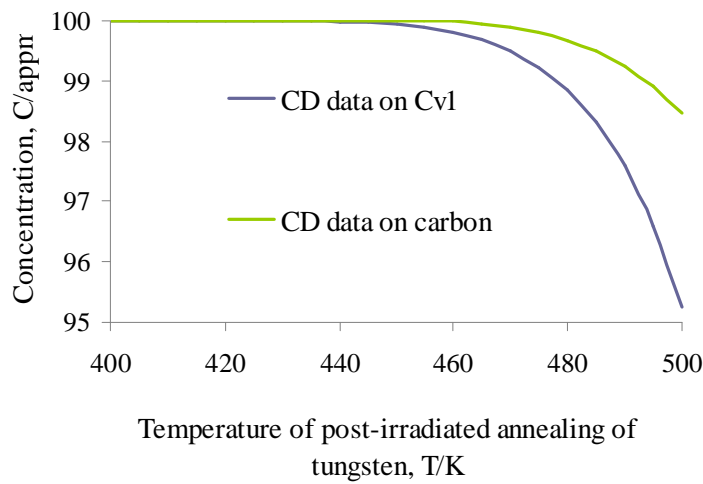
**Модель, яка передбачає 1D міграцію міжвузельного атому.**

Було виявлено, що електронне опромінення 0,0001 дпа протягом 43200 секунд при температурі 5 K призводить до утворення пар Френкеля з концентрацією близько 100 аррм у чистому вольфрамі та вольфрамі, легваному вуглецем. Значення  $E_{mi}$  0,125eV забезпечувало найкращу згоду моделювання КД та експериментальних даних [21]. Розраховані температурні залежності концентрації вільних міжвузель, вільних вакансій, вільних атомів вуглецю, VC, SIAC, комплексів вакансія-вуглець і (вакансія-вуглець)-вакансія у пост-опроміненному відпаленому вольфрамі представлені на рис. (1-4). Концентрація міжвузельних атомів зменшується з 100 аррм до нуля завдяки відпалу в діапазоні температур (55; 105) K (рис.1). Концентрація вільних вакансій ( $C_{v1}$ ) та вільних атомів вуглецю ( $C_c$ ) становить приблизно 100 аррм в діапазоні температур (5; 450) K. Підвищення температури відпалу в діапазоні (450; 500) K призводить до незначного зменшення концентрації  $C_{v1}$  та  $C_c$  (рис. 2). VC та комплекси вакансія-вуглець та (вакансія-вуглець)-вакансія починають формуватися в зазначеному температурному діапазоні (рис. 3).

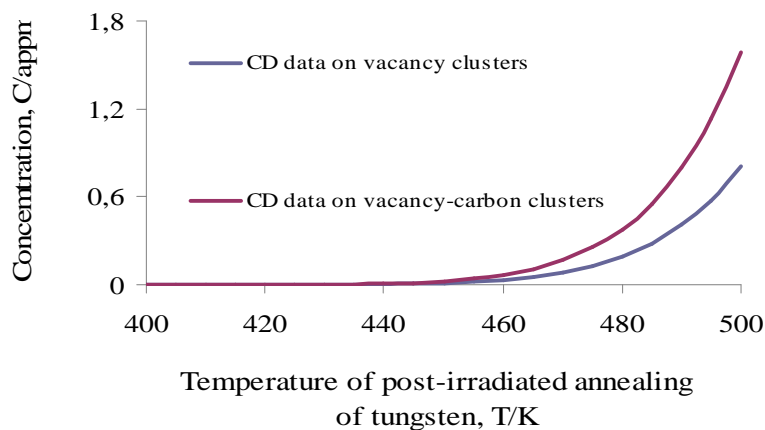




**Рис. 1.** Температурна залежність концентрації вільних міжзельних атомів у пост-опроміненному відпаленому вольфрамі за результатами КД для моделі з 1D дифузією міжзельного атому.



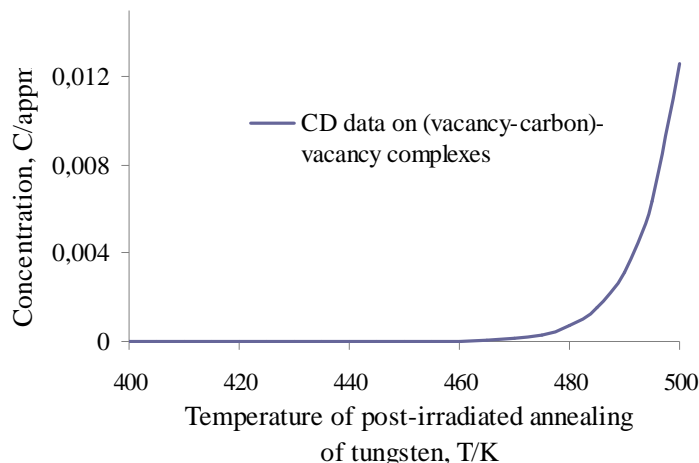
**Рис. 2.** Температурна залежність концентрації вільних вакансій та вільних атомів вуглецю атому у пост-опроміненному відпаленому вольфрамі за результатами КД для моделі з 1D дифузією міжзельного атому.



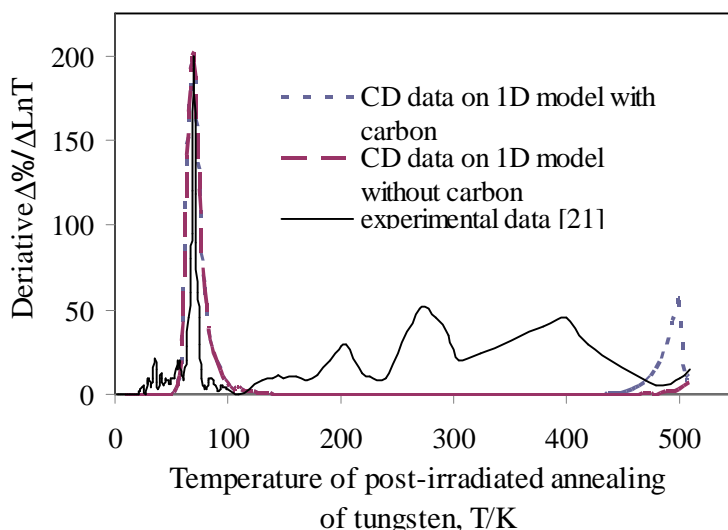
**Рис. 3.** Температурна залежність концентрації VC ( $C_{vc}$ ) та вакансія-вуглець пар ( $C_{vc}$ ) у пост-опроміненному відпаленому вольфрамі за результатами КД для моделі з 1D дифузією міжзельного атому.

Диференціальні криві відновлення ізохронної резистивності як для чистого вольфраму, так і вольфраму, який леговано вуглецьом, представлені на рис.5. Спостерігається повне узгодження розрахункового та експериментального положення та

амплітуди відновлення піку в діапазоні температур від 5 до 100 K (етап I). Певна згода експериментального та розрахункового спектру відновлення опору спостерігається наприкінці II стадії пост-опроміненого відпалу (100; 500) K.



**Рис. 4.** Температурна залежність концентрації (вакансії-вуглецю) - вакансійних комплексів у пост-опроміненні відпаленому вольфрамі за результатами КД для моделі з 1D дифузиею міжвузельного атому.



**Рис. 5.** Диференціальні криві відновлення ізохронної резистивності як для чистого вольфраму, так і вольфраму, який леговано вуглецьом за результатами КД для моделі з 1D дифузиею міжвузельного атому.

**Модель, яка передбачає 3D міграцію міжвузельного атому.**

Як і для моделі 1D дифузії міжвузельного атому, було встановлено, що електронне опромінення з дозою 0,0001 дпа протягом 43200 секунд при температурі 5 K призводить до утворення пар Френкеля з концентрацією близько 100 апра як у чистому вольфрамі, так і в вольфрамі, легованим вуглецем. Значення  $E_{mi}$  0,163eV забезпечило задовільний збіг експериментального [21] та модельного першого піку відновлення. На рис. (6,7) наведені температурні залежності концентрації вільних вакансій, вільних міжвузельних атомів, VC та SIAC, а також вільних атомів вуглецю та пар міжвузельний атом– вуглець у пост-опроміненому вольфрамі, який леговано вуглецем.

Для температурного інтервалу ізохронного відпалення від 4,2 до 100 K (етап I пост-опроміненого відпалу вольфраму[21])

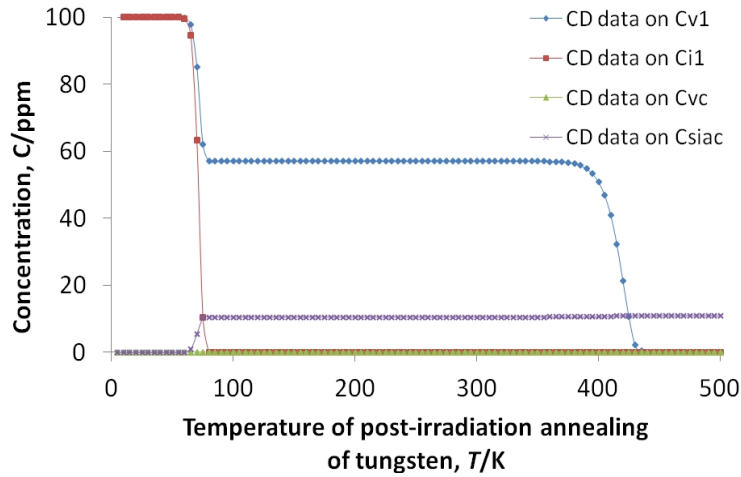
спостерігається:

1) зменшення концентрації вільних вакансій до значення близько 29 апра (57 апра) для вольфраму (вольфраму з вуглецем) та вільних міжвузельних атомів до нуля у вольфрамі (вольфрамі з вуглецем), утворення кластерів SIAC з концентрацією 21 апра (10,6 апра) у вольфрамі (вольфрамі з вуглецем), відсутність VC у вольфрамі (вольфрамі з вуглецем) в інтервалі температур від 55 до 100 K;

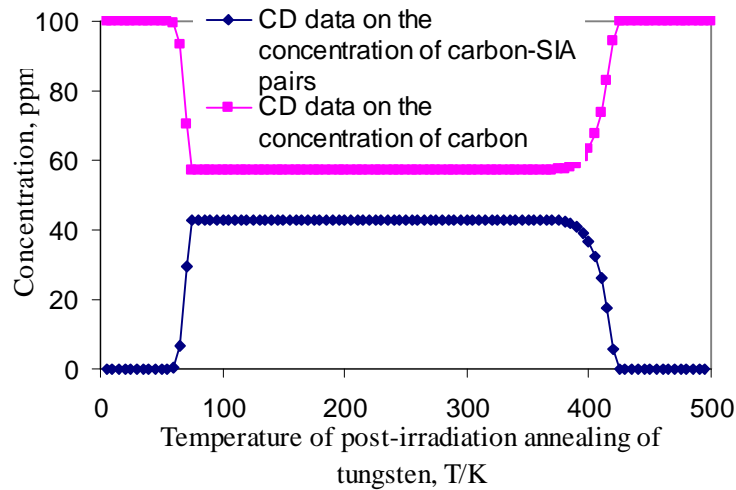
2) утворення комплексів вуглецю з концентрацією близько 43 апра і зменшення вільних атомів вуглецю до значення 57 апра у вольфрамі з вуглецем наприкінці першої стадії;

3) відсутність утворення комплексів вакансія-вуглець, (вакансія-вуглець) - вакансія та (вакансія-вуглець) - вуглець.

Для температурного інтервалу ізохронного відпалу від 100 до 500 K (етап II пост-опроміненневого відпалу вольфраму [21])



**Рис. 6.** Температурна залежність концентрації вільних вакансій ( $C_{v1}$ ), вільних міжвузельних атомів ( $C_{i1}$ ), VC ( $C_{vc}$ ) і кластерів міжвузельних атомів ( $C_{siac}$ ) у пост- опроміненному відпаленому вольфрамі, легованого до 100 аppm відповідно до моделі з 3D дифузією міжвузельних атомів.



**Рис. 7.** Температурна залежність концентрації пари міжвузельний атом-вуглець та вуглецю у пост-опроміненному відпаленому вольфрамі, легованого вуглецем до 100 аppm. відповідно до моделі з 3D дифузією міжвузельного атому.

спостерігається:

1) зменшення концентрації вільних вакансій до нуля, відсутність суттєвих змін концентрації вільних міжвузельних атомів, утворення комплексу (вуглець-вакансія) - вуглець в діапазоні температур від 360 до 500 K;

2) зменшення концентрації пари (міжвузельний атом – атом вуглецю) до нуля, збільшення концентрації атомів вуглецю до 100 аppm у вольфрамі з вуглецем в діапазоні температур від 360 до 500 K;

3) незначна зміна концентрації точкових дефектів у чистому вольфрамі;

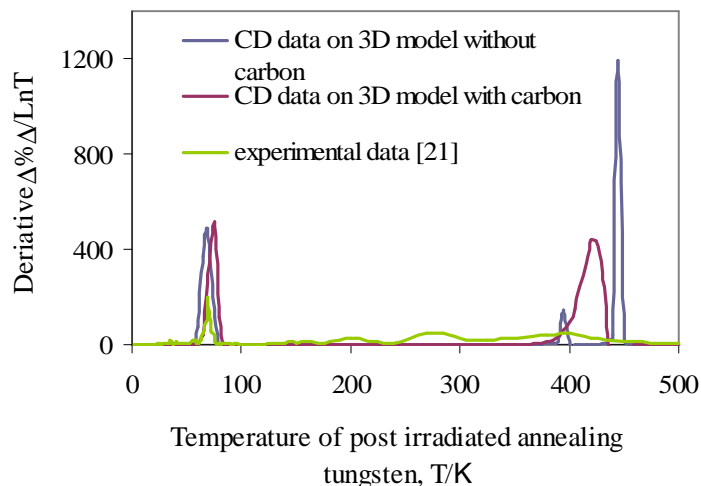
4) незначна концентрація пари вакансія-вуглець та комплексів (вакансія-вуглець) - вакансія і (вакансія-вуглець) –вуглець.

Диференціальні криві відновлення ізохронної резистивності як для чистого вольфраму, так і вольфраму, який леговано вуглецем, представлені на рис.8.

Модель, яка передбачає 3D дифузію міжвузельних атомів, відтворює при симуляціях методом КД, положення піку експериментального відновлення на етапі I близько 70 K для вольфраму та вольфраму, легованого вуглецем, але розрахована амплітуда піку (близько 500) більше, ніж експериментальна (близько 200). Більш того, в експерименті [21] не спостерігаються розрахункові піки відновлення наприкінці II етапу.

#### IV. Обговорення

Положення першого експериментального піка відновлення диференціального ізохронного опіру вольфраму [21] задовільно відтворюється моделюванням методом КД за обома моделями з 1D та 3D дифузією міжвузельного атому. 1D модель дифузії забезпечує повну згоду розрахункової та експериментально вимірюваної амплітуди першого



**Рис. 8.** Температурна задежність похідної даних відновлення опору для пост-опроміненого відпалу вольфраму та вольфраму, легованого вуглецем до 100 артм за результатами КД для моделі з 3D дифузією міжвузельного атому.

піку відновлення. 3D модель дифузії переоцінює амплітуду цього піку у два рази порівняно з експериментальним значенням. Додавання вуглецю до 100 артм не впливає на розрахункове положення та амплітуду першого піку відновлення. Подібний ефект було отримано методом Монте-Карло у [22], де досліджувалася вплив міді на спектр відновлення опромінюваних електронами сплавів Fe-Cu.

Для 1D моделі дифузії міжвузельного атому найкраща згода між результатами КД та експериментальними даними [21] досягається при значенні  $E_{mi} = 0,125$  еВ, яке менше ніж  $E_{mi} = 0,163$  еВ для 3D моделі дифузії, але далеко від  $E_{mi} = 0,013$  еВ, яке отримано у розрахунках [9]. Отже, значення  $E_{mi} = 0,125$  еВ можна вважати ефективним. Причиною розбіжності цього значення та даними [9] може бути використання моделі середнього поля при симуляціях методом КД тоді як 1D-міграція міжвузельних атомів є суттєво просторово корельованим процесом [2].

Симуляція методом КД призводить до сильного піку спектру відновлення в кінці II етапу для моделі з 3D дифузією міжвузельного атому, але цей пік не спостерігається в експерименті [21]. Навпаки, у [21] знайдено декілька невеликих піків відновлення на II етапі. Така залежність не є типовою для відновлення опромінених матеріалів, де на кожній стадії відновлення знаходиться лише один пік (див.,

наприклад, [23]). Симуляція методом КД для моделі, яка передбачає 1D дифузію міжвузельного атому, призводить до деякого збігу експерименту [21] і розрахованого спектру відновлення наприкінці другого етапу. Можна погодитися з вказівкою [21] про необхідність додаткового, більш ретельного вимірювання опору на II етапу відновлення. Також доцільним, з нашої точки зору, будуть додаткові дослідження II етапу відновлення методом спектроскопії аннігіляції позитронів.

## Висновок

Порівняння результатів симуляції методом КД для моделей з 1D дифузією та 3D дифузією міжвузельного атому з експериментальними даними про ізохронний відпал вольфраму, який опромінено електронами [21], підтверджує результати моделювання методом функціональної теорії щільності [7], експериментального дослідження методом просвічуючої мікроскопії [2] та методом Монте-Карло [2,3] щодо 1D дифузії міжвузельних атомів у вольфрамі.

**Кондря М. С.** - аспірант кафедри фізики;  
**Гохман О.Р.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики, завідувач кафедри фізики.

- [1] [1] C. C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J.L. Bocquet and A. Barbu, Nature Materials (4), 68 (2005).
- [2] T. Amino, K. Arakawa & H. Mori, , Scientific Reports | 6:26099 | DOI: 10.1038/srep26099 (2016).
- [3] N. Castin, A. Bakaev, G. Bonny, A. E. Sand, L. Malerba, D. Terentyev, Journal of nuclear materials (1), 15 (2018).
- [4] A. Gokhman, S. Pecko and V. Slugeň, Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology (170), 745 (2015).
- [5] J. Fikar and R. Schaublin. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B (267), 32.18 (2009).
- [6] G. E. Dieter. Mechanical Metallurgy. McGraw-Hill Book Company, London, symmetric edition (1988).
- [7] Y. G. Li, W. H. Zhou, R. H. Ning, L. F. Huang, Z. Zeng1, X. Ju, Commun. Comput. Phys. (11), 1547 (2012).
- [8] A. Satta, F. Willaime, and Stefano de Gironcoli, Phys. Rev. (B 57), 11184 (1998).
- [9] P. M. Derlet, D. Nguyen-Manh, and S. L. Dudarev, Phys. Rev. (B 76), 054107 (2007).

- [10] Withop, Arthur, PhD Thesis, The diffusion of carbon into tungsten, The University of Arizona, (1966).
- [11] L.N. Aleksandrov, Zavodskaya Laboratorly (25), 925 (1960).
- [12] Becker, J. A., E. I. Becker, and Re. G. Brandes, J. Appl. Phys. (32), 411 (1961).
- [13] C. P. Bushmer, P. H., Journal of Material Science (6), 981 (1971).
- [14] Yue-Lin Liu, Hong-Bo Zhou, Shuo Jin, Ying Zhang and Guang-Hong Lu, J. Phys.: Condens. Matter (22), 445504 (2010).
- [15] W.R. Tyson, W.A. Miller, Surface Science (62), 267 (1977).
- [16] C.S. Becquart, C. Domain, U. Sarkar, and et al., J. Nucl. Mater., (403), 75 (2010).
- [17] D. Nguyen-Manh, Advanced Materials Research (59), 253 (2009).
- [18] Xiang-Shan Kong, Xuebang Wua, Yu-Wei You, C.S. Liu, Q.F. Fang, Jun-Ling Chen, G.-N. Luo, Acta Materialia (66), 172 (2014).
- [19] LSODA is part of the ODEPACK provided by Alan C. Hindmarsh 1984 on the CASC server of the Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551, USA.
- [20] Gear,,: Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [21] H.H. Neely, D.W. Keeper and A. Sosin, Phys. stat. sol. (28), 675 (1968)

M. Kondria, A. Gokhman

## **Isochronal Annealing of Electron-Irradiated Tungsten Modelled by CD Method: 1D and 3D Model of SIA Diffusivity**

*Department of Physics, South Ukrainian National Pedagogical University, Odesa-65020, Ukraine,  
[marianna.kondrea@gmail.com](mailto:marianna.kondrea@gmail.com), [alexander.gokhman@gmail.com](mailto:alexander.gokhman@gmail.com)*

The evolution of the microstructure of tungsten under electron irradiation and post-irradiation annealing has been modelled using a multiscale approach based on Cluster Dynamics simulations. In these simulations, both self-interstitials atoms (SIA) and vacancies, carbon atoms isolated or in clusters, are considered. Isochronal annealing has been simulated in carbon free tungsten and tungsten with carbon, focusing on the recovery stages I and II. The carbon atom, single SIA, single vacancy and vacancy clusters with sizes up to four are treated as the mobile pieces. Their diffusivities as well as the energy formation and binding energies are based on the experimental data and ab initio predictions and some of these parameters have been slightly adjusted, without modifying the interaction character, on isochronal annealing experimental data. The both models with assumption on 1D as well as 3D dimensionality of diffusivity of SIA are treated. The advantage of the model with 1D diffusivity of SIA is found.

**Keywords:** cluster dynamics, electron irradiation, isochronal annealing, dimensional of SIA diffusivity.

Ю.В. Павловський<sup>1</sup>, Г. Лука<sup>2</sup>, І.П. Островський<sup>3</sup>, Н.Т. Павловська<sup>4</sup>

## Структура та магнітні властивості голкоподібних кристалів $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

<sup>1</sup>Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. І. Франка, 24,  
82100, Дрогобич, Україна, [yu\\_pavlovskyy@ukr.net](mailto:yu_pavlovskyy@ukr.net)

<sup>2</sup>Інститут фізики польської академії наук, 02-668 Варшава, Польща

<sup>3</sup>НУ «Львівська політехніка», вул. С. Бандури, 12, 79013, Львів, Україна

<sup>4</sup>Дрогобицька загальноосвітня школа І-ІІІ ступенів №4, вул. Стрийська, 28, 82100, Дрогобич, Україна

Методом хімічних транспортних реакцій у закритій галоїдній системі Si-Au-Pt-B-Br вирошено ниткоподібні кристали  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  складу  $x = 0,01 - 0,08$  поперечними розмірами 0,1 - 100 мкм. Досліджено структурні та магнітні властивості одержаних кристалів. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що на поверхні голкоподібних кристалів, поперечними розмірами 50 – 80 мкм, присутня пориста оболонка товщиною 50 – 60 нм. З аналізу енергетичний спектрів рентгенівського випромінювання встановлено, що поверхнева оболонка містить значну концентрацією атомів кисню та вуглецю. У свою чергу, на внутрішніх шарах зразків піків кисню та вуглецю не виявлено. Встановлено, що стравлювання поверхневого шару кристалів приводить до покращення їх структурних та магнітних властивостей.

**Ключові слова:** кремній-германій, голкоподібні кристали, електронна мікроскопія, рентгенівський спектр, магнітна сприйнятливість.

*Стаття постуила до редакції 29.12.2017; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Вступ

Завдяки своїй унікальній формі, розмірам, високій пружності та механічній міцності, що пояснюється структурною досконалістю, ниткоподібні кристали (НК) усе ширше застосовуються у різних галузях практичної діяльності людини (авіаційна, ракетно-космічна, медична, транспорт, телекомунікації тощо). Із НК виготовляють високочутливі датчики малих концентрацій різних газів і рідин [1-3], температур [4, 5], тензодатчики для вимірювання механічних характеристик, сенсори різноманітних фізичних величин, надміцні композиційні матеріали, мініатюрні підвіски у приладах, мікророзонди [6-11]. Однією з перспектив застосування НК є їх використання у хімічних і біологічних сенсорах [12-14]. Це чудові об'єкти фізичних досліджень, оскільки дають змогу в широких межах змінювати досконалість структури і, отже, моделювати різні умови для перевірки правильності теоретичних розрахунків для уточнення наявних моделей, уявлень

і отримання нових даних про фізичну природу різноманітних процесів, які протікають у твердому тілі.

Сьогодні найбільша увага приділяється вивченню НК Si, Ge та твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , що зумовлено простотою технологічного процесу їх вирощування, низькою вартістю вихідної сировини, широким спектром практичного застосування та можливістю роботи в широкому діапазоні температур. У працях [15-17] авторами виявлено особливості структурних, магнітних та мікромеханічних властивостей ниткоподібних кристалів та не до кінця з'ясовано їх фізичну природу. Тому, метою даної роботи було, на основі вивчення результатів скануючої електронної мікроскопії та енергетичного спектру рентгенівського випромінювання, з'ясувати особливості структури НК  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  та її вплив на їх магнітні властивості.

### I. Експериментальні результати та їх обговорення

Ниткоподібні кристали Si-Ge вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій у закритій



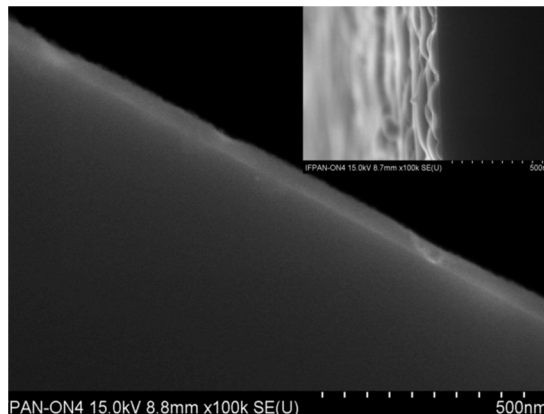
**Рис.1.** Установка для проведення структурних досліджень



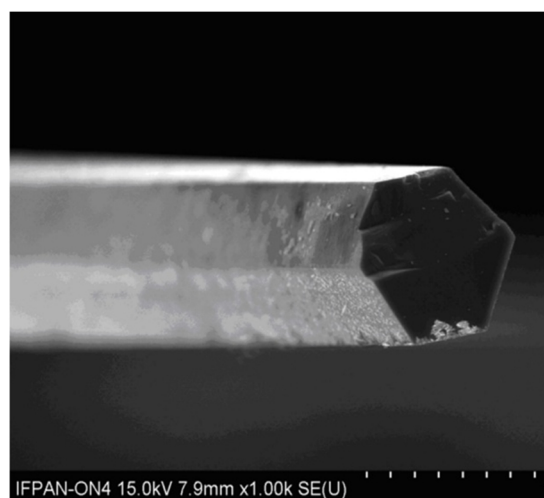
**Рис. 2.** Загальний вигляд пучка НК  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ .

бромідній системі з використанням домішок-ініціаторів росту (Pt, Au) та легуючої домішки (B) [15]. Вміст германію в твердому розчині Si-Ge контролювався методом мікрозондового аналізу і становив  $x = 0,03$ . Як відомо, при переході від голкоподібних кристалів до кристалів субмікронного діаметру відбувається зміна механізму росту, так квазіциліндричні ниткоподібні кристали субмікронного діаметра утворюються за механізмом пара-рідина-кристал (ПРК), тоді як голкоподібні НК більших діаметрів за механізмом пара-кристал (ПК) [18]. При цьому змінюється морфологія і структура кристалів. Так, субмікронні НК – це своєрідні “гетероструктури”, які складаються з монокристалічного ядра і нанопористої оболонки [19]. Голкоподібні НК ( $3 < d < 80$  мкм) – монокристали з добре вираженою огранкою [19].

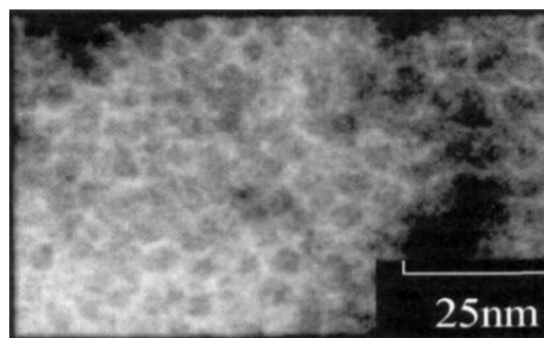
Структурні дослідження НК SiGe проводилися в Інституті фізики Польської академії наук (м. Варшава) на скануючому електронному мікроскопі з польовою емісією (типу Шоттки) фірми JEOL JSM-7600F, вбудованому в рентгенівський спектрометр INCA 250 фірми OXFORD. Загальний вигляд установки представлено на рис. 1. Параметри мікроскопа: прискорююча напруга:  $0,1 \text{ кВ} \div 30 \text{ кВ}$ ; роздільна здатність  $1,0 \text{ нм}$  (при  $15 \text{ кВ}$ ),  $1,5 \text{ нм}$  (при  $1 \text{ кВ}$ ); діапазон збільшення:  $25x \div 1000000x$ .



**Рис. 3.** СЕМ фотографія голкоподібних НК товщиною  $\sim 60$  мкм.



**Рис. 4.** Вигляд НК  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$  діаметром  $60$  мкм.



**Рис. 5.** Структура пористої оболонки НК  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ .

Експериментальні результати показали, що поверхня кристалів діаметрами  $3 - 40$  мкм є дзеркальною і не має значних дефектів (рис. 2). За результатами досліджень цих кристалів методом оже-спектроскопії з поступовим анодним травленням поверхні виявлено, що Вг знаходиться лише на поверхні НК. Його поверхнева концентрація  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

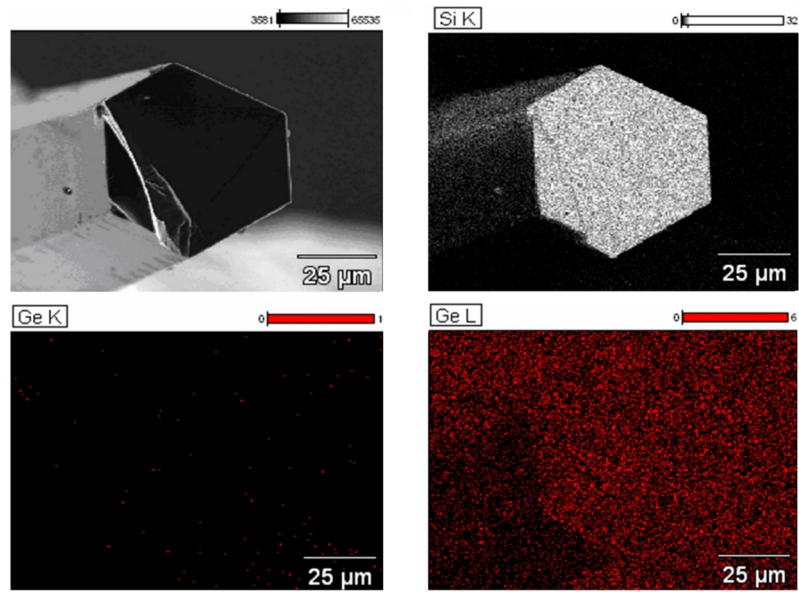


Рис. 6. Результати скануючої електронної мікроскопії внутрішнього шару ниткоподібних кристалів  $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ .

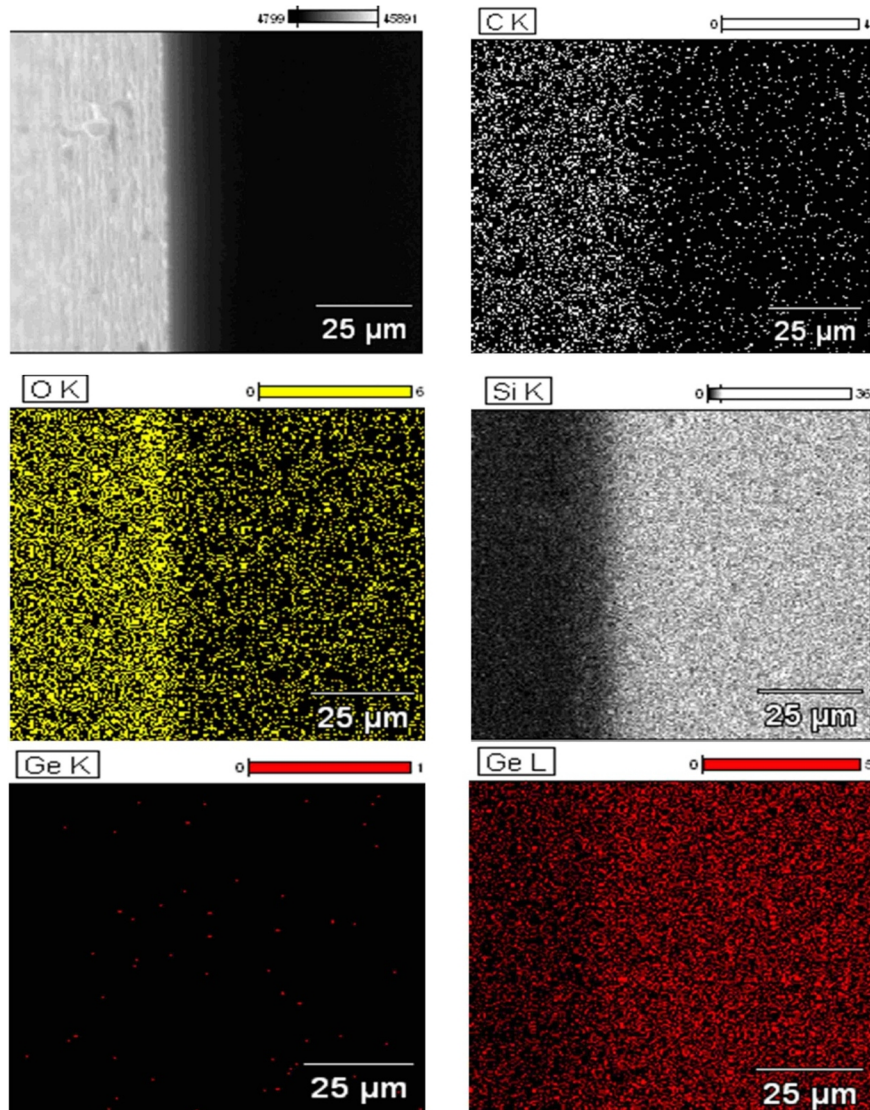


Рис. 7. Результати скануючої електронної мікроскопії поверхневого шару ниткоподібних кристалів  $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ .



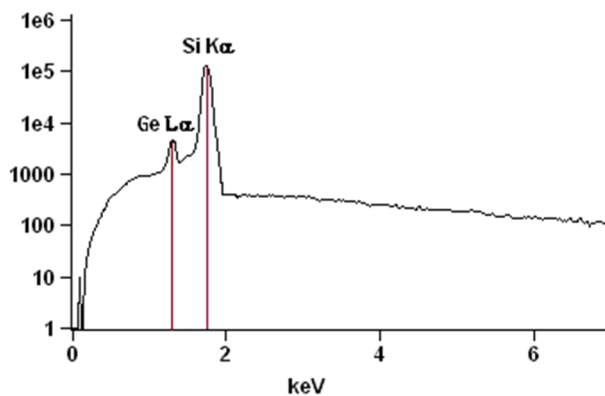


Рис. 8. Енергетичний спектр рентгенівського випромінювання в об'ємній області НК  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Таблиця 1

Елементний склад в об'ємі НК  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Si K	97.1	+/- 0.3	96.8	+/- 0.3
Ge L	2.9	+/- 0.1	3.2	+/- 0.1
Total	100.0		100.0	

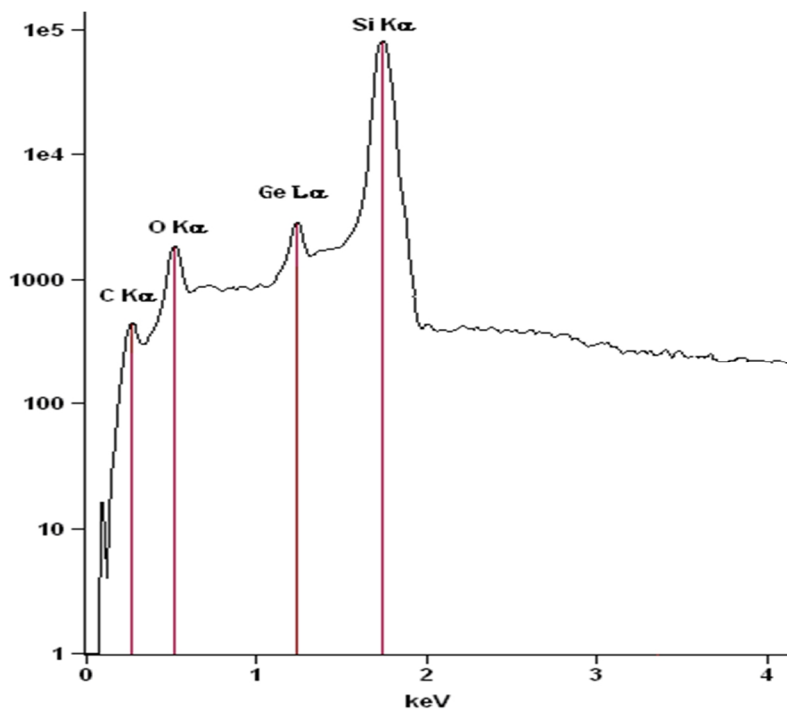


Рис. 9. Енергетичний спектр рентгенівського випромінювання на поверхні НК  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$ .

Таблиця 2

Елементний склад на поверхні НК  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$

Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
C K	1.5	+/- 0.1	2.2	+/- 0.1
O K	3.9	+/- 0.1	6.2	+/- 0.2
Si K	91.8	+/- 0.3	88.7	+/- 0.3
Si L	---	---	---	---
Ge L	2.8	+/- 0.3	2.9	+/- 0.1
Total	100.0		100.0	

При збільшенні поперечних розмірів кристалів поверхня на вигляд стає матовою і спостерігаються сходинки росту.

На рис. 3 представлено мікрофотографію, одержану на скануючому електронному мікроскопі, поверхні голкоподібних НК з поперечним розміром ~ 60 мкм, які мають добре виражену гексагональну огранку рис. 4 [19].

Привертає увагу відмінність структури поверхневого шару, товщиною ~ 50 – 60 нм, від об'ємної частини зразка. Її структура подібна до кристалічної структури пористого кремнію (рис. 5). Як видно з рис. 5, пори мають розміри порядку 5 – 10 нм. Таким чином, як і у випадку субмікронні НК, голкоподібні кристали поперечними розмірами більше 50 мкм містять на поверхні нанопористу оболонку.

На рис. 6 та рис. 7 представлено результати дослідження цих кристалів на вміст домішок методом скануючої електронної мікроскопії відповідно на внутрішніх і поверхневих шарах.

Результати дослідження енергетичних спектрів рентгенівського випромінювання та визначення елементного складу на внутрішніх та поверхневих шарах представлено відповідно на рис. 8 і табл. 1 та рис. 9 і табл. 2. Як видно з одержаних результатів, вміст германію становить ~ 3%, що і передбачалося при розрахунку завантаження ростової камери відповідними елементами.

З енергетичного спектру одержаного на поверхні НК  $Si_{0,97}Ge_{0,03}$  з поперечними розмірами ~ 60 мкм (рис. 9) та з результатів визначення елементного складу (табл. 2) видно, що виявлена пориста оболонка містить значну концентрацію атомів кисню та вуглецю. Очевидно, що саме вміст цих компонентів визначає особливості фізичних властивостей ниткоподібних кристалів поперечними розмірами більше 50 мкм [17].

Слід зауважити, що після стравлювання 60 нм поверхневого шару в поліруючому травнику піків кисню та вуглецю не спостерігається. Відповідно слід очікувати покращення фізичних властивостей зразків.

З'ясуємо це дослідивши залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля цих кристалів.

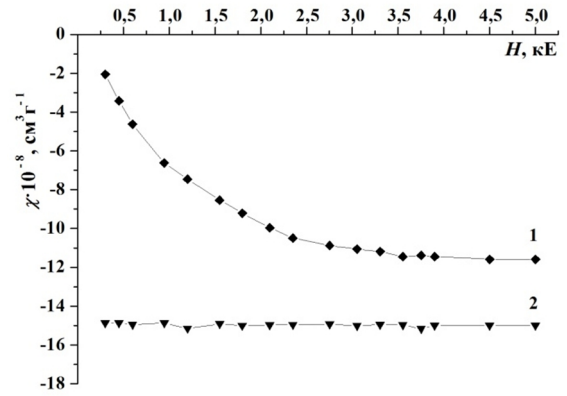


Рис. 10. Залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля НК  $Si_{0,97}Ge_{0,03}$  товщиною ~ 60 мкм: крива 1 – вирощених НК; крива 2 – після стравлювання поверхневого шару.

Вимірювання магнітного коефіцієнта проводилося методом Фарадея на модернізованій установці [20] у магнітних полях (0,3 - 5,0) кЕ при температурі  $T_{вим.} = 300$  К. Точність стабілізації температури досягає 1 К у діапазоні 70 - 300 К, а точність керування магнітним полем 1 Е у діапазоні 0,2 - 5 кЕ. При вимірюванні магнітного коефіцієнта похибка в полі 4 - 5 кЕ становить ~ 0,7 %, а в полі 0,2 кЕ – ~ 3 %. Одержані експериментальні результати представлено на рис. 10.

Як видно з рисунка, наявність поверхневого шару зі значною концентрацією атомів кисню та вуглецю приводить до появи парамагнітної складової магнітної сприйнятливості та її нелінійної залежності від напруженості магнітного поля (рис. 10, крива 1). Очевидно, що такі результати пов'язані з тим, що атоми кисню та вуглецю є основними компонентами загальновідомих парамагнітних комплексів [21]. Наявність нелінійної залежності свідчить про те, що частина парамагнітних центрів утворює магнітні нанокластери, які мають суперпарамагнітну природу. Такі кластери описуються в рамках моделі ланжевенівського парамагнетизму атомів. Відмінністю є те, що магнітні моменти таких кластерів у  $10^3 - 10^5$  разів більші від магнітних моментів окремих атомів. Тому, загальний вигляд формули, що описує таку залежність є наступним [17]:

$$c(H) = N_K N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot \left( \frac{N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \left( 1 - \operatorname{cth}^2 \left( \frac{N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \cdot H \right) \right) + \frac{kT}{N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot H^2} \right) + c_{nap} + c_{zp},$$

де  $N_K$  – концентрація магнітовпорядкованих кластерів;  $N_0$  – кількість парамагнітних центрів в одному магнітному кластері;  $N_0 M_B g \sqrt{s(s+1)}$  – магнітний момент кластера;  $M_B$  – магнетон Бора;  $g$

–  $g$ -фактор;  $s$  – спин парамагнітного центра, з яких складається кластер (приймаємо  $s = 1/2$ );  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура;  $c_{nap}$  – парамагнітна складова;  $c_{zp}$  – сприйнятливості ґратки.

Після проведення стравлювання поверхневого шару зразка у поліруючому травнику нелінійність зникає, а значення магнітної сприйнятливості збігається зі значеннями магнітної сприйнятливості структурно досконалих зразків  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$  (рис. 10, крива 2) [22, 23].

## Висновки

Методом скануючої електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу проведено структурні дослідження ниткоподібних кристалів  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$  товщиною  $\sim 60$  мкм. Показано, що ці кристали мають чітку гексагональну огранку.

Встановлено, що мікроструктура поверхневих шарів ниткоподібних кристалів поперечними розмірами 50 - 80 мкм відрізняється від об'ємних і містить значну концентрацію атомів кисню та вуглецю.

Встановлено, що наявність поверхневої оболонки

на кристалах поперечними розмірами 50 - 80 мкм приводить до суттєвої зміни їх магнітних властивостей.

Показано, що після стравлювання поверхневого шару товщиною 60 нм структурні та магнітні властивості ниткоподібних кристалів  $\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}$  покращуються, що робить їх перспективними для практичного використання.

**Павловський Ю.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри технологічної та професійної освіти;

**Лука Г.** - доктор наук, провідний науковий співробітник;

**Островський І.П.** - професор, доктор технічних наук, професор кафедри напівпровідникової електроніки;

**Павловська Н.Т.** --- кандидат фізико-математичних наук, вчитель фізики.

- [1] С.В. Сажнев, М.А. Фомичев, В.Н. Тимофеев, *Нано- и микросистемная техника* (1), 39, (2008).
- [2] F. Zhang, Y. Ding, Y. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, *ACS Nano* 6(10), 9229, (2012).
- [3] X.T. Zhou, J.Q. Hu, C.P. Li, D.D. Ma, C.S. Lee, S.T. Lee, *Chemical Physics Letters* 369, 220 (2003).
- [4] I. Maryamova, A. Druzhinin, E. Lavitska, I. Gortynska, Y. Yatzuk, *Sensors and Actuators A85*(1-3), 153, (2000).
- [5] А.А. Дружинин, И.П. Островский, С.М. Матвиенко, Ю.Р. Когут, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* (1), 26, (2005).
- [6] R. Baitsar, V. Voronin, E. Krasnogenov, N. Bogdanova, *Sensors and Actuators A30*, 175, (1992).
- [7] V. Voronin, I. Maryamova, Y. Zaganyach, E. Karetnikova, A. Kutrakov, *Sensors and Actuators A30*, 27, (1992).
- [8] А.А. Дружинин, И.И. Марьямова, Е.Н. Лавитская, А.П. Кутраков, *Датчики и системы* (6), 2, (2001).
- [9] А.О. Дружинин, І.Й. Мар'ямова, О.П. Кутраков, Н.С. Лях-Кагуй, *Фізика і хімія твердого тіла* 12(4), 1078, (2011).
- [10] Ya. Yang, Yu. Zhou, J.M. Wu, *ACS Nano* 6(9), 8456, (2012).
- [11] A. Druzhinin, I. Ostrovskii, N. Liakh-Kaguy, *Journal of Thermoelectricity* (4), 82, (2009).
- [12] V. Krivitsky, L. Hsiung, A. Lichtenstein, B. Brudnik, R. Kantaev, R. Elnathan, A. Pevzner, A. Khatchourints, F. Patolsky, *Nano Lett.* 12(9), 4748, (2012).
- [13] F. Patolsky, G. Zheng C. M. Lieber, *Nanomedicine* 1(1), 51, (2006).
- [14] Y. Zhou, Y. Liu, J. Cheng Y. Lo, *Nano Lett.* 12(11), 5929, (2012).
- [15] V.A. Voronin, I.L. Maryamova, A.S. Ostrovskaya, *Cryst. Prop. and Prepar.* 36-39, 340, (1991).
- [16] П.Г. Литовченко, Н.Т. Павловська, Ю.В. Павловський, І.П. Островський, *Актуальні проблеми фізики, математики та інформатики. Щорічний науковий журнал* (6), 2, (2014).
- [17] V.M. Tsmots, P.G. Litovchenko, N.T. Pavlovskaya, Yu.V. Pavlovskyy, I.P. Ostrovskyy, *Semiconductors* 44(5), 623, (2010).
- [18] Е.И. Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (Наука, Москва, 1977).
- [19] А.И. Klimovskaya, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii, *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 5923, (2001).
- [20] Пат. 77284 Україна, МПКG01R 33/16. Пристрій для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів / В.М. Цмоць, І.С. Паньків, Л.І. Паньків, Ю.В. Павловський, В.В. Петренко, Т.С. Кавецький, Д.В. Лабовка, М.М. Лучкевич, Р.В. Охримович, В.П. Салань, М.В. Цюпер. – 20041008650; заявл. 25.10.2004; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
- [21] Г.П. Гайдар, *Электронная обработка материалов* 48(1), 93, (2012).
- [22] В. Цмоць, П. Литовченко, Ю. Павловський, І. Островський, О. Литовченко, М. Лучкевич, І. Паньків, В. Салань, *Український фізичний журнал* 53(1), 36, (2008).
- [23] A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, P. Litovchenko, N. Pavlovskaya, Yu. Pavlovskyy, Yu. Ugrin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393(1), 310, (2015).

Yu.V. Pavlovskyy<sup>1</sup>, G. Luka<sup>2</sup>, I.P. Ostrovskyy<sup>3</sup>, N.T. Pavlovska<sup>4</sup>

## Structure and Magnetic Properties of Si<sub>0,97</sub>Ge<sub>0,03</sub> Whiskers

<sup>1</sup>Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University, 24, Franko Str., 82100 Drohobych, Ukraine, [yu\\_pavlovskyy@ukr.net](mailto:yu_pavlovskyy@ukr.net)

<sup>2</sup>Institute of Physics, Polish Acad. of Sciences, al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

<sup>3</sup>Lviv Polytechnic National University, S. Bandera Str., 12, 79013, Lviv, Ukraine

<sup>4</sup>Drohobych Comprehensive School I-III degrees №4, Stryiska Str., 28, 82100, Drohobych, Ukraine

By the method of chemical transport reactions in the closed halogen system Si-Au-Pt-B-Br, whiskers Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> x = 0.01-0.08 of transverse dimensions 0.1-100 μm were grown. Structural and magnetic properties of the obtained crystals are investigated. The method of scanning electron microscopy showed that on the surface of needle-like crystals, with transverse dimensions of 50-80 microns, a porous shell with a thickness of 50-60 nm is present. From the analysis of the energy spectra of X-rays, it was found that the surface shell contains significant concentration atoms of oxygen and of carbon. In turn, oxygen and carbon peaks were not detected on the inner layers of samples. It has been established that the chemical etching of the surface layer of crystals leads to the improvement of their structural and magnetic properties.

**Key words:** whiskers of silicon-germanium, electron microscopy, X-ray spectrum, magnetic susceptibility.

Л.П. Ромака<sup>1</sup>, Ю.В. Стадник<sup>1</sup>, В.А.Ромака<sup>2,3</sup>, А.М. Горинь<sup>1</sup>, В.Я. Крайовський<sup>3</sup>  
**Дослідження електрокінетичних та магнітних властивостей  
напівпровідникового твердого розчину  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$**

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

<sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

<sup>3</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Досліджено особливості кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик напівпровідникового твердого розчину  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  у діапазонах:  $T = 80 - 400$  К,  $x = 0 - 0,10$ . Показано, що уведення атомів Rh ( $4d^85s^1$ ) у структуру сполуки  $ZrNiSn$  шляхом заміщення атомів Ni ( $3d^84s^2$ ) генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, а основними носіями струму  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  за низьких температур стають дірки. На основі аналізу швидкості руху рівня Фермі  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  у напрямі валентної зони та зміни знаку коефіцієнта термо-ерс з додатного на від’ємний за високих температур висунуто припущення про одночасне з акцепторами генерування структурних дефектів донорної природи (донорно-акцепторні пари), які породжують глибоку донорну зону  $\varepsilon_D^2$ .

**Ключові слова:** електропровідність, коефіцієнт термо-ерс, рівень Фермі.

Стаття постуила до редакції 30.12.2017; прийнята до друку 05.03.2018.

## Вступ

Запропонована робота продовжує програму досліджень механізмів електропровідності інтерметалічних напівпровідників  $n$ - $ZrNiSn$ ,  $n$ - $HfNiSn$  та  $n$ - $TiNiSn$  як за різних способів легування, так і типів уведеної домішки [1]. Важливість таких досліджень пояснюється тим, що термоелектричні матеріали на основі згаданих напівпровідників володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну та стабільними характеристиками у широкому температурному діапазоні ( $T = 1,7 - 1000$  К), а оптимізація їхніх характеристик здійснюється відповідним легуванням [2].

Попередні дослідження [3] встановили причину електронного типу провідності  $n$ - $ZrNiSn$ . Виявилось, що кристалічна структура сполуки  $ZrNiSn$  є неупорядкованою, суть якої полягає у частковому, до  $\sim 1\%$  ( $y \approx 0,01$ ), зайнятті атомами Ni ( $3d^84s^2$ ) позиції (4a) атомів Zr ( $4d^25s^2$ ), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи (у Ni більше число  $d$ -електронів, ніж у Zr), а в забороненій зоні з’являється донорна зона  $\varepsilon_D^1$ . При цьому формула сполуки набирає виду  $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ .

Дослідження напівпровідникових твердих

розчинів заміщення  $ZrNi_{1-x}M_xSn$ , де  $M = Cr, Mn, Fe, Co$ , виявили появу електронів невідомого походження, що проявлялося зміною знаку коефіцієнта термо-ерс з додатного на від’ємний за незначних концентрацій атомів заміщення [1] і вказувало на появу вільних електронів невідомого походження. Враховуючи, що кількість  $3d$ -електронів Ni більша, ніж Cr, Mn, Fe та Co, очікуваним було генерування лише структурних дефектів акцепторної природи. Очевидно, поява електронів у  $ZrNi_{1-x}M_xSn$  пов’язана із наявністю ще одного, невідомого механізму генерування донорів як результат структурних змін, не ідентифікованих рентгенівськими методами.

При дослідженні  $p$ - $HfNi_{1-x}Rh_xSn$  показано [4], що з ростом температури за певних концентрацій акцепторів виникає стан, коли практично усі генеровані дефекти акцепторної природи іонізуються (захоплюють вільні електрони), а напівпровідник стає сильно легованим та сильно компенсованим СЛСКН [1, 5]. І це при тому, що число уведених акцепторів на порядок переважало число дефектів донорної природи у  $n$ - $ZrNiSn$ .

У даному контексті виникає запитання, а якою є природа структурних дефектів донорної природи у твердих розчинах  $ZrNi_{1-x}M_xSn$  та  $HfNi_{1-x}Rh_xSn$ ,

отриманих шляхом заміщення атомів Ni, коли у кристалі мали би генеруватися лише структурні дефекти акцепторної природи (Rh ( $4d^8 5s^1$ ) містить менше  $s$ -електронів, ніж Ni)? У запропонованій статті, яка є першою частиною досліджень, наведено результати експериментальних вимірювань температурних та концентраційних залежностей кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ . Відповідь на поставлене питання можна отримати лише після вивчення особливостей кристалічної та електронної структур  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ , чому буде присвячена наступна робота.

## I. Методики дослідження

Досліджувалися кінетичні, енергетичні та магнітні характеристики твердого розчину  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ . Зразки синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год. за температури 1073 К. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали методом рентгенівського фазового аналізу (дифрактометр DRON-4.0,  $FeK\alpha$ -випромінювання) та мікрозондовим аналізатором (електронний мікроскоп РЕММА 102-02). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ), коефіцієнта термо-ерс ( $\alpha$ ) відносно міді та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) (метод Фарадея) зразків  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  у діапазонах температур  $T = 80 - 400$  К та концентрацій  $N_A^{Rh} \approx 3.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,005$ ) –  $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0,10$ ).

## II. Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  індексуються у структурному типі MgAgAs [6] і не містять слідів інших фаз. Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність складу шихти, вказуючи на заміщення атомів Ni на Rh.

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  наведені на рис. 1, 2. Залежності  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  (рис. 1) є типовими для сильно легованих та сильно компенсованих напівпровідників [5], а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду. Такими механізмами є активація носіїв струму з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у зони неперервних енергій (високі температури) (окрім  $x = 0,10$ ) та стрибкова провідність (окрім  $x \geq 0,03$ ) по енергетичних станах, близьких до  $\varepsilon_F$  (низькі температури). Залежності  $\ln\rho(1/T)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  описує відоме співвідношення [5]:

$$r^{-1}(T) = r_1^{-1} \exp\left(-\frac{e_1^r}{k_B T}\right) + r_3^{-1} \left(-\frac{e_3^r}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший член за високих температур описує активацію носіїв струму  $\varepsilon_1^r$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівні протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність  $\varepsilon_3^r$ .

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  описуються залежністю [7]:

$$a = \frac{k_B}{e} \left( \frac{e_i^a}{k_B T} - g + 1 \right), \quad (2)$$

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від механізмів розсіювання. З високотемпературних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  обчислено значення енергії активації  $\varepsilon_1^a$ , які пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій, а з низькотемпературних – значення енергій активації  $\varepsilon_3^a$ , які пропорційні амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [1,5].

З високотемпературної ділянки залежності  $\ln\rho(1/T)$  нелегованого напівпровідника  $n$ - $ZrNiSn$  (рис. 1) обчислено значення енергії активації електронів з донорної зони  $\varepsilon_D^1$  на рівень протікання зони провідності  $\varepsilon_1^p = 97,6$  меВ. Про те, що має місце саме активація електронів у зону провідності свідчать від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс  $n$ - $ZrNiSn$  за усіх температур. Оскільки рівень Фермі  $\varepsilon_F$  фіксований на донорній зоні  $\varepsilon_D^1$ , то обчислене значення енергії активації електронів  $\varepsilon_1^p$  відображає глибину залягання рівня Фермі  $\varepsilon_F$  відносно краю зони провідності. Отриманий результат співпадає з раніше отриманим [1, 3].

Наявність низькотемпературної активації на залежності  $\ln\rho(1/T)$   $n$ - $ZrNiSn$  вказує на існування стрибкової провідності по енергетичних станах донорної зони  $\varepsilon_D^1$  з енергією активації  $\varepsilon_3^p = 11,9$  меВ. У свою чергу, з високо- та низькотемпературних ділянок залежності  $\alpha(1/T)$  обчислені значення енергій активації  $\varepsilon_1^a = 83,8$  меВ та  $\varepsilon_3^a = 11,5$  меВ, відповідно. Оскільки значення енергії активації  $\varepsilon_1^a$  відображає амплітуду модуляції зон неперервних енергій [1,5], то близькість значень  $\varepsilon_1^a$  та  $\varepsilon_1^p$  є ознакою сильної компенсації напівпровідника.

Уведення домішкових атомів Rh у структуру сполуки  $ZrNiSn$  супроводжується радикальною зміною як характеру поведінки залежностей  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$ , так і значень питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс (рис. 1, 2, 3). Уведення найменшої концентрації атомів Rh ( $x = 0,005$ ) приводить до стрімкого збільшення значень питомого електроопору, наприклад, за температури 80 К від  $\rho(x=0) = 129,1$  мкОм·м до  $\rho(x=0,005) = 2042,6$  мкОм·м. При цьому коефіцієнт термо-ерс  $\alpha(x)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  змінює знак з додатного на від'ємний:  $\alpha(x=0) = -88,6$  мкВ/К та  $\alpha(x=0,005) = 7,0$  мкВ/К. Така зміна знаку  $\alpha(x)$  була прогнозованою, оскільки передбачається, що у кристалографічній позиції 4с атомів Ni(Rh) генеруються структурні дефекти акцепторної природи. З іншого боку, зміна знаку коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  за температури 80 К

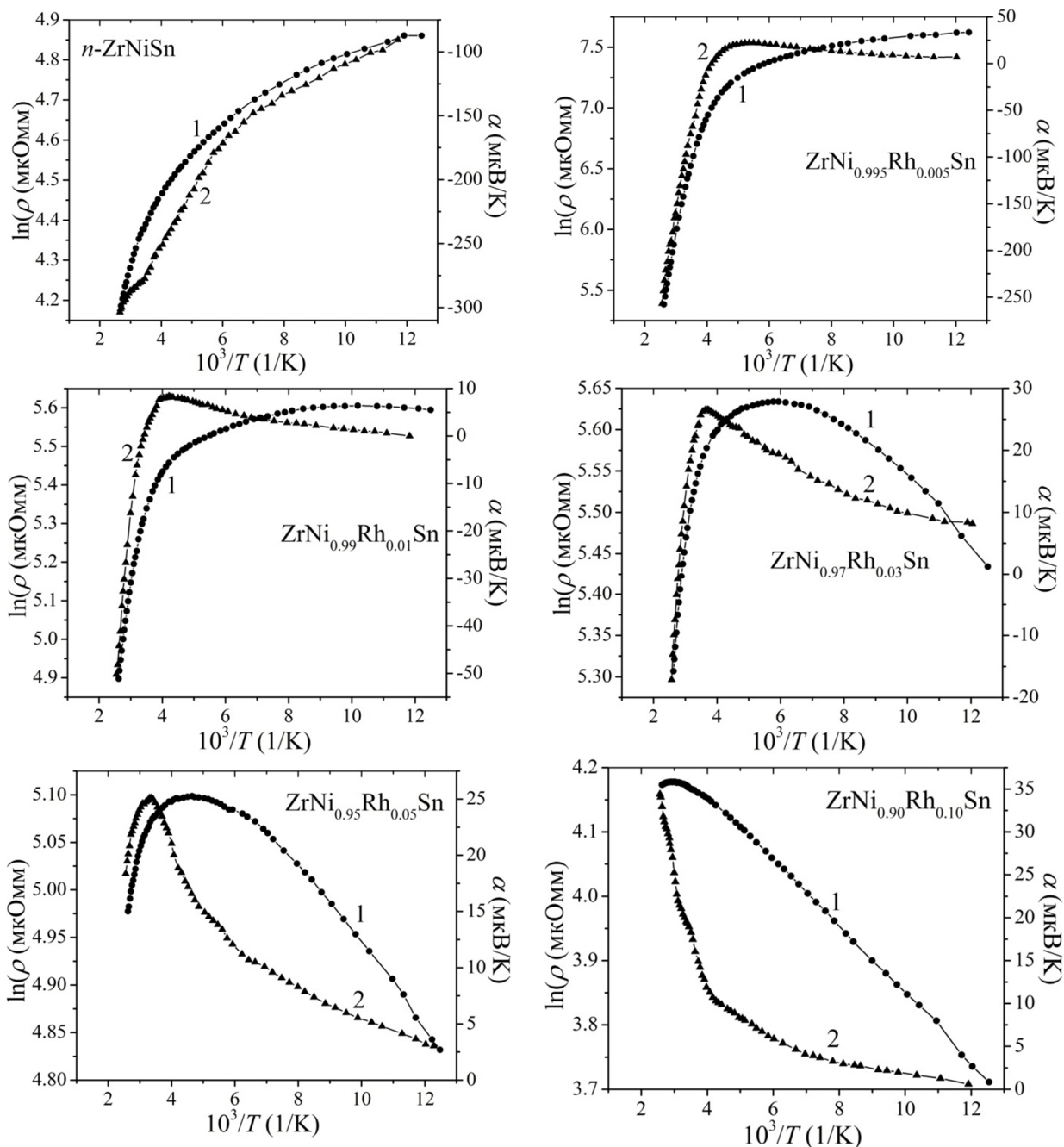


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln\rho(1/T)$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  (2)  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ .

вказує, що за таких температур число іонізованих акцепторів переважає число іонізованих донорів і дірки стають основними носіями струму, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташовується ближче до валентної зони. При цьому суттєво має збільшитися ступінь компенсації (співвідношення донорів та акцепторів) СЛСКН [1, 5].

З високотемпературної ділянки залежності  $\ln\rho(1/T)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005$ , обчислено значення енергії активації електронів  $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0,005) = 127,2$  меВ (рис. 4). Отриманий результат свідчить, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$  за концентрації  $x = 0,005$  заглибився у заборонену зону напівпровідника і розташовується ближче до валентної зони, ніж до зони провідності. Такий дрейф рівня Фермі  $\varepsilon_F$  від зони провідності є типовою реакцією легування напівпровідника

електронного типу провідності акцепторною домішкою.

На збільшення ступеню компенсації  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005$ , вказують обчислені значення енергії активації  $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0,005) = 219,8$  меВ з високотемпературної ділянки залежності  $\alpha(1/T)$  (рис. 4). Якщо у  $n$ - $ZrNiSn$  амплітуда модуляції зон неперервних енергій, яка відображає співвідношення іонізованих донорів та акцепторів, становить  $\varepsilon_1^{\alpha} = 83,8$  меВ, то у випадку  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005$ , дане співвідношення зросло у  $\sim 2,6$  рази, що і зумовило розташування рівня Фермі  $\varepsilon_F$  глибоко у забороненій зоні.

Ми вважаємо, що за низьких температур та найменшої концентрації Rh ( $x = 0,005$ ) енергія активації електрона є недостатньою, щоб закинути

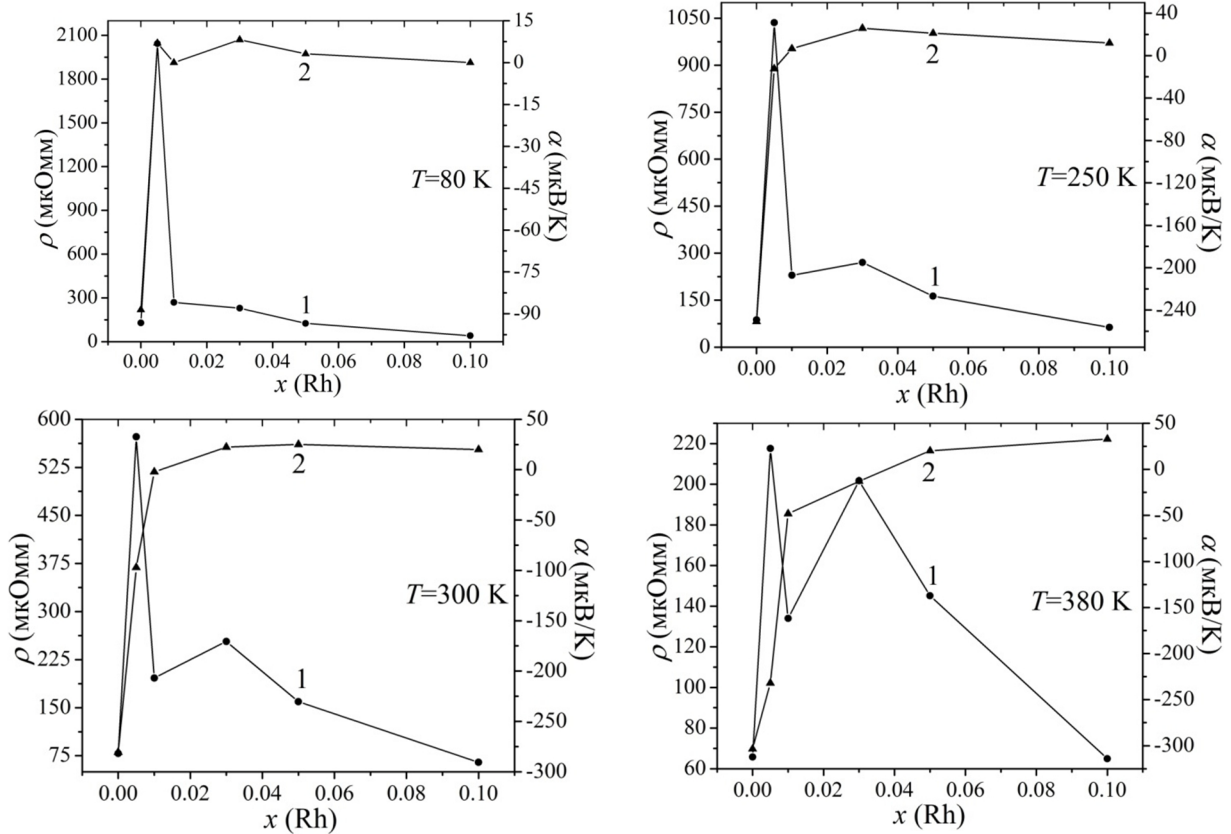


Рис. 2. Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x)$  (1) та коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(x)$  (2)  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  за різних температур.

його у зону провідності (іонізувати донори) у силу глибокого залягання донорної зони  $\epsilon_D^1$  відносно краю зони провідності. Тому концентрація вільних дірок переважає концентрацію електронів і дірки є основними носіями струму. При вищих температурах, коли стає можливою іонізація донорів (активація електронів у зону провідності) зростає концентрація вільних електронів, яка починає переважати концентрацію дірок. За цих умов змінюється знак коефіцієнта термо-ерс  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005$ , з додатного на від'ємний, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  тепер розташовується біля середини забороненої зони, однак ближче до зони провідності, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс. Нагадаємо, що за умови рівності концентрацій вільних електронів та дірок (іонізованих донорів та акцепторів) рівень Фермі  $\epsilon_F$  розташувався би посередині забороненої зони СЛСКН [5]. Можемо припустити, що за найменшої концентрації домішки  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005$ , число генерованих акцепторів є недостатнім, щоб захопити всі вільні електрони, а глибина залягання донорної зони  $\epsilon_D^1$  є набагато більшою, ніж акцепторної  $\epsilon_A$ .

Якщо концентрація дірок у  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  пов'язана виключно з генеруванням акцепторів у позиції 4с атомів Ni при заміщенні Ni на Rh і лінійно росте при збільшенні концентрації Rh, то концентрація електронів мала би зменшуватися за таким же законом при «виморожуванні» на генеровані акцепторні стани. В ідеалі, на число генерованих акцепторів зменшиться число електронів при їхньому захопленні акцепторами

(іонізація акцепторів). Як видно з рис. 3, за температур  $T_{\text{інв.}} \geq 254\text{ K}$  коефіцієнт термо-ерс  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005$ , змінює знак з додатного на від'ємний вказуючи, що електрони знову стають основними носіями струму (як у  $n$ - $ZrNiSn$ ). Цей результат узгоджується з зробленим вище висновком, що число генерованих акцепторів є недостатнім, щоб захопити всі електрони, а глибина залягання донорної зони  $\epsilon_D^1$  є більшою, ніж акцепторної  $\epsilon_A$ .

Може здатися, що поведінка  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$  при легуванні напівпровідника електронного типу провідності найменшою концентрацією акцепторної

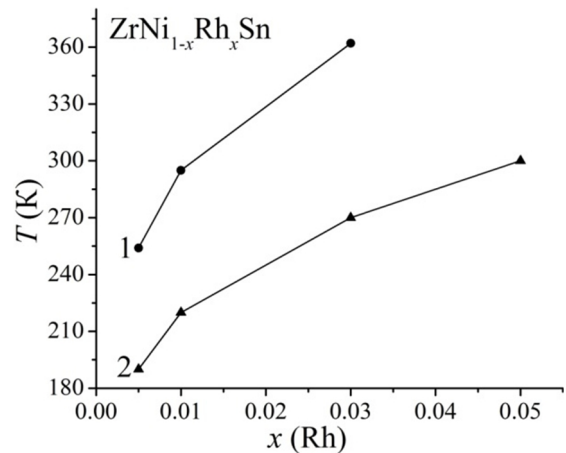


Рис. 3. Зміна значень температури інверсії  $T_{\text{інв.}}$  знаку коефіцієнта термо-ерс  $\alpha$  з додатного на від'ємний (1) та екстремуму  $T_{\text{макс.}}$  на залежностях  $\alpha(1/T)$  (2)  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ .



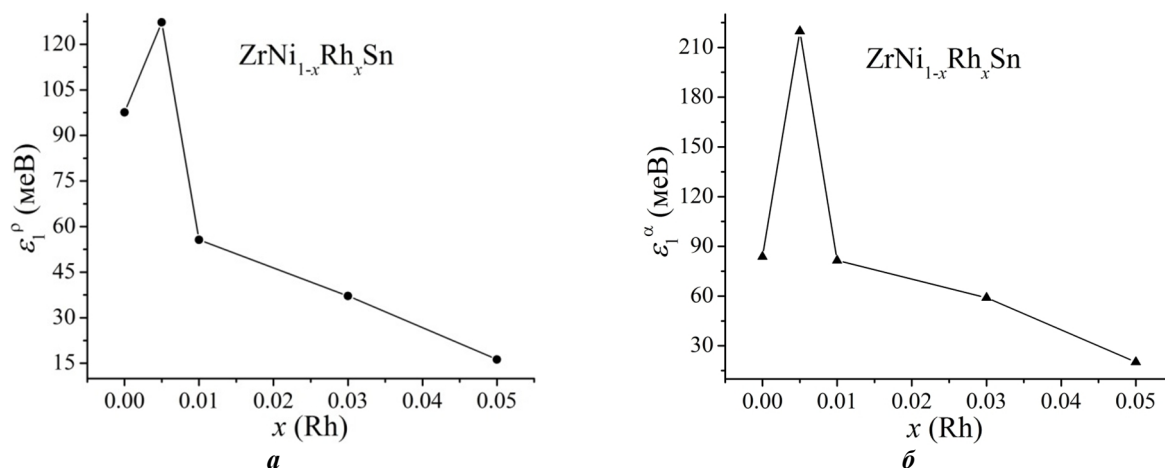


Рис. 4. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^\rho(x)$  (а) та  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (б)  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ .

домішки Rh ( $x = 0,005$ ) пов'язана лише із зменшенням числа вільних електронів внаслідок їхнього «виморожування» на генеровані акцепторні рівні при заміщенні атомів Ni на Rh. У випадку  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  зменшення числа електронів при найменших концентраціях Rh пов'язане ще з одним механізмом, в основі якого структурні зміни при упорядкуванні структури напівпровідника.

Вище згадувалося, що структура  $ZrNiSn$  є неупорядкованою через часткове зайняття атомами Ni позиції Zr (4a), що генерує дефекти донорної природи [3]. Дослідження структури твердих розчинів  $ZrNi_{1-x}M_xSn$  показали [1], що за концентрації  $x \approx 0,01$  всі атоми Ni покидають позицію 4a: структура упорядковується, а дефекти «заліковуються». Попередні результати досліджень структури  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  показують дієвість даного механізму «залікування» дефектів у позиції Zr (4a), що приведе до зменшення числа вільних електронів (аналізу кристалічної та електронної структур  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  буде присвячено наше наступне дослідження).

Таким чином, у випадку  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  на ділянці концентрацій  $x = 0,005 - 0,10$  припущення, що на число генерованих акцепторів зменшується число вільних електронів, вимагає корекції: швидкість зменшення числа вільних електронів є більшою у порівнянні зі швидкістю наростання концентрації вільних дірок у силу:

- «виморожування» електронів на генеровані акцепторні рівні (зону) при заміщенні атомів Ni на Rh;

- зменшення числа донорів при упорядкуванні структури у результаті витіснення атомів Ni з позиції 4a атомів Zr («залікуванням» дефектів донорної природи).

Тому висновок, що у  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005$ , число генерованих акцепторів є недостатнім, щоб захопити всі електрони, має право на існування, оскільки концентрація структурних дефектів донорної природи у  $n-ZrNiSn$  становить у  $\approx 0,01$  ( $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ ) [3] і є у два рази більшою, ніж число генерованих акцепторів ( $x = 0,005$ ).

У даному контексті цікаво розглянути поведінку кінетичних та енергетичних характеристик

$ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x \geq 0,01$ , коли число уведених акцепторів відповідає або переважає число наявних донорів у  $n-ZrNiSn$ . Так, при збільшенні концентрації домішки Rh ( $x > 0,005$ ) за температури 80 K значення питомого електроопору  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  так само стрімко зменшуються від значень  $\rho(x = 0,01) = 269,0$  мкОм·м до  $\rho(x = 0,05) = 125,4$  мкОм·м та  $\rho(x = 0,10) = 40,9$  мкОм·м. Можемо стверджувати, що за малих концентрацій акцепторної домішки Rh максимум на залежності  $\rho(x)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  у районі концентрації  $x \approx 0,005$  (рис. 2) пов'язаний з виснаженням донорів, значення питомого електроопору максимальні і напівпровідник є сильно компенсованим. У свою чергу, додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,005 - 0,10$ , за температури 80 K вказують, що концентрація іонізованих акцепторів є більшою, ніж донорів, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  мав би дрейфувати у напрямі валентної зони, що супроводжується збільшенням числа вільних дірок і їхнім внеском у провідність напівпровідника (рис. 2).

Стрімке зменшення значень енергій активації  $\varepsilon_1^\rho(x)$  та додатні значення коефіцієнта термо-ерс  $\alpha(1/T)$  (рис. 1) від  $\varepsilon_1^\rho(x = 0,005) = 127,2$  меВ до  $\varepsilon_1^\rho(x = 0,01) = 55,7$  меВ та  $\varepsilon_1^\rho(x = 0,05) = 16,3$  меВ однозначно показують, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$  рухається саме у напрямі валентної зони (рис. 4). Така поведінка рівня Фермі  $\varepsilon_F$  може бути спричинена лише появою у кристалі  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  акцепторів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію, що збільшує ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів).

Однак, виникає запитання, чому різною є швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  у напрямі валентної зони на ділянках концентрацій  $x = 0,005 - 0,01$  та  $x = 0,01 - 0,10$ ? Адже концентрація домішки Rh у  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0 - 0,10$ , росте за лінійним законом, то таким же чином має збільшуватися число генерованих структурних дефектів акцепторної природи. У такому разі, рівень Фермі  $\varepsilon_F$  після перекомпенсації напівпровідника мав би рухатися до валентної зони з однаковою швидкістю. Однак, на ділянках концентрацій  $x = 0,005 - 0,01$  та  $x = 0,01 - 0,10$  нахил залежності  $\varepsilon_1^\rho(x)$  є різним.

Із лінійного характеру поведінки  $\varepsilon_1^\rho(x)$  на ділянці

концентрацій  $x = 0,005 - 0,01$  можна стверджувати, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  наближається до валентної зони з швидкістю  $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 143$  меВ/%Rh, а на ділянці концентрацій  $x = 0,01 - 0,10$  ця швидкість майже у 18 разів менша і становить  $\Delta\epsilon_F/\Delta x \approx 8$  меВ/%Rh. Оскільки положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  задається співвідношенням іонізованих донорів та акцепторів, то суттєво менша швидкість руху  $\epsilon_F$  до краю валентної зони на ділянці концентрацій Rh  $x = 0,01 - 0,10$  свідчить, що поряд з акцепторами генеруються донори невідомого походження, які «гальмують» цей рух. Додатні значення коефіцієнта термо-ерс показують, що число генерованих акцепторів все ж переважає число генерованих донорів невідомого походження.

Даний висновок узгоджується з результатами зміни значень енергії активації  $\epsilon_1^a(x)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x \geq 0,005$ , (рис. 4), яка відображає ступінь компенсації напівпровідника. Одночасне генерування у кристалі дефектів донорної та акцепторної природи супроводжується зміною ступеню компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [1, 5] за законом, що відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. На зменшення ступеню компенсації  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x \geq 0,005$ , вказує зменшення значень енергії активації від  $\epsilon_1^p(x = 0,005) = 127,2$  меВ до  $\epsilon_1^a(x = 0,01) = 81,5$  меВ та  $\epsilon_1^a(x = 0,05) = 20,2$  меВ, що може спостерігатися лише за умови легування напівпровідника  $p$ -типу провідності акцепторною домішкою.

З іншого боку, у зразках  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,01$  та  $x = 0,03$ , за температур  $T \approx 295$  К та  $T \approx 362$  К, відповідно, знак коефіцієнта термо-ерс також, як і при  $x = 0,005$ , змінюється з додатного на від'ємний за  $T_{инв}$ . (рис. 3), а електрони знову стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих акцепторів в  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x > 0,01$ , набагато перевищує число донорів з енергією  $\epsilon_D^1$  у  $n$ - $ZrNiSn$  (число Ni у позиції Zr (4a)). Така поведінка коефіцієнта термо-ерс в  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  за  $T = T_{инв}$  можлива лише за умови, що у напівпровіднику, поряд з домішковою акцепторною зоною  $\epsilon_A$ , генеруються донори, енергетичні рівня яких утворюють донорну зону  $\epsilon_D^2$ , глибшу, ніж  $\epsilon_D^1$ , а для іонізації донорів  $\epsilon_D^2$  та подолання енергетичного бар'єру до зони провідності потрібні більші енергії. До слова, недавні дослідження твердого розчину  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  показали [8], що при зайнятті атомом Ga ( $4s^24p^1$ ) позиції 4b атомів Sn ( $5s^25p^2$ ) одночасно генеруються як дефекти акцепторної природи, так і донорної (донорно-акцепторні пари) у вигляді вакансій у позиції 4b.

На появу нового джерела вільних електронів – донорної зони  $\epsilon_D^2$ , вказує зміна значень  $\rho(x)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  за різних температур (рис. 2). Можемо бачити, що при підвищенні температури ( $T > 80$  К) залежність  $\rho(x)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  трансформується, відображаючи зміни в електронній структурі напівпровідника. На залежності  $\rho(x)$  за температури  $T = 250$  К за концентрації  $x \approx 0,03$  спочатку з'являється сходинка, яка поступово переростає в екстремум ( $T = 380$  К), значення питомого

електроопору в якому є близьким до значення  $\rho(x = 0,005)$ .

За концентрацій  $x \geq 0,01$ , коли число генерованих акцепторів переважає число донорів у  $n$ - $ZrNiSn$ , при підвищенні температури з  $T = 80$  К до  $T = T_{инв}$ , знак коефіцієнта термо-ерс змінюється з додатного на від'ємний (рис. 4). Тобто, для зразків  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,01$  та  $x = 0,03$ , температури  $T \approx 295$  К та  $T \approx 362$  К, відповідно, є достатніми для подолання електроном енергетичного бар'єру між зоною провідності та донорною зоною  $\epsilon_D^2$ . З наведеного можна зробити висновок, що чим більше число акцепторів генерується у напівпровіднику  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ , тим потрібно більші енергії (вищі температури), щоб число іонізованих донорів  $\epsilon_D^2$  переважало число іонізованих акцепторів  $\epsilon_A$ . Це означає, що дефекти донорної природи утворюються одночасно з дефектами акцепторної природи. Таке одночасне генерування поряд з акцепторами донорів  $\epsilon_D^2$ , які компенсують акцептори, змушує рівень Фермі  $\epsilon_F$  залишатися у забороненій зоні навіть за високої концентрації акцепторів.

І лише при складах твердих розчинів  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,05$  та  $x = 0,10$ , коли вміст акцепторної домішки на порядок переважає концентрацію донорів  $\epsilon_D^1$  у  $n$ - $ZrNiSn$ , ми не спостерігаємо зміни значень коефіцієнта термо-ерс у силу обмеженого температурного діапазону вимірювань ( $T = 80 - 400$  К). Відсутність високотемпературної активаційної ділянки на залежності  $\ln\rho(1/T)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x = 0,10$ , свідчить, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  зайшов у валентну зону, відбувся перехід діелектрик-метал (перехід Андерсона) [7]. Однак, наявність максимуму на залежності  $\ln\rho(1/T)$  та початок формування високотемпературної активації може свідчити, що за вищих температур рівень Фермі  $\epsilon_F$  вийде із валентної зони у заборонену. Це можливо лише за умови, що поряд з дірками у провідності напівпровідника  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  беруть участь вільні електрони невідомого походження.

Аналіз поведінки низькотемпературних ділянок залежностей  $\ln\rho(1/T)$  у зразках  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ ,  $x \geq 0,01$ , (рис. 1) вказує на відсутність стрибкового механізму провідності по локалізованих станах домішкової

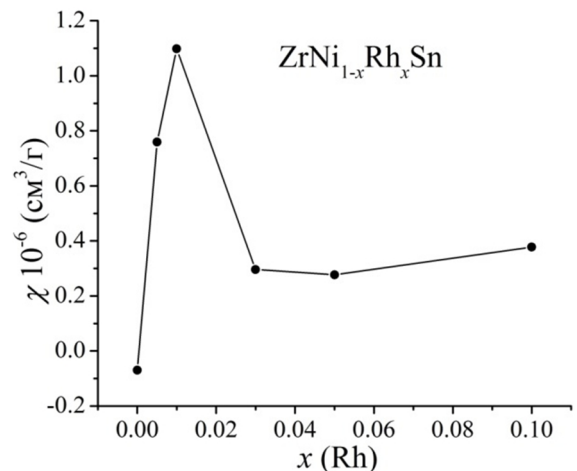


Рис. 5. Зміна значень магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$   $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ .

акцепторної зони  $\varepsilon_A$ , що можливе за умови розташування акцепторної зони  $\varepsilon_A$  поблизу стелі валентної зони та значних концентрацій домішки, коли хвильові функції локалізованих станів акцепторної зони перекриваються [1, 5].

Цікавими виявилися результати досліджень магнітної сприйнятливості  $\chi$   $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$  (рис. 5), які підтверджують висновок про одночасне генерування у твердому розчині структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Дослідження показали, що зразки  $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ,  $x \geq 0,01$ , є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість  $\chi$  визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . Як видно з рис. 5, залежність  $\chi(x)$  за  $x > 0,01$  стрімко змінює нахил, виходить на плато і незначно змінюється до  $x = 0,10$ . Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок практично не змінює значень  $g(\varepsilon_F)$  напівпровідникового твердого розчину  $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ . Така поведінка  $\chi(x)$  ( $\chi \sim g(\varepsilon_F)$ ) можлива за умови появи у  $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$  носіїв струму протилежного знаку близької до дірок концентрації як результат генерування донорно-акцепторних пар, що зумовить незмінність густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . Зазначимо, що напівпровідник  $n\text{-ZrNiSn}$  не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення

магнітної сприйнятливості:  $\chi(x=0) = -0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ . Тому ріст залежності  $\chi(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0 - 0,005$  не пов'язаний зі збільшенням значень  $g(\varepsilon_F)$ .

## Висновки

Таким чином, на основі наведених результатів можемо припустити, що в  $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$  для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної (ефективний заряд яких є протилежним), концентрація яких росте при збільшенні вмісту Rh. Встановлення механізму генерування та природи донорів  $\varepsilon_D^2$  вимагає додаткових досліджень напівпровідникового твердого розчину  $\text{ZrNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ , чому буде присвячена наша наступна робота.

**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;

**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;

**Ромака В.А.** – професор, д.т.н., к.ф.-м.н.;

**Горинь А.М.** - к.х.н., старший науковий співробітник;

**Крайовський В.Я.** - к.т.н., доцент, проректор.

- [1] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2011).
- [2] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства (Наукова думка, Київ, 1979).
- [3] V.A. Romaka, D. Fruchart, V.V. Romaka, E.K. Hlil, Yu.V. Stadnyk, Yu.K. Gorelenko, L.G. Akselrud, Semiconductors 43(1), 7 (2009).
- [4] V.A. Romaka, P. Rogl, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, E.K. Hlil, V.Ya Krayovskyy, A.M. Horyn, Semiconductors 47(9), 1145 (2013).
- [5] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, NY, 1984).
- [6] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (видавництво Львівської політехніки, Львів, 2015).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [8] Л.П. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В.Ромака, В.Я. Крайовський, П.-Ф. Рогль, А.М. Горинь, Фізика і хімія твердого тіла 18(2), 187 (2017).

## Study of Electrokinetic and Magnetic Properties of $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$ Semiconductive Solid Solution

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,  
e-mail: [lyubov.romaka@gmail.com](mailto:lyubov.romaka@gmail.com)*

<sup>2</sup>*Ya. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics National Academy of Sciences of Ukraine, 3-b,  
Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine;*

<sup>3</sup>*National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine*

The features of electrokinetic, energy state and magnetic characteristics of  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  semiconductive solid solution were investigated in the range:  $T = 80 - 400$  K,  $x = 0 - 0.10$ . It was shown that substitution of Ni atoms ( $3d^84s^2$ ) by Rh atoms ( $4d^85s^1$ ) in the structure of  $ZrNiSn$  compound generated the structural defects with acceptor nature, and holes became the main charge carriers in the  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  at low temperature. Based on analysis of the motion rate of the Fermi level  $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$  in  $ZrNi_{1-x}Rh_xSn$  to the valence band and change of sign of thermopower coefficient from positive to negative it was suggested that the structural defects with acceptor and donor natures were generated simultaneously (donor-acceptor pairs), and deep donor band  $\varepsilon_D^2$  was formed.

**Keywords:** crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.

О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук

## Врахування крайових умов при розсіюванні лазерного випромінювання шорсткими фрактальними поверхнями

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна,  
e-mail: gavrylyuk.oleksandr@gmail.com*

В роботі в рамках скалярної теорії Кірхгофа, розв'язано задачу розсіювання лазерного випромінювання шорсткою поверхнею для моделювання якої використовувалась двовимірною модифікація функції Вейерштрасса зі скінченим числом гармонік. На основі знайденого аналітичного розв'язку чисельно розраховано індикатриси розсіювання лазерного випромінювання фрактальними поверхнями декількох типів для різних кутів падіння і створено каталог різноманітних характерних типів розсіюючих поверхонь на основі функції Вейерштрасса а також відповідних тривимірних індикатрис розсіювання  $\ln < \rho_s >$ .

**Ключові слова:** фрактальні поверхні, функція Вейерштрасса, індикатриси розсіювання, лазерне опромінення, крайові умови.

*Стаття постуила до редакції 03.01.2018; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Вступ

Для моделювання шорстких поверхонь в останні півтора-два десятиріччя використовуються фрактальні функції [1-6]. Застосування фракталів до моделювання рельєфу шорстких поверхонь базується на тому, що реальні поверхні в багатьох випадках не є ані суто періодичними, ані суто випадковими. Виходячи з цього, можна очікувати, що фрактальні функції, в яких періодичність та випадковість певним чином поєднуються [1], описуватимуть реальні поверхні більш адекватно, ніж використовувані раніше періодичні та випадкові функції. Незважаючи на певні успіхи у вивченні розсіювання хвиль фрактальними поверхнями в цій області зроблено не так вже й багато. Слід зауважити, що переважну більшість опублікованих розв'язків задачі розсіювання одержано в рамках наближеної теорії Кірхгофа з використанням одновимірних фрактальних функцій для моделювання розсіюючої поверхні. При цьому модельна поверхня виявляється фрактальною лише в одному напрямку, а в іншому, в залежності від способу моделювання, є або випадковою, або детермінованою (наприклад, складчаста поверхня). Крім того, опубліковані аналітичні розв'язки задачі розсіювання електромагнітних хвиль фрактальною поверхнею використовують або занадто спрощені моделі поверхні, або містять помилки і тому потребують уточнення.

### I. Функція Вейерштрасса-Мандельброта

При теоретичних дослідженнях розсіювання електромагнітних хвиль шорсткими поверхнями виникає необхідність використовувати ті чи інші математичні моделі шорсткої поверхні. До цього часу для опису рельєфу шорсткої поверхні різні автори використовували детерміністичні, випадкові та фрактальні функції. Найчастіше для математичного моделювання профілю шорсткої поверхні використовують функцію Вейерштрасса або різноманітні її модифікації, які містять нескінченну кількість гармонік і є самоподібними в як завгодно малому масштабі. Наявність нескінченної кількості гармонік обумовлює незручність цих функцій з точки зору фізичних застосувань, а одновимірність фрактальної моделі унеможливує конструювання поверхонь, які є фрактальними в усіх напрямках. Тому ми скористаємось для моделювання поверхні однією з модифікацій, що її розглядали в [1, 2] – двовимірною обмеженою смугою функцією Вейерштрасса

$$W(x, y) = c_w \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=1}^M q^{(D-3)n} \sin \left\{ Kq^n \left[ x \cos \frac{2\pi m}{M} + y \sin \frac{2\pi m}{M} \right] + \Phi_{nm} \right\}, \quad (1)$$

де  $c_w$  – нормувальна константа;  $q > 1$  – основна просторова частота поверхні;  $K$  – фундаментальне хвильове число поверхні;  $D$  ( $2 < D < 3$ ) – фрактальна розмірність поверхні;  $N, M$  – кількість обертонів;  $\Phi_{nm}$  – довільна фаза, рівномірно розподілена в інтервалі  $[-\pi, \pi]$ .

Функція (1) є комбінацією випадкової структури та детермінованого періоду. Вона анізотропна в двох напрямках, якщо числа гармонік не дуже великі. Вона має похідні і в той же час – самоподібна. Оскільки природні поверхні не є чисто випадковими або чисто періодичними, то функція (1) може слугувати хорошим наближенням для описання природних поверхонь. Поверхня, що моделюється функцією Вейерштрасса, має багато масштабів а її шорсткість може змінюватися в залежності від масштабу, що розглядається.

## II. Розсіяння електромагнітних хвиль фрактальною поверхнею

При падінні електромагнітної хвилі на ділянку шорсткої поверхні відбувається її розсіяння – відбита хвиля розповсюджується не лише в напрямку дзеркального відбиття, а, взагалі кажучи, в різних напрямках. Інтенсивність випромінювання, розсіяного в тому чи іншому напрямку, визначається як параметрами власне поверхні (коефіцієнтом відбиття, висотою, формою і характером розташування нерівностей), так і параметрами падаючої хвилі (частота, поляризація) та

параметрами геометрії експерименту (кут падіння). Початкова хвиля падає на шорстку поверхню під кутом  $\theta_1$  і розсіюється в усіх напрямках. Розсіяна хвиля спостерігається за допомогою детектора в напрямку, що характеризується полярним  $\theta_2$  та азимутальним  $\theta_3$  кутами. Вимірюваною величиною є інтенсивність світла  $I_s$ , розсіяного в напрямку  $(\theta_2, \theta_3)$ . Нашим завданням є встановлення зв'язку між інтенсивністю світла, розсіяного фрактальною поверхнею в тому чи іншому напрямку, та параметрами поверхні і побудова індикатриси розсіяння  $I_s = I_s(\theta_2, \theta_3)$  електромагнітної хвилі шорсткою поверхнею (1).

Базова формула методу Кірхгофа дозволяє знайти розсіяне поле  $E_s(\mathbf{r}, t)$  за таких умов [7, 8]:

- падаюча хвиля є монохроматичною плоскою;
- розсіююча поверхня є шорсткою всередині деякого прямокутника  $(-X < x_0 < X, -Y < y_0 < Y)$  та гладкою поза його межами;
- розмір шорсткої ділянки набагато більший за довжину падаючої хвилі;
- всі точки поверхні мають скінчений градієнт;
- коефіцієнт відбиття однаковий для всіх точок поверхні;
- розсіяне поле спостерігається у хвильовій зоні, тобто достатньо далеко від розсіюючої поверхні.

За цих умов розсіяне поле є також монохроматичним з просторовою залежністю [7]:

$$E_s(\mathbf{r}) = -ikrF(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \frac{\exp(ikr)}{2\pi r} \int_{S_0} \exp[ik\varphi(x_0, y_0)] dx_0 dy_0 + E_e(\mathbf{r}), \quad (2)$$

де  $k$  – хвильове число падаючої хвилі,  $R$  – коефіцієнт відбиття,  $F(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = -\frac{R}{2C}(A^2 + B^2 + C^2)$  – кутовий фактор,  $h(x_0, y_0) = c_w W(x_0, y_0)$ ,

$A = \sin \theta_1 - \sin \theta_2 \cos \theta_3$ ,  $B = -\sin \theta_2 \sin \theta_3$ ,  $C = -\cos \theta_1 - \cos \theta_2$ ,

фазова функція –  $\varphi(x_0, y_0) = Ax_0 + By_0 + Ch(x_0, y_0)$ ,

$E_e(\mathbf{r}) = -\frac{R}{C} \frac{\exp(ikr)}{4\pi r} (AI_1 + BI_2)$  – крайовий доданок,

$$I_1 = \int_{-Y}^Y \left[ e^{ik\varphi(x_0, Y)} - e^{ik\varphi(x_0, -Y)} \right] dy_0, \quad (3)$$

$$I_2 = \int_{-X}^X \left[ e^{ik\varphi(x_0, Y)} - e^{ik\varphi(x_0, -Y)} \right] dx_0.$$

Якщо задати параметри розсіюючої поверхні

( $c_w$  (або  $\sigma$ ),  $D, q, K, N, M, X, Y, \Phi_{nm}$ ), параметр  $k$  (або  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ ) падаючої хвилі та параметри  $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$

геометрії експерименту, то за формулою  $I_s = \mathbf{E}_s \cdot \mathbf{E}_s^*$  (де  $\mathbf{E}_s$  – електричне поле розсіяної хвилі) можна обчислити інтенсивність розсіяної хвилі. Отже проблема знаходження інтенсивності розсіяної хвилі  $I_s$  зводиться до знаходження розсіяного поля  $\mathbf{E}_s$ . Для проведення розрахунків необхідно оперувати середньою за ансамблем поверхонь інтенсивністю  $\langle I_s \rangle = \langle \mathbf{E}_s \cdot \mathbf{E}_s^* \rangle$ . Така інтенсивність виявляється

пропорційною до інтенсивності  $I_0 = \left( \frac{2kXY \cos \theta_1}{\pi r} \right)^2$

хвилі, відбитої від відповідної гладкої опорної поверхні, тому для теоретичного аналізу результатів розрахунків зручніше користуватися середнім коефіцієнтом розсіювання  $\langle \rho_s \rangle = \frac{\langle I_s \rangle}{I_0} = \frac{\langle \mathbf{E}_s \mathbf{E}_s^* \rangle}{I_0}$

( $I_0$  – інтенсивність хвилі, відбитої від відповідної гладкої опорної поверхні). Після обчислення  $\langle I_s \rangle$  отримаємо точний вираз:

$$\langle \rho_s \rangle \approx \left[ \frac{F(\theta_1, \theta_2, \theta_3)}{\cos \theta_1} \right]^2 \left\{ \left[ 1 - (k\sigma C)^2 \right] \text{sinc}^2(kAX) \text{sinc}^2(kBY) + \frac{1}{2} c_f^2 \sum_{nm} q^{2(D-3)n} \text{sinc}^2 \left[ \left( kA + Kq^n \cos \frac{2\pi m}{M} \right) X \right] \times \right. \\ \left. \text{sinc}^2 \left[ \left( kB + Kq^n \sin \frac{2\pi m}{M} \right) Y \right] \right\} + \left[ \frac{R}{2C \cos \theta_1} (A^2 + B^2) \right]^2 \text{sinc}^2(kAX) \text{sinc}^2(kBY), \quad (4)$$

де  $c_f = kc_w C = k\sigma C \left[ \frac{2}{M} \cdot \frac{1 - q^{2(D-3)}}{1 - q^{2N(D-3)}} \right]^{\frac{1}{2}}$ .

Зауважимо, що аналогічний розв'язок задачі розсіювання було знайдено в роботах [1, 2, 9], проте наші результати мають певні відмінності від результатів цих робіт. Зокрема, вираз (4) для усередненого коефіцієнта розсіювання містить додатковий член

$$\left[ \frac{R}{2C \cos \theta_1} (A^2 + B^2) \right]^2 \text{sinc}^2(kAX) \text{sinc}^2(kBY), \quad (5)$$

який пов'язаний своїм походженням із внеском границь фрагменту розсіюючої поверхні. Цей додатковий член дає суттєвий внесок у результуючу індикури розсіювання при певній геометрії експерименту. Крім того, одержаний нами вираз (4) відрізняється від відповідного виразу з [2] чисельними значеннями коефіцієнтів перед  $(k\sigma C)^2$  та  $c_f^2$ .

### III. Результати чисельних розрахунків середнього коефіцієнта розсіювання

На основі виразу (4) нами проведено чисельні розрахунки середнього коефіцієнта розсіювання та побудовано графіки залежності  $\langle \rho_s \rangle$  від полярного  $\theta_2$  та азимутального  $\theta_3$  кутів (нормованої індикури розсіювання) для різних фрактальних поверхонь (для різних значень фрактальної розмірності  $D$ ) та кутів падіння  $\theta_1$ . Середньоквадратична висота, фундаментальне хвильове число поверхні  $K$  та розміри  $(X, Y)$  фрагменту поверхні задавалися в одиницях  $k$ , оскільки хвильове число падаючої хвилі  $k$  входить в розрахункові формули у вигляді безрозмірних

комбінацій  $k\sigma$ ,  $kX$  та  $kY$ . Ми прийняли  $R = 1$ , тобто не враховували реальну залежність коефіцієнта відбиття  $R$  від довжини падаючої хвилі  $\lambda$  та кута падіння  $\theta_1$ .

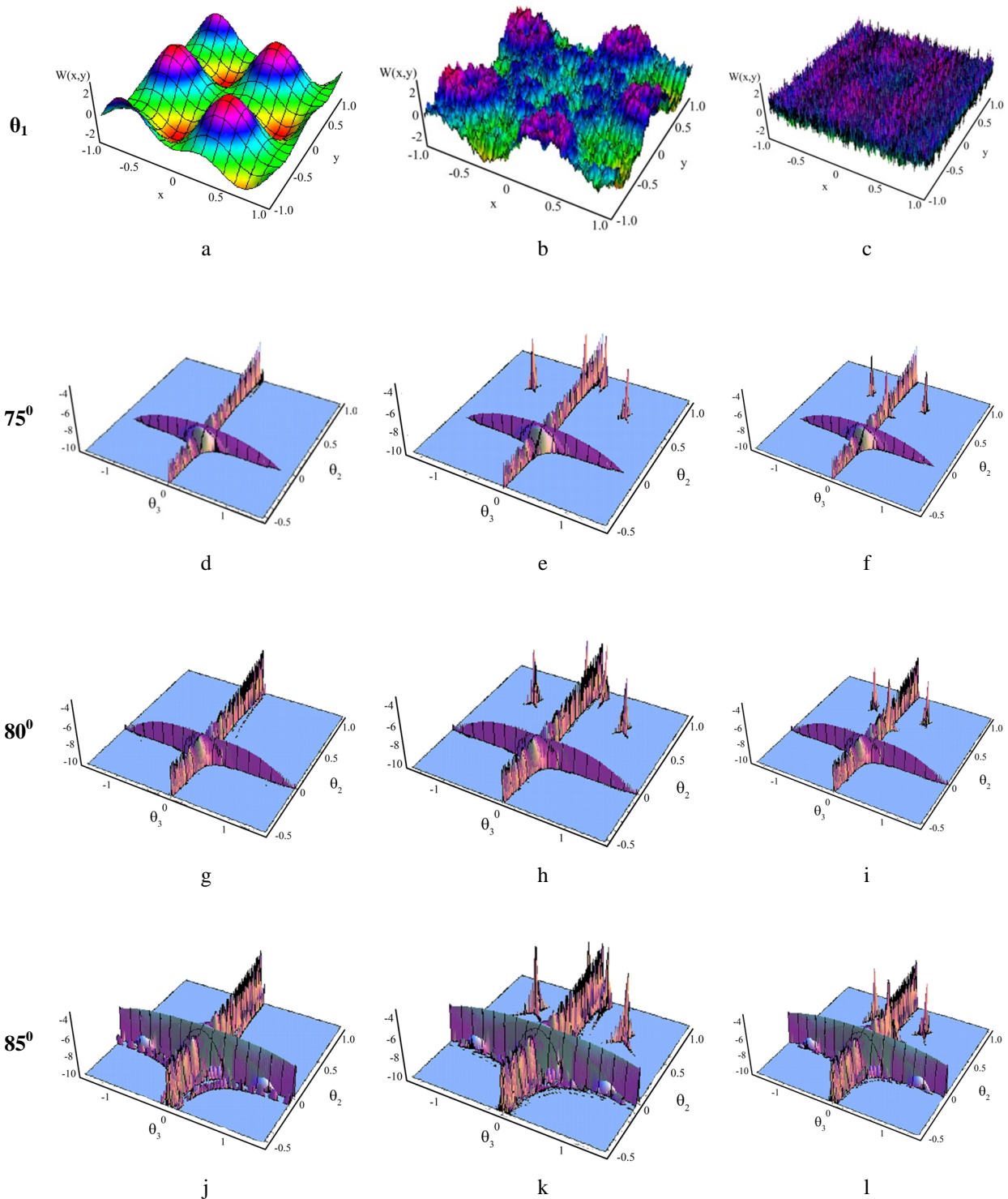
Чисельні розрахунки тривимірних індикури розсіювання проводилися за допомогою розробленої нами оригінальної програми в середовищі Mathematica 5.1 – рис. 1. На даному рисунку представлені лише індикури розсіювання з крайовими умовами для кутів  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$  тому, що при менших кутах  $\theta_1$  не спостерігається вклад крайових умов в загальний спектр індикури розсіювання.

Вплив кожного з параметрів  $q$ ,  $K$ ,  $D$ ,  $N$ ,  $M$  на характер профілю поверхні виявляється досить складним і визначається значеннями усіх інших параметрів. Так, наприклад, при значенні  $D = 2.1$ , яке близьке до мінімального ( $D = 2$ ), збільшення величини  $q$  майже не змінює вигляд поверхні. Зі збільшенням величини  $D$  профіль поверхні стає більш чутливим до значення. Зауважимо, що зі збільшенням  $N$ ,  $M$ ,  $D$  та  $q$  збільшується і просторова однорідність поверхні у великому масштабі: великомасштабні "пагорби" зникають, а мілкомасштабні неоднорідності все більше нагадують брижі на плоскій поверхні  $\theta_1 = 75, 80, 85^\circ$  з урахуванням крайових умов для трьох різних типів фрактальних поверхонь, що характеризуються наступним набором параметрів:  $M = 3, N = 2, D = 2.01, q = 1.01$ ;  $N = 5, M = 5, D = 2.5, q = 3$ ;  $N = 10, M = 10, D = 2.99, q = 7$ , відповідно.

З аналізу рис. 1 випливає, що врахування крайових умов суттєво змінює картину розсіювання.

1. З'являються нові піки, величина та форма яких залежать від кута падіння. Зі зростанням кута падіння  $\theta$  від  $75$  до  $85^\circ$  інтенсивність піків зростає приблизно в три рази.

2. Форма піків та їх розташування не залежать від типу (фрактальної структури) розсіюючої поверхні. Тобто форма та інтенсивність піків



**Рис. 1.** Залежності індикатриси розсіяння  $\ln \langle \rho_s \rangle$  від кутів розсіяння  $\theta_2$  та  $\theta_3$  для трьох кутів падіння  $\theta_1 = 75, 80, 85^\circ$  з урахуванням крайових умов для трьох різних типів фрактальних поверхонь, що характеризуються наступним набором параметрів:  $M = 3, N = 2, D = 2,01, q = 1,01$ ;  $N = 5, M = 5, D = 2,5, q = 3$ ;  $N = 10, M = 10, D = 2,99, q = 7$ , відповідно.

однакові для кожного з трьох розглянутих типів розсіюючої поверхні.

3. Додаткові піки, що виникають в картині розсіяння, внаслідок внеску від границь фрагменту розсіюючої поверхні, розташовуються симетрично відносно основного піку.

## Висновки

Показано, що при розсіянні світла поверхнею фрактального рельєфу порушується закон дзеркального відбиття, а картина розсіяння містить



сплески інтенсивності в різних напрямках. При значеннях  $D$ , що мало відрізняються від цілочисельних, найбільша інтенсивність розсіяної хвилі спостерігається в напрямку віддзеркаленої хвилі і, окрім того, існують інші напрямки (бокові пелюстки), що утворюються внаслідок бреггівського розсіювання, в яких спостерігаються сплески інтенсивності. Врахування внеску границь фрагменту розсіюючої поверхні дещо змінює картину

розсіювання, особливо для кутів падіння  $\theta_1 > 75^\circ$ . З'являються нові піки, величина та форма яких не залежать від кута падіння.

**Гаврилюк О.О.** - к.ф.-м.н., науковий співробітник відділу Фізики і хімії поверхні наносистем;  
**Семчук О.Ю.** - д.ф.-м.н., с.н.с., завідувач відділу Фізики і хімії поверхні наносистем.

- [1] M.V. Berry, Z.V. Lewis, Proc.R.Soc. London A. 370, 459 (1980).
- [2] N. Lin, H.P. Lee, S.P. Lim, K.S. Lee, J.Mod.Opt. 42(1), 225 (1995).
- [3] A.A. Potapov, A.V.Laktiunkyn, Journal Nonlinear World. 6(1), 37 (2008).
- [4] A. Kotopoulis, G. Pouraimis, E. Kallitsis, P. Frangos, International conference knowledge-based organization. 23(3), 53 (2017).
- [5] O.B. Novikova, Computer Research and Modeling, 5(4), 583 (2013).
- [6] A. Maksimov, E. Maksimova, V. Egorov, J. Phys.: Conf. Ser. 936, 012041 (2017).
- [7] J.A. Ogirly, Theory of Wave Scattering from Random Rough Surfaces (Adam Hilger, New York, 1991).
- [8] A. Isimaru, Propagation and scattering of waves in randomly inhomogeneous media (Mir, Moscow, 1981).
- [9] O.Yu. Semchuk, M. Willander, Behaviour of Electromagnetic Waves in Different Media and Structures (InTech, Croatia, 2011).

O.O. Havryliuk, O.Yu. Semchuk

## Consideration of Boundary Conditions in the Scattering of Laser Radiation by Rough Fractal Surfaces

*Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv, Ukraine,  
e-mail: [gavrylyuk.oleksandr@gmail.com](mailto:gavrylyuk.oleksandr@gmail.com)*

The work within the scalar theory of Kirchhoff, solved the problem of scattering of laser light rough surface for the simulation which used two-dimensional modified Weierstrass function with a finite number of harmonics. Based on the analytical solution found numerically calculated scattering indicatrix laser fractal surfaces of several types for different angles of incidence and created a catalog of various specific types of scattering surfaces based on the Weierstrass function and the corresponding three-dimensional scattering indicatrix  $\ln \langle \rho_s \rangle$ . It is shown that when scattering light by a surface of a fractal relief, the law of mirror reflection is violated, and the scattering image contains bursts of intensity in different directions.

**Key words:** fractal surfaces, Weierstrass function, scattering indicatrix, laser radiation, boundary conditions.

І.М. Купчак, Н.Ф. Серпак, О.А. Капуш, Д.В. Корбутяк

## Електронні характеристики поверхневих вакансій у нанокристаллах CdS

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
41, пр. Науки, Київ, 03028, [kupchak@isp.kiev.ua](mailto:kupchak@isp.kiev.ua)*

Структурні та електронні характеристики нейтральних і заряджених вакансій кадмію та сірки у нанокристаллах CdS досліджено методом функціоналу густини з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу. Розраховано повну та парціальну густину електронних станів, енергії формування та енергії термодинамічних переходів. На основі отриманих теоретичних результатів та наявних експериментальних даних зроблено висновок, що однозарядні вакансії кадмію є центрами випромінювальної рекомбінації у таких структурах.

**Ключові слова:** кадмій сульфід, нанокристал, фотолюмінесценція, вакансія, метод функціоналу густини.

*Стаття постуила до редакції 28.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Вступ

Сульфід кадмію (CdS) є класичним прямозонним напівпровідником  $A^{IV}B^{VI}$  з шириною зони 2,42 eV (515 нм) при кімнатній температурі, і інтерес до нього проявляється вже тривалий час [1, 2]. Проте, в останні роки цей інтерес помітно зріс за рахунок можливого застосування нанокристалів (НК) CdS в мікроелектроніці і оптоелектроніці, зокрема в світлодіодах, лазерах, датчиках, фотоелектричних пристроях, фотоелектричних перетворювачах, сонячних елементах, елементах пам'яті і т. д. [3-7].

Об'ємний CdS являє собою нестехіометричний напівпровідник  $n$ -типу, який в основному визначається внутрішніми дефектами, такими як вакансії S і міжвузловий Cd в ньому [8]. Проте при переході в наномасштаб, внаслідок малості розміру НК треба очікувати підсилення впливу поверхневих дефектів на рекомбінаційні процеси, які відбуваються за їхньою участю. Особливо це виявляється в люмінесцентних характеристиках нанокристалів. У більшості випадків спектр фотолюмінесценції таких нанокристалів визначається лише міжзонними переходами, широко описаними в літературі [9-11]. Тим не менш, у спектрах люмінесценції нанокристалів халькогенідів кадмію може спостерігатися люмінесценція з участю рівнів, що асоціюються з дефектами [12]. При цьому варто

вказати, що формування тих чи інших дефектів кристалічної структури суттєво залежить від методу отримання НК. Внаслідок наявності дефектів поблизу дна зони провідності та стелі валентної зони формуються локальні стани, що, в свою чергу, у значній мірі впливає на оптичні властивості досліджуваних систем, оскільки при зменшенні просторових розмірів напівпровідника і локалізації носіїв електронного збудження зменшується вклад власного поглинання та зростає вклад в поглинання та фотолюмінесценцію локальних станів. Низькоенергетичні електронні збудження та механізм їх локалізації визначають комплекс радіаційних, оптичних і люмінесцентних властивостей напівпровідників [13].

Дослідженню фотолюмінесцентних властивостей та встановленню механізмів випромінювальної рекомбінації нанокристалів CdS присвячена ціла серія робіт [14-19]. Проте, ще багато факторів є невизначеними, зокрема нез'ясованою залишається природа центрів випромінювальної рекомбінації в НК CdS. В багатьох роботах висувалось припущення, що висвічування відбувається через поверхневі дефекти невідомої природи, через центри  $V_{Cd}-V_S$  [15, 19] чи через акцепторні центри  $V_{Cd}$  [16-18].

В даній роботі проведені розрахунки густини станів нейтральних та заряджених вакансій кадмію і сірки в НК CdS, на основі яких можна зробити висновок про те, які з них є найбільш ймовірними центрами випромінювальної рекомбінації.

## I. Методика розрахунку

Вакансія кадмію у CdS може бути у зарядовому стані  $V_{Cd}^0$ ,  $V_{Cd}^{1-}$  та  $V_{Cd}^{2-}$ , тоді як вакансія сірки, відповідно у  $V_S^0$ ,  $V_S^{1+}$  та  $V_S^{2+}$ . Для ізольованого нанокристала енергія формування вакансії  $V_x$  у заданому зарядовому стані при нульовій температурі визначається наступним виразом [20]:

$$E(x, q) = E_{CdS}(x, q) - E_{CdS} + \mu_x + E_F^q \quad (1)$$

де  $x$  – атом Cd чи S,  $q = 0, \pm 1, \pm 2$  - зарядовий стан вакансії,  $\mu_x$  – хімпотенціал кадмію чи сірки, у якості якого ми беремо повну енергію окремого атома.  $E_{CdS}(x, q)$  та  $E_{CdS}$  – повна енергія системи, що містить вакансію  $V_x^q$  та нейтральної бездефектної системи, відповідно, котрі знаходять при нульовій температурі — коли всі атоми системи знаходяться в положенні рівноваги.  $E_F^q$  – електрохімічний потенціал електронів при нульовій температурі, що у нашому випадку грає роль рівня Фермі відносно вершини валентної зони, яку для зручності вибирають за початок відліку енергії. Оскільки, в силу малості системи, додавання чи віднімання одного електрону призведе до суттєвого перерозподілу густини заряду, при розрахунку енергії формування заряджених дефектів рівень Фермі визначається як різниця повної енергії зарядженої (з заданим  $q$ ) та нейтральної ( $q = 0$ ) бездефектних систем. Фактично це енергія, яку необхідно затратити, щоб додати до системи  $q$  електронів без зміни геометричного положення атомів. Якщо ж дозволити зарядженій бездефектній системі релаксувати, то нульовій температурі буде відповідати вже інше геометричне положення атомів і, як наслідок, її повна енергія зміниться на величину енергії релаксації, відому як зсув Франка-Кондона:

$$E_r^q = E_{CdS}(q) - E_{CdS} - E_F^q \quad (2)$$

Важливою характеристикою структур з дефектами є енергія термодинамічних переходів, відома також як енергія іонізації дефектів — зміна зарядового стану дефекту шляхом приєднання електронів чи дірок. Енергія такого переходу визначається через енергії формування  $E(x, q_0)$  відповідних зарядових станів дефекту:

$$\varepsilon(x, q_0/q) = \frac{E(x, q_0) - E(x, q)}{q_0 - q} \quad (3)$$

У цьому виразі енергії формування розраховані для повністю релаксованих систем у відповідних зарядових станах. Якщо ж мова йде про швидкий процес перезарядження, такий як електрон-діркова рекомбінація, то отримуємо енергію оптичного переходу.

Розрахунки проводилися методом функціоналу густини з використанням програмного пакету GAMESS-US [21]. У якості моделі використовувався стехіометричний кластер сферичної форми з центром посередині Cd-S зв'язку, що містить 33 атоми кадмію та 33 атоми сірки  $Cd_{33}S_{33}$ . Початкова структура є гексагональною і збережено лише атоми, що мають не менше 2-х найближчих сусідів. Такий кластер є стехіометричним і відповідає “магічному числу” кількості атомів. Крім того, є експериментальні роботи, зокрема [22], у яких за допомогою мас-спектрального аналізу показано, що колоїдні наночастинки  $(CdSe)_{33}$  and  $(CdSe)_{34}$  є надзвичайно стійкими і у методі простого розчину переважно виростають кластери саме такого розміру. Це ж саме стосується і нанокристалів CdS, CdTe, ZnS та ZnSe. У роботі [23] аналогічним чином розраховувалися властивості НК CdTe та CdSe, які показали прекрасні результати з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [24-27] та набору ефективних ядерних потенціалів і відповідних базисних функцій Хей-Уодта [28-30]. Нами було проведено ряд тестових розрахунків для кластерів  $(Cd_{15}S_{15})$  з використанням різних наборів базисних функцій, які показали що для CdS базис LANL2DZ забезпечує адекватну кристалічну структуру і довжину Cd-S зв'язків.

Отже, в даній роботі проводилися розрахунки геометричної та електронної структури бездефектного НК  $Cd_{33}S_{33}$  у зарядових станах  $q = -2 \dots 2$ , кристала з вакансією кадмію  $V_{Cd}$  у зарядових станах  $q = -2 \dots 0$  та з вакансією сірки  $V_S$  у зарядових станах  $q = 0 \dots 2$ . Вакансії моделювалися шляхом видалення відповідного атома — кадмію ( $Cd_{32}S_{33}$ ) чи сірки ( $Cd_{33}S_{32}$ ) — з поверхні оптимізованого нанокристалу.

## II. Структурні релаксації вакансії

У процесі утворення дефекту відбувається модифікація геометрії нанокристала. У табл. 1 детально показано зміщення атомів сірки ( $S_1, S_2, S_3$ ) та кадмію ( $Cd_1, Cd_2, Cd_3$ ) найближчого оточення вакансій кадмію та сірки відповідно по відношенню до їх положень у оптимізованому бездефектному нанокристалі, а для заряджених дефектів також і по відношенню до положень у відповідному дефекті з меншим зарядом. Зокрема, для нейтральної вакансії кадмію, середньоквадратичне відхилення атомів від відповідних положень рівноваги у бездефектній

Таблиця 1

Зміщення атомів сірки ( $S_1, S_2, S_3$ ) та кадмію ( $Cd_1, Cd_2, Cd_3$ ) найближчого оточення вакансій кадмію та сірки

	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$D_{RMS}$		$Cd_1$	$Cd_2$	$Cd_3$	$D_{RMS}$
$V_{Cd}^0/Bare$	0,314	1,016	0,603	0,312	$V_S^0/Bare$	1,073	0,833	0,425	0,305
$V_{Cd}^{1-}/Bare$	0,351	0,237	0,806	0,230	$V_S^{1+}/Bare$	1,278	0,717	0,333	0,395
$V_{Cd}^{1-}/V_{Cd}^0$	0,178	1,054	1,088	0,388	$V_S^{1+}/V_S^0$	0,235	0,225	0,320	0,156
$V_{Cd}^{2-}/Bare$	0,326	0,603	0,962	0,471	$V_S^{2+}/Bare$	1,413	1,327	1,149	0,561
$V_{Cd}^{1-}/V_{Cd}^{1-}$	0,524	0,100	1,395	0,465	$V_S^{2+}/V_S^{1+}$	0,152	1,744	1,423	0,386

системі становить  $D_{RMS} = 0,3 \text{ \AA}$ , причому найбільше зміщення досягає  $1,1 \text{ \AA}$  і спостерігається для атомів сірки, що утворювали зв'язки з видаленим атомом, тоді як найменше зміщення у НК становить соті долі ангстрема. Для зарядженої вакансії кадмію  $V_{Cd}^{1-}$  зміщення дещо менші: для тих самих атомів сірки вони не перевищують у  $0,8 \text{ \AA}$ , а в цілому вся система релаксує на  $D_{RMS} = 0,23 \text{ \AA}$ . У відношенні до нейтральної вакансії, при перезаряджанні  $V_{Cd}(0/-)$  атоми найближчого оточення зміщуються сильніше, ніж при безпосередньому утворенні: середньоквадратичне відхилення у цьому випадку становить  $D_{RMS} \sim 0,4 \text{ \AA}$ . Найбільші зміни у геометрії НК відбуваються при утворенні вакансії  $V_{Cd}^{2-}$  як при перезаряджанні вакансії  $V_{Cd}^{2-}$ , так і при безпосередньому її утворенні. Зміщення найближчих атомів сірки знаходиться у межах  $0,3-1,4 \text{ \AA}$ , однак серйозні зміни відбуваються з геометрією всього НК: найбільше зміщення атомів становить  $2,7 \text{ \AA}$ , а в середньому релаксація досягає величини  $D_{RMS} \sim 0,5 \text{ \AA}$ .

Схожі релаксації НК супроводжують також і процес утворення вакансії сірки. У випадку нейтральної вакансії  $V_S^0$  зміщення найближчих до неї атомів кадмію досить великі,  $0,4 - 1,1 \text{ \AA}$ , а в цілому  $D_{RMS} = 0,3 \text{ \AA}$ , тобто релаксація системи такого ж порядку, як і для вакансії кадмію  $V_{Cd}^0$ . При утворенні позитивно зарядженої вакансії сірки  $V_S^{1+}$ , суттєвих зміщень зазнають всі атоми системи: максимальне зміщення становить  $1,3 \text{ \AA}$ , тоді як найбільше зміщення суміжних атомів кадмію  $1,2 \text{ \AA}$ , а середньоквадратичне  $D_{RMS} = 0,4 \text{ \AA}$ . При перезаряджанні  $V_S(0/1+)$  атоми зміщуються відносно недалеко — порядку  $0,2 - 0,3 \text{ \AA}$ , і у цілому середнє зміщення атомів НК становить  $D_{RMS} = 0,16 \text{ \AA}$ . Найбільша зміна геометрії суміжних атомів кадмію спостерігається для вакансії  $V_S^{2+}$ : зміщення найближчих атомів кадмію тут  $1,1 - 1,4 \text{ \AA}$ , а в середньому  $D_{RMS} = 0,56 \text{ \AA}$ . При перезаряджанні вакансії  $V_S(1+/2+)$  система також суттєво релаксує, найбільше зміщення становить  $1,7 \text{ \AA}$ , хоча середньоквадратичне зміщення тут  $D_{RMS} = 0,39 \text{ \AA}$ , що трохи менше ніж значення для безпосереднього утворення цієї вакансії.

### III. Електронні характеристики вакансій

У табл. 2 представлено енергії формування  $E_{form}$

**Таблиця 2**

Енергії формування  $E_{form}$  нейтральної та зарядженої вакансії кадмію і сірки, енергії іонізації  $E_F^q$  та енергії релаксації (енергії Франка-Кондона)  $E_r^q$

$E, \text{ eV}$	$q = -2$	$q = -1$	$q = 0$	$q = 1$	$q = 2$
$E_F^q, \text{ eV}$	-4,283	-3,130	-	7,392	16,965
$E_r^q, \text{ eV}$	-1,441	-0,089	-	-0,889	-1,872
$E_{form} V_{Cd}^q, \text{ eV}$	1,064	2,237	3,727	-	-
$E_{form} V_S^q, \text{ eV}$	-	-	5,992	4,523	1,877

нейтральної та зарядженої вакансії кадмію і сірки, отримані у виразі (1), енергії іонізації бездефектної системи  $E_F^q$  та енергії релаксації (енергії Франка-Кондона)  $E_r^q$  для заряджених вакансій.

Енергії формування розраховані для вакансій, що утворені безпосередньо з бездефектного нанокристалу. Як видно з таблиці, найбільша енергія потрібна для утворення нейтральної вакансії сірки, хоча в цілому всі значення енергій формування додатні. Важливо відмітити, що енергії формування заряджених вакансій значно менші, ніж для нейтральних: зі збільшенням енергії іонізації відбувається сильніша релаксація системи, що призводить до збільшення енергії Франка-Кондона. Особливо це стосується вакансії сірки, у якої навіть енергія іонізації у кілька разів вища, ніж для вакансії кадмію. Очевидно, для стехіометричних НК CdS утворення нейтральної вакансії сірки є малоімовірним, оскільки найнижча енергія формування належить вакансії  $V_S^{2+}$ . Однак, для великих НК, у яких сформовані чіткі грані, що містять іони лише одного сорту — металу чи халькогеніду, вакансії сірки вважаються найбільш імовірним дефектом, що створює відповідні енергетичні рівні у забороненій зоні і, відповідно, приймає участь у фотолюмінесценції [31]. У нашому ж випадку, утворення вакансії кадмію видається більш імовірним, хоча енергія формування вакансії  $V_S^{2+}$  співвимірна з відповідною енергією вакансії кадмію.

У табл. 3 представлено енергії термодинамічних переходів для вакансій кадмію і сірки, розраховані за виразом (3). "Thermal" означають енергії, отримані для випадку коли процес відбувається повільно і кінцевий стан дефекту має іншу, релаксовану геометричну структуру, тобто ця енергія враховує ефект Франка-Кондона. Енергія "Optic" відповідає

**Таблиця 3**

Енергії термодинамічних переходів для вакансій кадмію і сірки. Позначення дивіться у тексті

$V_{Cd}$	Thermal $\epsilon, \text{ eV}$			Optic $\epsilon, \text{ eV}$			$V_S$	Thermal $\epsilon, \text{ eV}$			Optic $\epsilon, \text{ eV}$		
	$q_0/q$	0	-1	-2	0	-1		-2	$q_0/q$	0	1	2	0
0	0,0	1,49	1,33	0,0	0,1	0,11	0	0,0	1,47	2,06	0,0	0,76	0,46
-1	-1,49	0,0	1,17	-2,71	0,0	0,47	1	-1,47	0,0	2,65	-1,95	0,0	0,94
-2	-1,33	-1,17	0,0	-2,16	-1,54	0,0	2	-2,06	-2,65	0,0	-2,43	-2,44	0,0

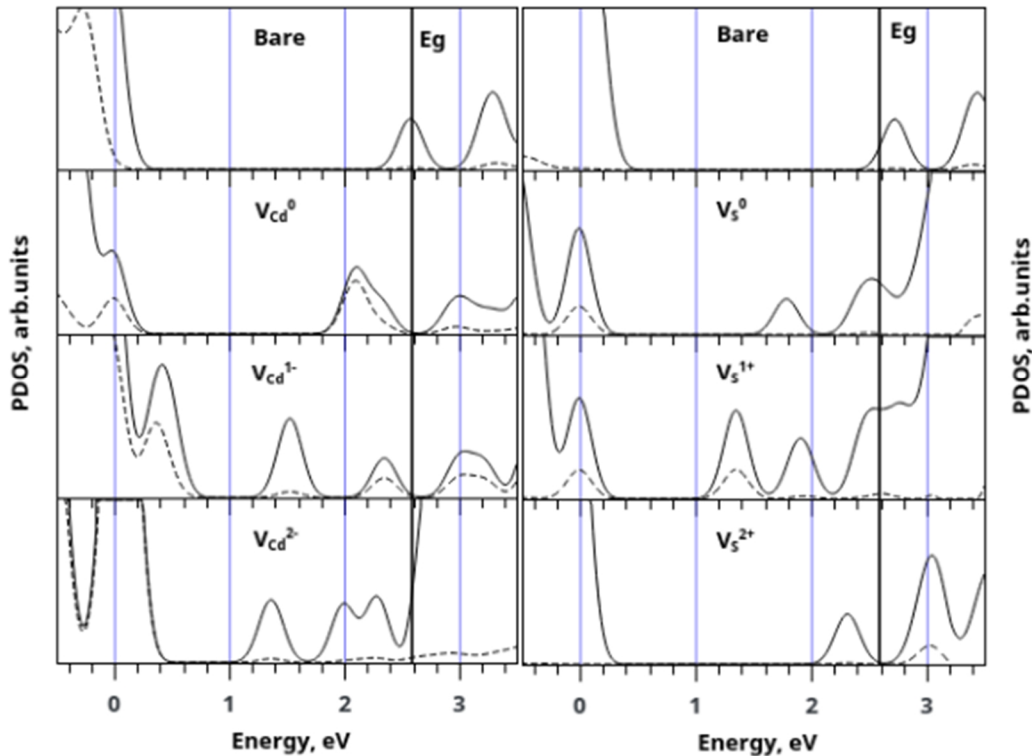


Рис. 1. Густина станів повна (суцільна лінія) та парціальна (пунктирна лінія) густина станів нейтральних та заряджених вакансій кадмію і сірки.

швидкому, “оптичному” переходу, коли атомна конфігурація не встигає змінитися. Пораховані також і зворотні переходи, тобто розглянуто процеси “заряджання” і “розряджання” дефектів. Варто відмітити, що зворотні процеси мають від’ємні енергії, а тому не дадуть жодних смуг у забороненій зоні.

Для термодинамічних процесів заряджання дефектів ситуація дещо інша. У випадку вакансії кадмію у забороненій зоні можуть спостерігатися практично всі можливі переходи (0/-1), (0/-2) та (-1/-2), причому це стосується як оптичних, так і Франк-Кондонівських переходів. Для вакансії сірки оптичні переходи можливі всі - (0/+1), (0/+2) та (+1/+2), однак Франк-Кондонівські можливі лише два — (0/+1) та (0/+2), перехід (+1/+2) має енергію, що перевищує ширину забороненої зони нанокристала.

На рис. 1 показано повну та парціальну густину станів нейтральних та заряджених вакансій кадмію і сірки. Парціальна густина станів сформована лише станами найближчих атомів, що приймають участь у формуванні відповідної вакансії: атоми сірки  $S_1$ - $S_3$  для вакансії кадмію та  $Cd_1$ - $Cd_3$  для вакансії сірки. Лінії для всіх систем отримані з використанням Гаусової згортки з параметром розмиття 0,25 eV і вирівняні за рівнем НОМО, енергія якого встановлена рівною нулю. Як видно, густина станів початкового, бездефектного НК, має чисту заборонену зону з шириною  $E_g = 2,6$  eV. Найближчі атоми сірки дають енергетичні стани в околі рівня НОМО (вершини валентної зони), а стани кадмію — в глибині валентної зони та зони провідності. При утворенні нейтральної вакансії кадмію поблизу дна

зони провідності формується виражений пік, сформований станами атомів  $S_1$ - $S_3$ , які також проявляються у вигляді розмитої смуги у вершині валентної зони. Цей розмитий пік стає чітко вираженим при зарядовому стані вакансії  $q = -1$ , що формує акцепторний рівень, а у забороненій зоні з’являються нові смуги, пов’язані не лише з найближчим оточенням, а і з релаксацією всіх атомів системи, яка була описана раніше. Саме ця “загальна” релаксація стає визначальною у формуванні більш делокалізованих станів при перезарядженні вакансії до стану  $q = -2$ , тоді як стани атомів  $S_1$ - $S_3$  у цьому випадку формують чіткий пік поблизу вершини валентної зони. Саме наявність чітко вираженого піку густини станів при утворенні однозарядної вакансії кадмію означає, що через ці центри може відбуватись випромінювальна рекомбінація в НК CdS. Цей результат є теоретичним підтвердженням висловлених в деяких роботах припущень про те, що поверхневі однозарядні акцепторні вакансії кадмію є центрами люмінесценції. Дійсно, пік густини станів для цього випадку розташований на енергетичній відстані  $\Delta E \approx 0,4$  eV від стелі валентної зони. Крім того, близька до цієї величини енергії перезаряджання (-1/-2) для вакансії кадмію (див. табл. 3). В спектрах ФЛ НК CdS якраз спостерігається смуга  $E \approx 2,2$  eV, що відповідає переходам нерівноважних електронів з зони провідності на цей рівень. Слід відмітити, що в роботі [7] дві близько розташовані смуги ФЛ НК CdS в області 2,1 – 2,3 eV пов’язувались з міжвузловими іонами сірки. З огляду на результати, отримані в даній роботі, можна припустити, що одна з цих смуг пов’язана з однозарядними вакансіями

кадмію, а друга – з міжвузловими іонами сірки. Для підтвердження цього припущення необхідно провести розрахунки розподілу густини станів в НК CdS для випадку міжвузлової сірки. Такі розрахунки будуть проведені нами в окремій роботі.

Щодо вакансії сірки, то стани атомів кадмію найближчого оточення Cd<sub>1</sub>-Cd<sub>3</sub> проявляються у забороненій зоні лише при утворенні вакансії V<sub>S</sub>(q = +1). Також вони утворюють чіткий пік у верхині забороненої зони у системі з нейтральною та зарядженою q = +1 вакансією. Всі інші піки, що виникають у забороненій зоні, пов'язані із загальною релаксацією системи. Крім того, важливо відмітити, що досліджувана система є відносно невеликою, і відсутність навіть одного атома, очевидно, впливає на розмір системи і, як наслідок, на її енергетичний спектр. Тому найважливішою є інформація про заряджені дефекти, оскільки в цьому разі мова йде про системи з однаковою кількістю атомів.

## Висновки

У даній роботі ми дослідили процеси

формування нейтральних та заряджених вакансій кадмію та сірки, розрахували спектр густини станів нейтральних і заряджених вакансій кадмію та сірки. Знайдено, що для однозарядних вакансій кадмію акцепторного типу проявляється чітко виражений пік густини станів на енергетичній відстані ≈0.4 eV від стелі валентної зони. Цей результат свідчить про те, що однозарядні вакансії кадмію є центрами випромінювальної рекомбінації в НК CdS.

**Купчак І.М.** - кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

**Серпак Н.Ф.** — аспірант відділу напівпровідникової нанофотоніки;

**Капуш О.А.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

**Корбутяк Д.В.** – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу напівпровідникової нанофотоніки.

- [1] J.J. Ramsden, M. Grätzel, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1 (80), 919 (1984).
- [2] A. Dumbrava, C. Badea, G. Prodan, V. Ciupina, Chalcogenide Lett. **7**, 111 (2010).
- [3] S.V. Sorokin, S.V. Gronin, I.V. Sedova, M.V. Rakhlin, M.V. Baidakova, P.S. Kopyev, A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonsky, N.A. Gamov, E.V. Zhdanova, M.M. Zverev, C.S. Revimov, and S.V. Ivanov, Fiz. Tehn. Poluprov., 49, 342 (2015).
- [4] A. Mukherjee, B. Satpati, S.R. Bhattacharyya, R. Ghosh, P. Mitra, Phys. E 65, 51 (2015).
- [5] S. Wang, W. Dong, X. Fang, S. Wu, R. Tao, Z. Deng, J. Shao, L. Hu, and J. Zhu, J. Power Sources, 273, 645 (2015).
- [6] M. Tomakin, M. Altunbaş, E. Bacaksiz, Ş. Çelik, Thin Solid Films, 520, 2532 (2012).
- [7] Y. Li, S. Q. Yuan, X. J. Li, Mater. Lett., 136, 67 (2014).
- [8] C. Wu, L. Wang, Z. Zhang, X. Zhang, Q. Peng, J. Cai, Y. Yu, H. Guo, J. Jie, Front. Optoelectron. China, 4, 161 (2011).
- [9] T. Inoshita, H. Sakaki, Phys. B, 227, 373 (1996).
- [10] U. Bockelmann, T. Egeler, Phys. Rev. B, 46, 15574 (1992).
- [11] A.V. Fedorov, A.V. Baranov, I.D. Rukhlenko, T.S. Perova, K. Berwick, Phys. Rev. B, 76, 45332 (2007).
- [12] T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, and T. Arai, J. Phys., 14, 9743 (2002).
- [13] S.V. Rempel, A.D. Levin, A.Yu. Sadagov, A.A. Rempel, Fiz. Tverd. Tela 57, 1087 (2015).
- [14] G.Y. Rudko, I.P. Vorona, V.I. Fediv, A. Kovalchuk, J.E. Stehr, B.D. Shanina, W.M. Chen, I.A. Buyanova, Nanoscale Res. Lett., 12, 130 (2017).
- [15] V.M. Skobeev, V.A. Smyntina, A.I. Sviridova, D.A. Strutz, and A.V. Tyurin, Journal of Applied Spectroscopy, 75, 556 (2008).
- [16] P. Mandal, S.S. Talwar, S.S. Major, R.S. Srinivasa, J. Chem. Phys., 128, 114703 (2008).
- [17] H. Lee, H. Yang, P.H. Holloway, Phys. B, 404, 4364 (2009).
- [18] S.Q. Yuan, P.F. Ji, Y. Li, Y.L. Song, F.Q. Zhou, Adv. Optoelectron., 2015, 1 (2015).
- [19] V. Smyntyna, B. Semenenko, V. Skobeeva, and M. Malushin, Electronics and Information Technologies, 45 (2012).
- [20] C.G. Van de Walle, J. Appl. Phys. 95, 3851 (2004).
- [21] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, J. Comput. Chem., 14, 1347 (1993).
- [22] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y.A. Barnakov, I.M. Dmitruk, T. Nirasawa, V.R. Romanyuk, V. Kumar, S.V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R.V. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe, Nat. Mater., 3, 99 (2004).
- [23] A.E. Kuznetsov, D. N. Beratan, J. Phys. Chem. C, 118, 7094 (2014).
- [24] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem., 98, 11623 (1994).
- [25] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1200 (1980).
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785 (1988).
- [27] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 5648 (1993).

- [28] P.J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 82, 299 (1985).
- [29] W.R. Wadt, P.J. Hay, J. Chem. Phys., 82, 284 (1985).
- [30] P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys., 82, 270 (1985).
- [31] A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2850 (2015).

I.M. Kupchak, N.F. Serpak, O.A. Kapush, D.V. Korbutyak

## **Electronic Properties of Surface Vacancies in CdS Nanocrystals**

*V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine, 45, Prospect Nauky, Kyiv 03680, Ukraine,  
[kupchak@isp.kiev.ua](mailto:kupchak@isp.kiev.ua)*

Structural and electronic characteristics of neutral and charged vacancies of cadmium and sulfur in CdS nanocrystals have been studied using the density functional method with hybrid exchange-correlation functional. Total and partial density of states, formation energies and the energies of thermodynamic transitions were calculated. Based on these theoretical findings and available experimental data, we can confirm the assumption, that the singly charged vacancies of cadmium are the centers of radiative recombination in such the structures.

**Key words:** Cadmium sulfide, nanocrystal, photoluminescence, vacancy, density functional method.

Г.П. Гайдар

## Вплив термовідпалів і способів охолодження на електрофізичні параметри n-Si, легованого домішкою фосфору через розплав і методом ядерної трансмутації

*Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки, 47, Київ, 03680, Україна, e-mail: [gaydar@kinr.kiev.ua](mailto:gaydar@kinr.kiev.ua)*

У роботі досліджено вплив різних режимів термообробки на кінетику електронних процесів у кристалах кремнію, легованих домішкою фосфору через розплав та методом ядерної трансмутації. Встановлено найбільш значний вплив охолодження при проміжному значенні швидкості охолодження ( $u_{охол} \approx 15^\circ\text{C/хв}$ ) після високотемпературного відпалу на основні електрофізичні параметри трансмутаційно легованих кристалів n-Si (P). Виявлено і пояснено особливості змін параметрів анізотропії рухливості і термоерс, виміряних на кристалах кремнію різних способів легування, як у вихідному стані, так і після високотемпературного відпалу при використанні різних швидкостей охолодження.

**Ключові слова:** електрофізичні параметри, n-кремній, способи легування, параметри анізотропії, термічний відпал, швидкість охолодження.

*Стаття поступила до редакції 31.01.2018; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Вступ

На даний час і, напевне, в найближче десятиліття, елементарні напівпровідники залишатимуться профільюючим матеріалом електронної техніки [1-3]. Так, германій надвисокої чистоти завдяки прозорості в інфрачервоній області спектра широко використовується у виробництві елементів інфрачервоної оптики: лінз, призм, оптичних вікон датчиків тощо [4-6]. Надвеликі і надшвидкі інтегральні схеми, нові елементи мікроелектроніки створюються на основі кремнію, який, завдяки значним природним запасам вихідної сировини, є найзручнішим і найдешевшим напівпровідниковим матеріалом [7-9].

У технології виготовлення напівпровідникових приладів (особливо в планарній) на різних стадіях їх готовності використовується ряд термовідпалів, причому умови, за яких відповідні напівпровідникові об'єкти охолоджуються від температури відпалу, можуть суттєво відрізнятися. Тому як у науковому відношенні, так і для практичних застосувань в електроніці представляло інтерес дослідження впливу не лише температури відпалу, але також і швидкості охолодження зразків на кінетичні коефіцієнти у монокристалах кремнію.

Окрім цього, при створенні приладів сучасної

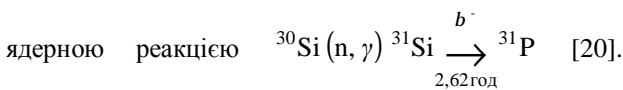
твердотільної електроніки не менш важливим технологічним способом є легування напівпровідників необхідними домішками до потрібних концентрацій, що дозволяє направлено змінювати властивості матеріалів [10, 11]. Домішкові атоми вводять у заборонену зону напівпровідника локальні рівні, які виступають в ролі постачальників електронів у зону провідності (донори) або пасток для них, забезпечуючи появу дірок у валентній зоні (акцептори), чи відіграють роль центрів випромінювальної або безвипромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду [12, 13]. Домішкові атоми вводяться в об'єм зливків чи шарів на різних стадіях росту, щоб цілеспрямовано змінити їхній питомий опір і сформувати потрібні структури. Для цього розроблено і освоєно досить широкий набір методів, основними з яких є наступні: введення домішки в розплав або газове середовище при вирощуванні кристалів і плівок; дифузія домішки з поверхневих джерел; введення домішки з пучка прискорених іонів [14-16].

Якщо на початковій стадії розвитку твердотільної електроніки зазначені методи цілком задовольняли рівню тих задач, які виникали тоді, то з подальшим ускладненням напівпровідникових приладів виявилися серйозні обмеження традиційних методів, пов'язані, насамперед, із неоднорідностями



матеріалу і структурними дефектами кристала, які проявлялися при дифузії та в інших технологічних операціях. Одним із принципово важливих шляхів покращення якості напівпровідникових кристалів є розробка і практичне освоєння методів їх легування, які могли б забезпечувати однорідний за об'ємом розподіл легуючих домішок при збереженні структурної досконалості кристалу [17, 18].

У зв'язку з цим заслуговує на увагу один із важливих напрямків технології отримання однорідних (за розподілом домішки фосфору) кристалів кремнію – метод трансмутаційного легування [19], коли легуючий фосфор вводиться в об'єм кремнію за рахунок ядерної трансмутації, тобто шляхом опромінення високочистого Si [вирощеного методом безтигельної зонної плавки] потоком повільних (теплових) нейтронів. Це приводить в об'ємі опромінованих кристалів до перетворення атомів кремнію в атоми фосфору у відповідності з



Опромінення кремнію тепловими нейтронами супроводжується також опроміненням швидкими нейтронами і *g*-компонентою реакторного спектру. У результаті отримують монокристали Si, насичені радіаційними дефектами. Крім того, після опромінення кремнію нейтронами ядерного реактора, атоми  ${}^{31}\text{Si}$  (які спонтанно переходять у  ${}^{31}\text{P}$ ) виявляються зазвичай у міжвузлових положеннях, які відповідають електрично неактивним станам. Таким чином, для відпалу радіаційних дефектів та активації атомів  ${}^{31}\text{P}$ , які в об'ємі Si проявляють донорні властивості лише у вузлах ґратки, трансмутаційно легований кремній обов'язково піддають так званому технологічному відпалу (при температурі відпалу  $T_{\text{відп}} = 800 \div 850 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $1 \div 2$  год) [21].

Оскільки, як показав експеримент [22], трансмутаційно леговані кристали відрізняються від звичайних кристалів, вирощених методом Чохральського та легованих домішкою фосфору через розплав, підвищеною гомогенністю в розподілі легуючої домішки за об'ємом кристала, то виникало питання, чи знаходять свій прояв у трансмутаційно легованих кристалах Si подібні переваги (в порівнянні зі звичайними кристалами) і тоді, коли в якості пробних будуть використані явища, пов'язані з розсіянням фононів, а не електронів. Такий методологічний підхід (у разі його дієвості) буде еквівалентним, в принципі, розширенню можливостей методики, оскільки де-бройлівська довжина хвиль фононів задовольняє нерівності  $\lambda_{\text{ф}} \ll \lambda_{\text{е}}$ .

Метою даної роботи було дослідження впливу різних видів термообробки (температура, тривалість термовідпалу, швидкість охолодження кристалів від температури відпалу до кімнатної температури) на найбільш важливі електрофізичні і термоелектричні параметри (концентрації основних носіїв заряду, їх рухливості, параметри анізотропії рухливості і термоерс) у кристалах n-Si (P) різного технологічного походження.

## I. Стимульовані термовідпалами зміни електрофізичних параметрів бездислокаційних кристалів n-Si іP

Досліджувані бездислокаційні кристали кремнію вирізали так, щоб вектор струму  $\vec{J}$  у зразках знаходився у площині шарів росту, що звільняло від необхідності приймати до уваги вплив шарів росту при аналізі отриманих результатів.

Для проведення дослідів зразки використовували з різним вмістом як легуючої домішки фосфору, так і залишкової домішки кисню. Тобто вони підбиралися за принципом подібності (чи суттєвої відмінності) за їх питомим опором (чи концентрацією носіїв заряду) з числа вирощених як методом Чохральського (Cz), так і методом безтигельної зонної плавки (FZ), з урахуванням також специфіки легування домішкою фосфору через розплав чи методом ядерної трансмутації.

Для досліджених зразків в табл. 1 і 2 приведені (для 300 і 77,4 K) як вихідні дані щодо рухливостей носіїв заряду ( $m$ ) та їх концентрацій ( $n_e$ ), отримані до термічного відпалу (ТВ) [відпал при  $T_{\text{відп}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $t = 2$  год проводився у вакуумі], так і дані, отримані на відпалених зразках при різних швидкостях їх охолодження ( $v_{\text{охол}} \approx 1$  і  $1000 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ ). При швидкому ( $v_{\text{охол}} \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) охолодженні зразки з печі, в якій проводився відпал, скидалися у ванну з трансформаторним маслом кімнатної температури, а при повільному ( $v_{\text{охол}} \approx 1 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) – охолоджувалися разом із піччю.

На відміну від тенденції до зниження концентрації носіїв заряду  $n_e$  при термовідпалах із повільним і швидким охолодженням, характерної як для низькоомних ( $\rho_{300\text{K}} \approx 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), так і для високоомних ( $\rho_{300\text{K}} \approx 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) зразків (див. табл. 1), зміни значень рухливості при однотипних відпалах названих кристалів протилежно направлені: рухливість у низькоомних зразках проявляє тенденцію до зростання, а у високоомних зразках – до зниження. Імовірно, підвищення рухливості носіїв заряду після високотемпературного відпалу в низькоомних кристалах пов'язане з температурним "руйнуванням" термодонорів у зразках, збагачених на домішку кисню (табл. 1).

У групі зразків з підвищеним вмістом залишкової домішки кисню [ $N_{\text{Oi}} \approx (2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ] характерною для низькоомних кристалів виявилася наявність енергетичного рівня більш глибокого залягання у порівнянні з тим, який був у слабо легованих (тією ж домішкою фосфору) кристалах. Свідченням цього є сильне зниження (приблизно у 2,5 рази) концентрації  $n_e$  з переходом від вимірів при 300 K до вимірів при 77,4 K, що не спостерігалось у випадку більш високоомних зразків.

Менш помітними виявилися зміни концентрації носіїв заряду з термовідпалами у кристалах зі зниженим вмістом залишкової домішки кисню [ $N_{\text{Oi}} \approx (5 \div 10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ] (див. табл. 2). Оскільки рівень легуючої домішки в кристалах табл. 2 не

Таблиця 1

Зміни електрофізичних параметрів n-Si ⟨P⟩ з підвищеним вмістом залишкової домішки кисню  
 $[N_{O_i} \approx (2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}]$  під впливом термічних обробок

Метод вирощування	T, К	Термовідпал (1200 °С, 2 год) і охолодження	$\rho_{300\text{K}} = 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$		$\rho_{300\text{K}} = 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	
			$n_e \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$n_e \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
n-Si ⟨P⟩, Cz в атмосфері Ar	300	До ТВ	8,76	1380	4,80	1840
		1 °С/хв	8,64	1360	3,90	1680
		1000 °С/хв	8,46	1420	3,00	1760
	77,4	До ТВ	3,66	8050	5,38	20100
		1 °С/хв	3,49	8270	4,30	19300
		1000 °С/хв	3,44	9580	2,64	19800

Таблиця 2

Зміни електрофізичних параметрів n-Si ⟨P⟩ зі зниженим вмістом залишкової домішки кисню  
 $[N_{O_i} \approx (5 \div 10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}]$  під впливом термічних обробок

Метод вирощування і легування кристала	T, К	Термовідпал (1200 °С, 2 год) і охолодження	$\rho_{300\text{K}} \approx 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	
			$n_e \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
n-Si ⟨P⟩, FZ в атмосфері аргону	300	До ТВ	2,10	1790
		1 °С/хв	2,49	1710
		1000 °С/хв	2,68	1670
	77,4	До ТВ	2,78	18400
		1 °С/хв	2,51	18050
		1000 °С/хв	2,54	17350
n-Si ⟨P⟩, легований методом ядерної трансмутації	300	До ТВ	2,28	1670
		1 °С/хв	2,67	1730
		1000 °С/хв	2,60	1700
	77,4	До ТВ	2,38	17100
		1 °С/хв	2,30	17950
		1000 °С/хв	2,20	17800

співпадає з  $n_e$  ні високоомного, ні низькоомного зразків із табл. 1, то при аналізі результатів табл. 2 є сенс порівнювати між собою лише дані для кристалів, що фігурують тільки в цій таблиці.

Виявилось, що тенденції у зміні рухливості після термовідпалів у кристалах, легованих звичайним способом і шляхом трансмутації, протилежно направлені: у звичайних кристалах проявляється (як видно з табл. 2) тенденція до спаду  $\mu$  тоді як у трансмутаційно легованих зразках – до незначного зростання. Це твердження залишається вірним для дослідів, що проводилися як при 300 К, так і при 77,4 К. Підвищення рухливості після термовідпалу трансмутаційно легованих зразків пов'язане з більш повним відпалом (при 1200 °С) тих дефектів, які не були повністю усунені стандартним технологічним відпалом, що входить окремою процедурою в технологію нейтронного трансмутаційного легування.

Дослідження, проведені за допомогою електронної мікроскопії високої роздільної здатності, показали, що преципітати, які утворюються у кристалах кремнію із залишковою домішкою кисню при термовідпалах, мають аморфну  $(\text{SiO})_x$  структуру [23].

Утворення пластинчатих преципітатів

спостерігається до  $T_{\text{відн}} = 1000 \text{ °С}$ . З підвищенням  $T_{\text{відн}}$  від 600 до 1000 °С їх концентрація знижується від  $10^{11}$  до  $10^7 \text{ см}^{-3}$ , але при цьому розмір преципітатів зростає від 1,5 до 1000 нм [23, 24].

При більш високих  $T_{\text{відн}} = 1200 \text{ °С}$  утворюються великі пластинчаті преципітати, які складаються з аморфної  $\text{SiO}_x$  фази. Утворення кисневих преципітатів призводить до виникнення механічних напружень унаслідок різниці молекулярних об'ємів окислу Si і матриці. Ці напруження можуть частково зменшуватися за рахунок емісії міжвузлових атомів Si із преципітату в матрицю. Отже, зниження ступеня пересичення твердого розчину кисню в кремнії (за рахунок кисневої преципітації) приводить до пересичення матриці кремнію власними міжвузловими атомами. Кількість атомів кремнію, емісійно вбудованих у міжвузля кристалічної ґратки в результаті приєднання до преципітату одного атома кисню, може бути розрахована за формулою [23]

$$b = \frac{d_{\text{Si}} - d_{\text{SiO}_2}}{2 d_{\text{SiO}_2}} \approx 0,5, \quad (1)$$

де  $d_{\text{Si}}$  і  $d_{\text{SiO}_2}$  – молекулярні густини Si та  $\text{SiO}_2$

Таблиця 3

Вплив різних швидкостей охолодження після високотемпературного відпалу на основні холлівські параметри трансмутаційно легованих кристалів n-Si (P)

Умови термовідпалу і охолодження		$r$ , Ом·см	$n_e \cdot 10^{-13}$ , см <sup>-3</sup>	$m_{77,4K}$ , см <sup>2</sup> /В·сек
$T_{відп}$ і його тривалість	$u_{охол}$ , °C/хв			
1200 °C, 2 год	1000	4,62	6,61	20500
	15	9,18	3,60	18800
	1	5,55	5,66	20100
Вихідні кристали		4,56	6,42	21400

відповідно.

Формування дислокаційних петель із міжвузлових атомів Si супроводжується зниженням локальних механічних напружень кристалічної ґратки.

Якщо кисневмісний кристал Si до високотемпературного термовідпалу був підданий попередньому низькотемпературному відпалу (чи зазнав його в процесі самого вирощування), то в такому кристалі вже будуть існувати зародкові центри кристалізації. Ця обставина при високих температурах відпалу суттєво впливатиме на морфологію преципітатів, що зумовлює зміну їх форми від пластинчасто-подібної до вигляду зрізаних октаєдрів [24] із гранями, паралельними до площин (111)<sub>Si</sub> [23]). Преципітати, які утворюються при термовідпалі в області 1200 °C, мають розкид за розмірами у межах від 0,015 ÷ 0,020 мкм (15 ÷ 20 нм) до 0,1 мкм. Отже, ці преципітати (з їх локальним оточенням у вигляді механічно-напруженої кристалічної ґратки разом із гетерованими атомами домішок) є всі підстави розглядати як статистично-розкидані по об'єму кристала неоднорідності херрінґівського типу [25].

## II. Вплив високотемпературного відпалу та різних швидкостей охолодження на холлівські параметри трансмутаційно легованих кристалів n-Si іРп

Для постановки експерименту були використані трансмутаційно леговані зразки n-Si (P), виходячи з наступних міркувань: розподіл домішкових атомів фосфору в таких кристалах більш однорідний і, крім того, саме цей матеріал є профілюючим у планарній промисловій технології, де подібні термовідпали широко використовуються. Експеримент проводився на слабо легованих кристалах кремнію, в дослідах з якими вимірювані параметри більші за абсолютною величиною і, отже, можуть бути виміряні з меншою ймовірністю на похибки.

Типові результати таких дослідів, проведених на трьох серіях зразків трансмутаційно легованого

кремнію (по 4-и зразки у кожній серії) з наступним усередненням, наведені в табл. 3. Як видно з табл. 3, навіть зразки, вирізані з одного й того ж зливку, а отже, вирощені, леговані і відпалені в тотожних умовах, у залежності від умов охолодження зазнають досить відчутних змін, які, безумовно, необхідно приймати до уваги при інженерних розробках і тих змінах, що час від часу вносяться в планарну технологію з метою її вдосконалення.

Таким чином, характерною особливістю одержаних результатів є те, що:

1) на параметри  $r$ ,  $n_e$  і  $m$  відпалених монокристалів n-Si в конкретних умовах (близьких до практично використовуваних у планарній технології виготовлення напівпровідникових приладів, у тому числі інтегральних і великих інтегральних схем) суттєво впливає швидкість охолодження напівпровідникових об'єктів від  $T_{відп} = 1200$  °C до кімнатної;

2) найбільш помітні зміни параметрів ( $r \approx 101,3$  %;  $n_e \approx 43,9$  %;  $m \approx 12,2$  %) відпалених кристалів (при 1200 °C протягом 2 год) виникають не при екстремально-високих чи низьких швидкостях охолодження ( $u_{охол} \approx 1000$  чи 1 °C/хв), а при деякому проміжному значенні цієї швидкості (у нашому випадку проміжною швидкістю охолодження кристалів була  $u_{охол} \approx 15$  °C/хв). А це означає, що при монотонному охолодженні відпаленого кристала в домішково-дефектній системі відбувається процес, який у широкому діапазоні швидкостей охолодження (від 1 до 1000 °C/хв) змінюється немонотонно в залежності від швидкості охолодження. Тобто цей процес характеризується наявністю екстремуму в зміні параметрів, про що свідчать найбільш істотні відхилення значень вимірюваних параметрів не тільки від аналогічних значень у вихідних зразках, але також і у відпалених кристалах, які охолоджувалися з максимально високою і максимально низькою швидкостями. Максимум цієї функції, звичайно, не можна прив'язувати безпосередньо до  $u_{охол} \approx 15$  °C/хв, адже його положення між граничними значеннями швидкостей охолодження, використаними в даній роботі, не відоме.

Таблиця 4

Зіставлення параметрів анізотропії, виміряних на кристалах *n*-Si, легованих домішкою фосфору через розплав і методом ядерної трансмутації

$r_{300K}$ , Ом·см	$n_{e77,4K} \cdot 10^{-13}$ , см <sup>-3</sup>	$m_{77,4K} \cdot 10^{-4}$ , см <sup>2</sup> /В·с	$K$	$M$	Спосіб легування
200	1,9	1,95	5,4	6,6	Cz
200	1,7	2,05	5,6	4,8	Повільні нейтрони
55	5,7	1,90	5,3	6,4	Cz
55	5,7	2,15	5,4	4,9	Повільні нейтрони

### III. Зіставлення параметрів анізотропії, виміряних на монокристалах *n*-Si $\dot{A}$ Pї, легованих домішкою фосфору через розплав і шляхом ядерної трансмутації

Вивчалися дві групи зразків *n*-Si (P) – звичайні і трансмутаційно леговані. Експериментальні дослідження проводилися на зразках, які мали необхідну кристалографічну орієнтацію (довжина їх співпадала з напрямком [100]), що дозволяло проводити виміри змін питомого опору  $r$  з тиском  $X$ , виводячи функцію  $r(X)$  на насичення ( $\lim_{X \rightarrow \infty} r(X) = \rho_{\infty}$ ). Таке насичення досягалося за умов  $T = 77,4$  К,  $\dot{X} \parallel \dot{J} \parallel [100]$  ( $\dot{J}$  – струм) і  $X \geq (0,6 \div 1,0)$  ГПа та забезпечувало отримання параметра анізотропії рухливості електронів  $K$  у рамках окремо взятого ізоенергетичного еліпсоїда за формулою [26]

$$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (2)$$

де  $r_0$  – питомий опір при  $X=0$ ;  $m_{\parallel}$ ,  $m_{\perp}$  – рухливості носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Значення параметра анізотропії термоерс захоплення електронів фононами  $M$  визначали за формулою [21]

$$M = \frac{\alpha_{\parallel}^{\phi}}{\alpha_{\perp}^{\phi}} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha^e}{\alpha_{\infty} - \alpha^e} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^{\phi}}{\alpha_{\infty}^{\phi}} - 1}, \quad (3)$$

$$\alpha_0^{\phi} = \alpha_0 - \alpha^e, \quad (4)$$

$$\alpha_{\infty}^{\phi} = \alpha_{\infty} - \alpha^e, \quad (5)$$

де  $\alpha_0^{\phi}$ ,  $\alpha_{\infty}^{\phi}$  – фононні складові термоерс без тиску ( $X=0$ ) і в насиченні ( $X \rightarrow \infty$ ), які дорівнюють дослідним даним ( $a_0$  і  $a_{\infty}$ ) без електронної

(дифузійної)

складової

$$\alpha^e = \frac{k}{e} \left[ 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{n_0 h^3} \right] \quad (\text{формула})$$

Писаренка);  $n_0$  – концентрація носіїв заряду;  $e$  – заряд електрона;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура;  $h$  – стала Планка;  $m^* = N^{2/3} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$  – ефективна маса густини станів;  $N$  – число ізоенергетичних еліпсоїдів, зокрема для *n*-Si  $N = \begin{cases} 6 & \text{при } X=0, \\ 2 & \text{при } X \geq 0,6 \text{ ГПа} \end{cases}$ ;  $m_{\parallel}$ ,  $m_{\perp}$  – ефективні маси вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Використавши експериментально виміряні (при  $T \approx 85$  К) значення термоерс у недеформованих ( $a_0$ ) і деформованих ( $a_{\infty}$ ) звичайних і трансмутаційно легованих зразках *n*-Si (зі значеннями питомого опору при кімнатній температурі  $r_{300K} \approx 200$  і 55 Ом·см), а також звільнивши ці дані, відповідно до (4) і (5), від внеску електронної (дифузійної) компоненти термоерс захоплення  $M$ , який характеризує фононну підсистему (див. табл. 4).

Результати порівняльних дослідів вказували на те, що при співпадаючих (у межах похибок вимірів) величинах  $K$ , значення параметра  $M$  у трансмутаційно легованих зразках суттєво нижчі ( $\sim 5$ ), ніж у кристалах, легованих тією ж домішкою фосфору, але через розплав ( $\sim 6,5$ ) (див. табл. 4). Це наводило на думку, що в процесі стандартного технологічного відпалу після трансмутаційного легування (при  $\sim 800$  °С протягом 2 год) радіаційні дефекти усуваються не повністю. І ці залишкові дефекти не виявляють помітного впливу на електронну підсистему, але суттєво змінюють ефекти, які протікають за участю довгохвильових фононів. Можна було припустити, що відпал трансмутаційно легованих кристалів при більш високих температурах з подальшим різким охолодженням зможе якщо не повністю, то хоча б частково, трансформувати ці залишкові дефекти в такі точкові дефекти, на яких фонони будуть розсіюватися менш ефективно. Такий процес мав би супроводжуватися зростанням параметра  $M$ , що і

Таблиця 5

Вплив високотемпературного відпалу і різних швидкостей охолодження на параметри анізотропії у кристалах *n*-Si ⟨P⟩ різного способу легування

Зразки <i>n</i> -Si		$n_{e77,4K} \cdot 10^{-13},$ см <sup>-3</sup>	$m_{77,4K} \cdot 10^{-4},$ см <sup>2</sup> /В·с	<i>K</i>	<i>M</i>	Спосіб легування
Вихідний		5,50	1,95	5,25	6,30	Cz
1200 °С, 2 год	1000 °С/хв	5,65	2,00	5,20	5,70	
	1 °С/хв	5,10	2,00	5,25	5,20	
Вихідний		5,72	2,14	5,25	5,40	Повільні нейтрони
1200 °С, 2 год	1000 °С/хв	5,92	2,05	5,55	7,60	
	1 °С/хв	5,10	2,00	5,50	7,20	

було підтверджено в дослідях при вивченні впливу високотемпературних відпалів і різних швидкостей охолодження на параметри анізотропії у зразках *n*-Si, легованих домішкою фосфору двома різними способами.

Вивчалися дві групи зразків *n*-Si ⟨P⟩, леговані через розплав та методом ядерної трансмутації. Значення параметрів анізотропії *K* і *M* отримували як у вихідному стані, так і після високотемпературного відпалу при 1200 °С протягом 2 год (і при двох швидкостях охолодження від температури відпалу до кімнатної). Результати цих дослідів з наступним усередненням зведені в табл. 5.

З табл. 5 видно, що при майже незмінному параметрі анізотропії рухливості  $K = 5.20 \div 5.55$  (при 77,4 К) у кристалах різного способу легування, параметр анізотропії термоерс *M* по-різному реагує на термовідпалі з наступним охолодженням, а саме: у зразках, легованих через розплав, параметр *M* проявляє деяку тенденцію до зниження на  $\sim 10 \div 17\%$  (від 6.3 до 5.7  $\div$  5.2), тоді як у трансмутаційно легованих величина цього параметра зростає на  $30 \div 40\%$  (від 5.4 до 7.2  $\div$  7.6). Таким чином, шляхом високотемпературної обробки трансмутаційно легованого *n*-Si розсіюючи центри для довгохвильових фононів усувалися, внаслідок чого ймовірність розсіяння фононів зменшувалася і тензотермоерс та анізотропія термоерс різко зростали.

Слід зазначити, що в експериментах з трансмутаційно легованими кристалами аналогічна поведінка параметрів анізотропії *K* і *M* спостерігалася також і при високотемпературному відпалі більшої тривалості ( $T_{відп} = 1200$  °С протягом 72 год).

Аналіз одержаних даних (див. табл. 5) показує, що в дослідях як зі звичайними, так і з трансмутаційно легованими зразками значення параметра анізотропії рухливості в межах точності вимірів при використаних термовідпалах і двох швидкостях охолодження практично не зазнають

помітних змін. Високотемпературний відпал кристалів *n*-Si, легованих фосфором через розплав, приводить до деякого зниження параметра анізотропії термоерс, причому ці зміни виявилися більш відчутними при повільному охолодженні. На відміну від звичайних кристалів, аналогічний відпал кристалів кремнію, легованих методом ядерної трансмутації, приводить до зростання величини параметра анізотропії термоерс приблизно в 1,5 рази, причому ефект сильніше був виражений при швидкому охолодженні. Знайдені відмінності в зміні параметра анізотропії термоерс для зразків різного способу легування можна пояснити наявністю в трансмутаційно легованих кристалах залишкових дефектів радіаційного походження, які, фактично, технологічний відпал повністю усунути не спроможний. У кристалах, легованих через розплав, подібні дефекти в принципі відсутні.

Більш детальне обговорення механізмів тих процесів, що можуть відбуватися при термовідпалах, на основі лише наведених результатів було б, напевне, мало обґрунтованим, оскільки у досліджуваних кристалах концентрації так званих малоактивних домішок (типу вуглецю або домішок інертних газів) не були відомими. А від наявності в об'ємі кристалів таких домішок приведені результати можуть бути в певній мірі залежними.

## Висновки

У кристалах *n*-Si ⟨P⟩ різних способів вирощування (Cz, FZ) і легування (через розплав, ядерна трансмутація) досліджено особливості змін найбільш важливих електрофізичних і термоелектричних параметрів під впливом високотемпературних відпалів (1200 °С; 2 і 72 год) і кількох швидкостей охолодження ( $u_{охол} \approx 1, 15, 1000$  °С/хв).

Виявлено, що у зразках Cz-Si, збагачених на домішку кисню, при термовідпалах з наступним охолодженням зі швидкостями 1 і 1000 °С/хв, на

відміну від тенденції до зниження концентрації носіїв заряду, характерної як для низькоомних ( $\rho_{300\text{K}} = 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), так і для високоомних ( $\rho_{300\text{K}} = 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) зразків, зміни значень рухливості протилежно направлені: рухливість у низькоомних зразках проявляє тенденцію до зростання, а у високоомних – до зниження. Імовірно, підвищення рухливості носіїв заряду зумовлене температурним "руйнуванням" термодонорів.

Встановлено у кристалах кремнію ( $\rho_{300\text{K}} \approx 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), легованих звичайним способом (через розплав) і шляхом ядерної трансмутації, протилежно направлені тенденції у зміні рухливості після термовідпалів: у звичайних кристалах проявляється тенденція до спаду, тоді як у трансмутаційно легованих – до зростання. Підвищення рухливості після високотемпературного відпалу, імовірно, пов'язане з більш повним відпалом тих дефектів, які не були повністю усунені в процесі стандартного технологічного відпалу після нейтронного трансмутаційного легування.

Встановлено, що при співпадаючих (у межах похибок вимірів) значеннях параметра анізотропії рухливості в кристалах кремнію обох способів легування, величини параметра анізотропії термоерс в трансмутаційно легованих кристалах істотно нижчі, ніж у звичайних кристалах. При цьому залишкові (не повністю видалені в процесі технологічного відпалу) дефекти в трансмутаційно легованих кристалах

кремнію не знижують значень рухливості носіїв заряду.

З'ясовано, що високотемпературний відпал у звичайних кристалах кремнію призводить до деякого зниження величини параметра анізотропії термоерс, більш чітко вираженого при повільному охолодженні зразків, тоді як у трансмутаційно легованих кристалах значення цього параметра зростають приблизно у півтора рази і ефект сильніше виражений при швидкому охолодженні. Виявлено, що при використаних термообробках параметр анізотропії рухливості в кристалах обох способів легування залишається практично незмінним.

Встановлено найбільш значний вплив охолодження при проміжному значенні швидкості охолодження ( $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) після високотемпературного відпалу на питомий опір, концентрації та рухливості носіїв заряду трансмутаційно легованих кристалів кремнію, що свідчить про немонотонний характер протікання процесів міждефектної взаємодії у кристалах при монотонному їх охолодженні і зумовлює наявність екстремуму в зміні холлівських параметрів.

**Гайдар Г.П.** - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу радіаційної фізики.

- [1] A.I. Belous, V.A. Solodukha, S.V. Shvedov, *Kosmicheskaya elektronika. V 2-kh knigakh* (Space Electronics. In 2 books) (Tekhnosfera, Moscow, 2015) (in Russian).
- [2] J. Vanhellemont, E. Simoen, *J. Electrochem. Soc.* 154 (7), H572 (2007).
- [3] O.V. Tretyak, V.V. Il'chenko, *Fizychni osnovy napivprovodnykovoyi elektroniky* (Physical Principles of Semiconductor Electronics) (VPTs "Kyivs'kyi universytet", Kyiv, 2011) (in Ukrainian).
- [4] A.V. Naumov, *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya* (4), 32 (2007) (in Russian).
- [5] Yu.M. Smirnov, I.A. Kaplunov, *Materialovedenie* (5), 48 (2004) (in Russian).
- [6] I.A. Kaplunov, Yu.M. Smirnov, A.I. Kolesnikov, *Opticheskiy zhurnal* (Journal of Optical Technology) 72 (2), 61 (2005) (in Russian).
- [7] N.N. Gerasimenko, Yu.N. Parkhomenko, *Kremniy – material nanoelektroniki* (Silicon – Material for Nanoelectronics) (Tekhnosfera, Moscow, 2007) (in Russian).
- [8] G.I. Zebrev, *Fizicheskie osnovy kremnievoy nanoelektroniki* (Physical Bases of Silicon Nanoelectronics) (BINOM. LZ, Moscow, 2012) (in Russian).
- [9] V.A. Gurtov, *Tverdotel'naya elektronika* (Solid State Electronics) (Tekhnosfera, Moscow, 2008) (in Russian).
- [10] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer Science & Business Media, Berlin-Heidelberg, 2013). ISBN: 3662024039.
- [11] B.V. Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices* (Boulder, 2011), <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/>.
- [12] V.A. Gurtov, R.N. Osaulenko, *Fizika tverdogo tela dlya inzhenerov* (Solid State Physics for Engineers) (Tekhnosfera, Moscow, 2007) (in Russian).
- [13] S.M. Sze, M.-K. Lee, *Semiconductor Devices. Physics and Technology*. 3rd edition (John Wiley & Sons Inc., New York, 2016).
- [14] B.I. Boltaks, *Diffuziya i tochechnye defekty v poluprovodnikakh* (Diffusion and Point Defects in Semiconductors) (Nauka, Leningrad, 1972) (in Russian).
- [15] V.S. Vavilov, A.R. Chelyadinskiy, *Uspekhi fizicheskikh nauk* 165 (3), 347 (1995) (in Russian).
- [16] S.S. Gorelik, M.Ya. Dashevskiy, *Materialovedenie poluprovodnikov i dielektrikov* (Material Science of Semiconductors and Dielectrics) (MISIS, Moscow, 2003) (in Russian).
- [17] P.I. Barans'kyy, O.Ye. Byelyayev, G.P. Gaidar, V.P. Klad'ko, A.V. Kuchuk, *Problemy diahnostryky real'nykh napivprovodnykovykh krystaliv* (Problems of Real Semiconductor Crystals Diagnostics) (Naukova dumka, Kyiv, 2014) (in Ukrainian).

- [18] R. Triboulet, *Crystal Research and Technology* 38 (3-5), 215 (2003).
- [19] I.S. Shlimak, *Fizika tverdogo tela* 41 (5), 794 (1999) (in Russian).
- [20] M. Schnöller, Neutron transmutation doping (NTD) of silicon. In book: *Silicon. Evolution and Future of a Technology*. Eds. P. Siffert and E.F. Krimmel (Springer, Berlin-Heidelberg, 2004). Part V. P. 231–241.
- [21] G.P. Gaidar, P.I. Baranskii, *Physica B: Condensed Matter* 441, 80 (2014).
- [22] W.E. Haas, M.S. Schnöller, *J. Electron. Mater.* 5 (1), 57 (1976).
- [23] H. Bender, *phys. stat. sol. (a)* 86 (1), 245 (1984).
- [24] V.M. Babich, N.I. Bletska, E.F. Venger, *Kislород v monokristallakh kremniya (Oxygen in the Silicon Single Crystals)* (Interpress LTD, Kiev, 1997) (in Russian).
- [25] C. Herring, *J. Appl. Phys.* 31 (11), 1939 (1960).
- [26] G.P. Gaidar, *Fizyka i khimiya tverdogo tila (Physics and Chemistry of Solid State)* 18 (1), 34 (2017) (in Ukrainian).

G.P. Gaidar

## **Effect of Thermal Annealings and Cooling Methods on Electrophysical Parameters of n-Si Doped with Phosphorus Impurity Via the Melt and by Nuclear Transmutation Technique**

*Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine, 47, prospect Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: [gaydar@kinr.kiev.ua](mailto:gaydar@kinr.kiev.ua)*

The effect of the different regimes of heat treatment on the kinetics of electronic processes in silicon crystals doped with phosphorus impurity via the melt and by nuclear transmutation technique. The most significant influence of cooling under intermediate value of cooling rate ( $u_{cl} \approx 15$  °C/min) after high-temperature annealing on the main electrophysical parameters of the transmutation-doped n-Si ⟨P⟩ crystals was established. Features of changes of the anisotropy parameters of mobility and thermal electromotive force measured on silicon crystals of different doping techniques both in the initial state, and after high-temperature annealing when using different cooling rates, were found and explained.

**Keywords:** electrophysical parameters, n-silicon, doping techniques, anisotropy parameters, thermal annealing, cooling rate.

В.В. Курилюк, О.М. Кріт

## Розрахунок теплопровідності плівок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ з неоднорідним складом

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, 01601, м. Київ,  
вул. Володимирська 64/13, тел. (044)526-23-26, E-mail: [kuryluk@univ.kiev.ua](mailto:kuryluk@univ.kiev.ua)

З використанням рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації розраховано температурні залежності коефіцієнта теплопровідності кремній-германієвих плівок з неоднорідним розподілом германію по товщині структури. Показано, що теплопровідність плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  зменшується зі збільшенням ступеня їх неоднорідності. Проаналізовано механізми фононного розсіювання в досліджуваних плівках та встановлено домінуючі процеси, якими визначаються процеси теплоперенесення в області високих і низьких температур.

**Ключові слова:** коефіцієнт теплопровідності, плівка, кремній, германій, рівняння Больцмана.

Стаття постуила до редакції 05.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.

### Вступ

Напівпровідникові структури  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  на сьогодні широко використовуються при розробці елементів мікропроцесорної техніки [1], оптоелектроніки [2] та фотодетекторів інфрачервоного діапазону [3] завдяки їхній відносній дешевизні та сумісності методів отримання з кремнієвою технологією виготовлення пристроїв і схем. Інтенсивно також вивчаються можливості кремній-германієвих наноструктур з квантовими точками чи квантовими нитками для створення на їх основі комірок пам'яті [4], лазерів [5], фотоелектричних елементів [6]. В останні роки в фізиці твердого тіла сформувався потужний напрямок досліджень, де структури, зокрема, плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  розглядаються як один з перспективних матеріалів для підвищення ефективності енергоперетворення напівпровідникових термоелектричних елементів [7]. При цьому велика увага приділяється пошуку методів впливу на процеси термоелектричного перетворення в матеріалі шляхом зміни його структурних, електричних чи теплових характеристик.

Відомо, що ефективність роботи напівпровідникових термоелектричних елементів є пропорційною до безрозмірної величини  $ZT$ , яка отримала назву термоелектричної добротності, і залежить від електропровідності  $\sigma$  матеріалу, його теплопровідності  $k$  та коефіцієнта Зеебека  $S$ :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}, \quad (1)$$

де  $T$  – температура. Як випливає з наведеного співвідношення, одним з ефективних способів підвищення ефективності енергоперетворення в термоелектричних елементах є зменшення теплопровідності робочого матеріалу. Пропонувались різні способи зменшення теплопровідності структур  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , що включали наноструктурування матеріалу, використання  $\text{Si}/\text{Ge}$  надрешіток, зміни їх композиційного складу [8]. Альтернативним способом збільшення термоелектричної добротності  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  розглядається використання структур з неоднорідним розподілом легуючих домішок, а саме - модульовано легуваних плівок  $\text{SiGe}$  [9]. Розсіювання фононів на неоднорідно розподілених легуючих домішках, зокрема, фосфору чи бору, зумовлює зменшення теплопровідності робочого матеріалу, результатом чого є збільшення термоелектричної добротності.

В даній роботі розглядається можливість тюнінгу коефіцієнта теплопровідності плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  шляхом неоднорідного розподілу атомів германію по товщині плівки. З використанням рівняння Больцмана проводиться розрахунок коефіцієнта теплопровідності  $k$  плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  як в площині плівки, так і в перпендикулярному напрямку. Аналізуються температурні залежності  $k(T)$  плівок з різними типами розподілу вмісту  $x$  германію по товщині плівки.



## I. Методика розрахунків

Досліджувались плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з неоднорідним вмістом  $x$  атомів германію по товщині плівки  $d$  (рис. 1). Розрахунок теплопровідності виконувався з рівняння Больцмана в рамках наближення часу релаксації з використанням моделі, запропонованої в роботі [10] та вдосконаленої авторами роботи [11]. Для розрахунку теплопровідності неоднорідних плівок на початковому етапі проводилось розбиття досліджуваної структури на тонкі шари (пунктирні лінії на рис.1), в межах кожного з яких вміст  $x$  германію вважався постійним. В наших розрахунках товщина плівок обиралась рівною  $d=1$  мкм.

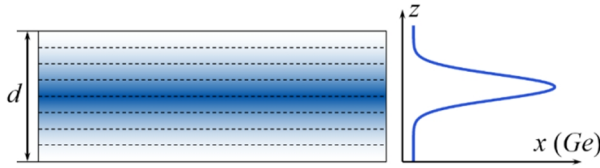


Рис. 1. Схема досліджуваної структури (зліва) та розподіл атомів германію в ній (справа).

Коефіцієнт теплопровідності  $k_n$  кожного шару з номером  $n$  визначався як сума фоновної теплопровідності однієї поздовжньої  $k_L$  та двох поперечних  $k_T$  мод:

$$k_n = \frac{k_L + 2k_T}{3}. \quad (2)$$

Кожен з внесків  $k_L$  та  $k_T$  розраховувався за співвідношенням:

$$k_i = \frac{4pk_B^4 T^3}{h^3 v_i} \left( I_{i1} + \frac{I_{i2}^2}{I_{i3}} \right), \quad (3)$$

де індекс  $i = L$  (поздовжня мода),  $T$  (поперечні моди),  $k_B$ ,  $h$  – постійні Больцмана та Планка, відповідно,  $v_i$  – швидкість  $i$ -ої фоновної моди. Інтеграли  $I_{i1}$ ,  $I_{i2}$ ,  $I_{i3}$  в (2) визначались як:

$$I_{i1} = \int_0^{q_i/T} \frac{t_i x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (4)$$

$$I_{i2} = \int_0^{q_i/T} \frac{t_i x^4 e^x}{t_{N,i} (e^x - 1)^2} dx, \quad (5)$$

$$I_{i3} = \int_0^{q_i/T} \frac{t_i x^4 e^x}{t_{N,i} t_{R,i} (e^x - 1)^2} dx, \quad (6)$$

де  $\theta_i$  – температура Дебая відповідної фоновної моди,  $\xi$  – безрозмірна енергія фоновних,  $\zeta = \hbar\omega/k_B T$ . Загальний час релаксації фоновних  $\tau_i$  визначався за правилом Матіссона з урахуванням можливих механізмів їх розсіювання:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{N,i}} + \frac{1}{\tau_{R,i}}, \quad (7)$$

де  $\tau_{N,i}$  – час релаксації для процесів нормального розсіювання фоновних, а  $\tau_{R,i}$  – час релаксації, що враховує Umklapp-розсіювання фоновних  $\tau_{U,i}$ , а також розсіювання фоновних на стехіометричних неоднорідностях  $\tau_{A,i}$ , поверхні плівки  $\tau_{B,i}$  та фоновне

електронне розсіювання  $\tau_{E,i}$ :

$$\frac{1}{\tau_{R,i}} = \frac{1}{\tau_{U,i}} + \frac{1}{\tau_{A,i}} + \frac{1}{\tau_{B,i}} + \frac{1}{\tau_{E,i}}. \quad (8)$$

Час релаксації для процесів нормального розсіювання розраховувався з наступного співвідношення:

$$\frac{1}{\tau_{N,L}} = \frac{k_B^5 g_L^2 T^5 x^2 [V_{Si}(1-x) + V_{Ge}x]}{v_L^5 h^4 [M_{Si}(1-x) + M_{Ge}x]}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{\tau_{N,T}} = \frac{k_B^5 g_T^2 T^5 x^2 [V_{Si}(1-x) + V_{Ge}x]}{v_T^5 h^4 [M_{Si}(1-x) + M_{Ge}x]}, \quad (10)$$

де  $\gamma$  – параметр Грюнайзена,  $M_{Si}$ ,  $M_{Ge}$  – маси атомів Si та Ge, відповідно,  $V_{Si}$ ,  $V_{Ge}$  – об'єм, що припадає на один атом. Час релаксації для Umklapp-розсіювання визначався як

$$\frac{1}{\tau_{U,i}} = \frac{g_i^2 k_B^2 x^2 T^3}{[M_{Si}(1-x) + M_{Ge}x] h v_i^2 q_i} e^{-q_i/3T}, \quad (11)$$

Нарешті, часи релаксації для розсіювання на стехіометричних неоднорідностях, поверхні плівки та фоновно-електронного розсіювання розраховувались як

$$\frac{1}{\tau_{A,i}} = \Gamma \frac{[V_{Si}(1-x) + V_{Ge}x] \left( \frac{k_B T}{h} \right)^4 x^4}{4\rho v_i^3}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{\tau_{B,i}} = \frac{v_i}{d} \left( \frac{1-a}{1+a} \right), \quad (13)$$

$$\frac{1}{\tau_{E,i}} = \frac{E_e^2 m^3 v_i}{4p h^4 r b_i} \left\{ x - \ln \left[ \frac{1 + e^{b_i - m x^2 / (16b_i) + x/2}}{1 + e^{b_i - m x^2 / (16b_i) - x/2}} \right] \right\}, \quad (14)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поверхневого відбиття фоновних,  $E_e$  – деформаційний потенціал,  $m$  – ефективна маса електрона,  $\rho$  – густина кристалу,  $\mu$  – хімічний потенціал,  $\beta_i = m v_i^2 / (2k_B T)$ .

За розрахованими згідно (2) коефіцієнтами теплопровідності  $k_n$  кожного шару далі в роботі визначалась інтегральна теплопровідність досліджуваної плівки. При цьому коефіцієнт теплопровідності в площині плівки дорівнює

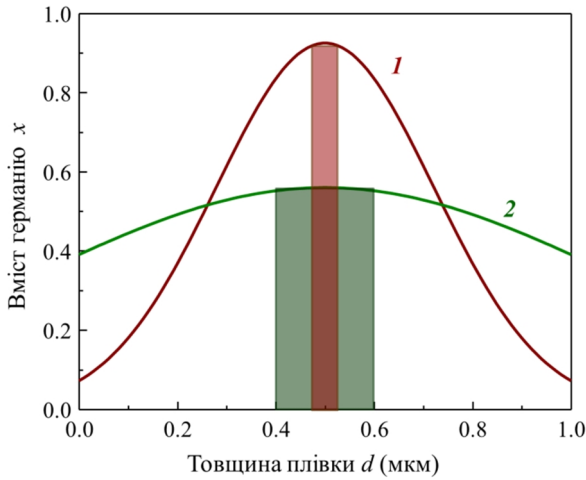
$$k_{||} = \sum_n k_n, \quad (15)$$

тоді як коефіцієнт теплопровідності в напрямку, перпендикулярному до площини плівки:

$$k_{\perp} = \left( \sum_n \frac{1}{k_n} \right)^{-1}. \quad (16)$$

## II. Результати та їх обговорення

Відомо, що теплопровідність  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  залежить від вмісту  $x$  германію: зі збільшенням частки Ge в матриці Si спостерігається монотонне зменшення коефіцієнта теплопровідності, при  $x \approx 0,5$  величина  $k$  досягає мінімуму, а при подальшому зростанні частки  $x$  теплопровідність сполуки поступово збільшується і прямує до значення коефіцієнта теплопровідності чистого германію. Враховуючи описану залежність  $k(x)$ , для подальших досліджень



**Рис. 2.** Розподіли вмісту атомів германію в досліджуваній плівці: 1 –  $\sigma = d/5$ ; 2 –  $\sigma = d/2$ . Прямокутниками схематично показано товщини шарів з однорідним вмістом германію.

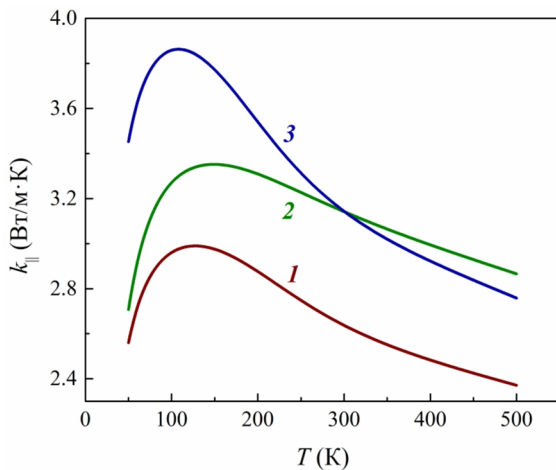
було обрано плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з середнім вмістом германію  $\bar{x} = 0,5$ , що відповідає мінімуму на кривій  $k(x)$ . При цьому для плівок з неоднорідним розподілом германію  $x(z)$  по товщині, виконувалась умова:

$$\bar{x} = \frac{1}{d} \int_0^d x(z) dz, \quad (17)$$

В роботі досліджувалась теплопровідність плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з розподілом германію, профіль якого апроксимується функціями вигляду:

$$x(z) = A e^{-\left(\frac{(x-d/2)^2}{2s^2}\right)}, \quad (18)$$

де  $A, \sigma$  – константи. На рис. 2 представлено розподіли  $x(z)$ , що описуються співвідношенням (18) для двох різних значень  $\sigma$ . Кожен з наведених розподілів можна охарактеризувати різним ступенем неоднорідності  $\delta x$ :

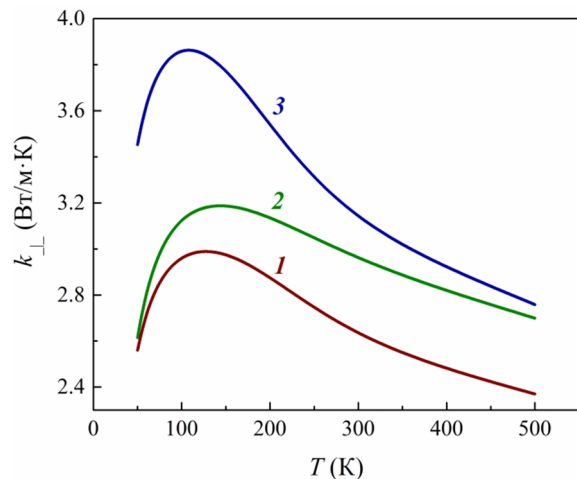


**Рис. 3.** Розрахована температурна залежність коефіцієнта теплопровідності  $k_{\parallel}(T)$  в площині плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з неоднорідним розподілом германію. Криві 1, 2 відповідають розподілам 1 та 2 на рис.2, крива 3 відповідає однорідному розподілу германію.

$$dx = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{x_{\max}}, \quad (19)$$

де  $x_{\max}, x_{\min}$  – відповідно максимальний та мінімальний вміст германію в плівці. Як видно з рис.2, розподіл 1 характеризується більшим ступенем неоднорідності у порівнянні з розподілом германію 2. Кожному з цих розподілів відповідають різні товщини шарів з однаковим вмістом германію: зі збільшенням значення  $\sigma$  товщина шарів однакового компонентного складу  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  також збільшується.

На рис. 3 та рис. 4 показано відповідно температурні залежності  $k_{\parallel}(T)$  та  $k_{\perp}(T)$  для плівок з різними розподілами  $x(z)$ , наведеними на рис. 2. Отримані дані порівнюються з аналогічними залежностями для плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з однорідним вмістом германію  $x = 0,5$  (криві 3 на рис.3 та рис. 4). Коефіцієнт теплопровідності  $k_{\parallel}$  в площині плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (рис. 3) демонструє тенденцію до зменшення при збільшенні ступеня неоднорідності розподілу германію (порівняння кривих 1 та 2). Помітно, що для плівки з меншим ступенем неоднорідності коефіцієнт теплопровідності  $k_{\parallel}$  в області низьких температур є меншим у порівнянні з однорідною плівкою. Однак, в області високих температур спостерігається зворотне співвідношення. Натомість, розрахунок коефіцієнта теплопровідності  $k_{\perp}$  в напрямку, перпендикулярному до площини плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (рис. 4) показує, що в усьому досліджуваному інтервалі температур величина  $k_{\perp}$  зменшується при збільшенні ступеня неоднорідності розподілу германію і виявляється меншою, ніж теплопровідність неоднорідної плівки  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ . Крім того, з порівняння коефіцієнтів теплопровідності  $k_{\parallel}$  та  $k_{\perp}$  для плівок з однаковим ступенем неоднорідності випливає, що величина  $k_{\perp}$  при будь-якій температурі виявляється дещо меншою, ніж  $k_{\parallel}$ .



**Рис. 4.** Розрахована температурна залежність коефіцієнта теплопровідності  $k_{\perp}(T)$  перпендикулярно до площини плівки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  з неоднорідним розподілом германію. Криві 1, 2 відповідають розподілам 1 та 2 на рис.2, крива 3 відповідає однорідному розподілу германію.

Зазначимо, що отримані нами теоретичні результати цілком узгоджуються з попередніми експериментальними даними інших авторів [12], де було підтверджено зменшення коефіцієнта теплопровідності з одночасним зростанням термоелектричної добротності в структурах Si/Ge з неоднорідним профілем розподілу германію.

Для пояснення отриманих залежностей необхідно врахувати механізми розсіювання фононів, якими визначаються процеси теплоперенесення в досліджуваних плівках. Як показали наші оцінки, при низьких температурах теплопровідність обмежується здебільшого розсіюванням фононів на поверхнях плівки, границях поділу між шарами з різним вмістом германію, а також – розсіюванням на стехіометричних неоднорідностях. Оскільки зі збільшенням ступеня неоднорідності зменшується товщина шарів з однаковою  $x$ , то згідно (13) зменшуватиметься й час релаксації фононів, зумовлений розсіюванням на границях поділу, що проявлятиметься у зменшенні коефіцієнта теплопровідності плівок. При високих температурах домінуючими механізмами є фонон-фононне розсіювання та розсіювання на неоднорідностях складу. Оскільки в плівках з неоднорідним розподілом германію завжди можна виділити шари, де вміст германію значно менший від середнього значення, то при високих температурах теплопровідність в площині плівки буде визначатись фононним транспортом саме вздовж вказаних шарів.

Цим можна пояснити дещо вищі значення  $k_{\parallel}$  в неоднорідній структурі (крива 2 на рис. 3) порівняно з теплопровідністю однорідної плівки (крива 3 на рис. 3). Наявністю шарів з меншим вмістом германію також пояснюються загалом вищі значення теплопровідності  $k_{\parallel}$ , ніж теплопровідність в перпендикулярному напрямку  $k_{\perp}$ .

## Висновки

Отже, в представлений роботі з використанням рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації проведено розрахунки коефіцієнта теплопровідності неоднорідних плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Показано, що зі збільшенням ступеня неоднорідності плівок коефіцієнт теплопровідності зменшується і виявляється меншим, ніж теплопровідність плівок з однорідним розподілом германію. Отримані результати можуть лягти в основу розробки термоелектричних перетворювачів на основі неоднорідних плівкових структур на основі  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

**Курилюк В.В.** - к.ф.-м.н., доц., доцент кафедри фізики металів ;

**Крім О.М.** - к.ф.-м.н., науковий співробітник.

- [1]. Y. Li, H. Jacobson, B. Hansson, M. Mokhtari, and T. Lewin, II International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology Proceedings (IEEE, Beijing, China, 2010), p. 20.
- [2]. G. Ghione, Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics (Cambridge University Press, New York, 2009).
- [3]. A. Yakimov, V. Kirienko, V. Armbrister and A. Dvurechenskii, Nanoscale Research Letters 8, 1 (2013).
- [4]. D.-W. Kim, T. Kim and S. K. Banerjee, IEEE Trans. Electron Devices 50(9), 1823 (2003).
- [5]. M. Grydlik, F. Hackl, H. Groiss, M. Glaser, A. Halilovic, T. Fromherz, W. Jantsch, F. Schäffler, and M. Brehm, ACS Photonics 3(2), 298 (2016).
- [6]. L. Jia, G. Fan, W. Zi, X. Ren, X. Liu, B. Liu, S. Liu, Solar Energy 144, 635 (2017).
- [7]. J. Lu, R. Guo, and B. Huang, Appl. Phys. Lett. 108(14), 141903 (2016).
- [8]. M. Upadhyaya, S. Nazanin Khatami and Z. Aksamija, Journal of Materials Research 30(17), 2649 (2015).
- [9]. A. Samarelli, L. Ferre, S. Cecchi, J. Frigerio, T. Etzelstorfer, E. Müller, Y. Zhang, J. R. Watling, D. Chrastina, G. Isella, J. Stangl, J. P. Hague, J. M. R. Weaver, P. Dobson, and D. J. Paul, Journal of Applied Physics 113(23), 233704 (2013).
- [10]. D.T. Morelli and J.P. Heremans, Physical Review B., 66(19), 195304 (2002).
- [11]. S. Yi and Ch. Yu Journal of Applied Physics 117(3), 035105 (2015).
- [12]. P. Ferrando-Villalba, A. Lopeandía, F. Alvarez, B. Paul, C. de Tomás, M. Alonso, M. Garriga, A. Goñi, J. Santiso, G. Garcia, and J. Rodriguez-Viejo, Nano Research 8(9), 2833 (2015).

В.В. Курилюк, О.М. Криг

V.V. Kuryliuk, O.M. Krit

## Calculations of the thermal conductivity of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films with nonuniform composition

*Department of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv 01601, 64/13, Volodymyrs'ka Str.,  
e-mail: [kuryluk@univ.kiev.ua](mailto:kuryluk@univ.kiev.ua)*

SiGe films have attracted much attention recently due to experimental demonstrations of improved thermoelectric properties over those of the corresponding bulk material. However, despite this increasing attention, available information on the thermoelectric properties of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  films is quite limited, especially for nonuniform composition in wide temperature interval. In this paper we have used the Boltzmann equation under the relaxation-time approximation to calculate the thermal conductivity of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  films with nonuniform composition. It is confirmed that SiGe films with nonuniform composition has significantly lower thermal conductivity than its uniform counterpart. This suggests that an improvement in thermoelectric properties is possible by using the SiGe films with nonuniform distribution of germanium.

**Keywords:** thermal conductivity, film, silicon, germanium, Boltzmann equation.

В.В. Калінчак<sup>1</sup>, О.С. Черненко<sup>1</sup>, М.В. Сікорський<sup>1</sup>, О.Н Софронков<sup>2</sup>,  
А.В. Федоренко<sup>1</sup>

## Період індукції і температура горіння холодних газоповітряних сумішей з домішками горючого газу на платиновій частинці (нитці)

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, Україна, 65000,  
e-mail: [chernalex@ukr.net](mailto:chernalex@ukr.net)

<sup>2</sup>Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, м. Одеса, Україна, 65000, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

У роботі аналітично знаходиться період індукції і температура каталітичного горіння на металевій частинці (нитці) холодних газоповітряних сумішей з домішками горючих газів на прикладі безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на платиновій нитці. Стійке безполум'яне горіння спостерігається через період індукції в результаті підвищення початкової температури частинки каталізатора вище критичної температури запалювання, яка залежить від приведенного діаметру частинки і концентрації домішки горючого газу. Весь час виходу поділено на дві частини: при протіканні каталітичної реакції в перехідній і дифузійній областях. Показано, як впливає концентрація домішки горючого газу, приведений діаметр каталізатора та перевищення початкової температури над температурою запалювання на тривалість окремих стадій та період індукції.

**Ключові слова:** металеві каталізатори окислення, платинова нитка, водень, період індукції, запалювання, самозаймання, погасання, поверхневе (безполум'яне) горіння.

*Стаття постуила до редакції 19.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Вступ

Каталізатори в дисперсному вигляді відіграють виключну роль не тільки в природі, а й в промисловості, де широке застосування отримала металічна платина [1]. Каталітичне горіння газів протікає безпосередньо на поверхні твердих каталізаторів без відкритого полум'я в газовій суміші. На вимірюванні кількості теплоти, що виділяється в режимі безполум'яного горіння, основана робота термокаталітичного газоаналізатора [2]. В той же час необхідно знати час (період індукції), через який газоаналізатор перейде в робочий режим.

Експериментально показано [3], що каталітичне горіння газоповітряної суміші з домішкою водню чи аміаку на тонкому платиновому дротику стає самопідтримуючим в стійкому стаціонарному режимі після вимкнення електричного струму через дротину, якщо концентрація домішки горючого газу вища деякого критичного значення концентрації згасання

при заданій температурі холодної газоповітряної суміші [4]. Такий же ефект відбувається при зниженні температури газоповітряної суміші до будь-якої низької температури. У таких умовах поверхневе (безполум'яне) горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу можливе при перевищенні початкової температури нитки каталізатора вище певного критичного значення – температури каталітичного запалювання. Критичне значення початкової температури каталізатора лежить в межах між температурами каталітичного самозаймання і погасання даної газоповітряної суміші на даному каталізаторі:  $T_i < T_{b,i} < T_e$  [4].

Метою даної роботи стало визначення часу затримки каталітичного запалювання газоповітряних сумішей з домішками горючого газу, реагування якого на металевій нитці (частинці) протікає за реакцією першого порядку.

### I. Постановка задачі

Проведемо аналіз розв'язків рівняння

термодинаміки металеві нитки (частинки) каталізатора, яка знаходиться в стаціонарній газоповітряній суміші з домішкою горючого газу. При цьому використовуємо припущення:

1. Термічний опір металеві нитки (частинки) каталізатора значно менший в порівнянні з опором газоповітряної суміші (критерій Біо значно менший одиниці). Це дає право знехтувати розподілом температури по каталізатору;

2. Поля температур і концентрацій в газовій фазі квазістаціонарні, тому що коефіцієнт температуропровідності газоповітряної суміші значно більший від коефіцієнта температуропровідності металевого каталізатору;

3. Тепловтратами на випромінювання знехтуємо в зв'язку з малістю розміру каталізатора;

4. Тепломасообмін частинки з газоповітряною сумішшю описується за допомогою аналогії Льюїса і закону Ньютона Ріхмана (швидкість тепловідводу молекулярно-конвективними механізмами  $q_h$ );

5. Швидкість хімічного тепловиділення  $q_{ch}$  і швидкість гетерогенної реакції на поверхні частинки

підкоряється кінетиці першого порядку за концентрацією домішки та збільшується з температурою за законом Арреніуса.

При вищезазначених припущеннях диференціальне рівняння частинки каталізатора, як відкритої системи для стаціонарного газоповітряного потоку, набуде вигляду

$$c_c \rho_c \frac{V_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = q_{eff}, \quad q_{eff} = q_{ch} - q_h, \quad (1)$$

$$T(\tau=0) = T_b,$$

де  $T$  – температура нитки (частинки) каталізатора, К;  $\tau$  – час, с;  $q_{ch}$ ,  $q_h$  – відповідно швидкість

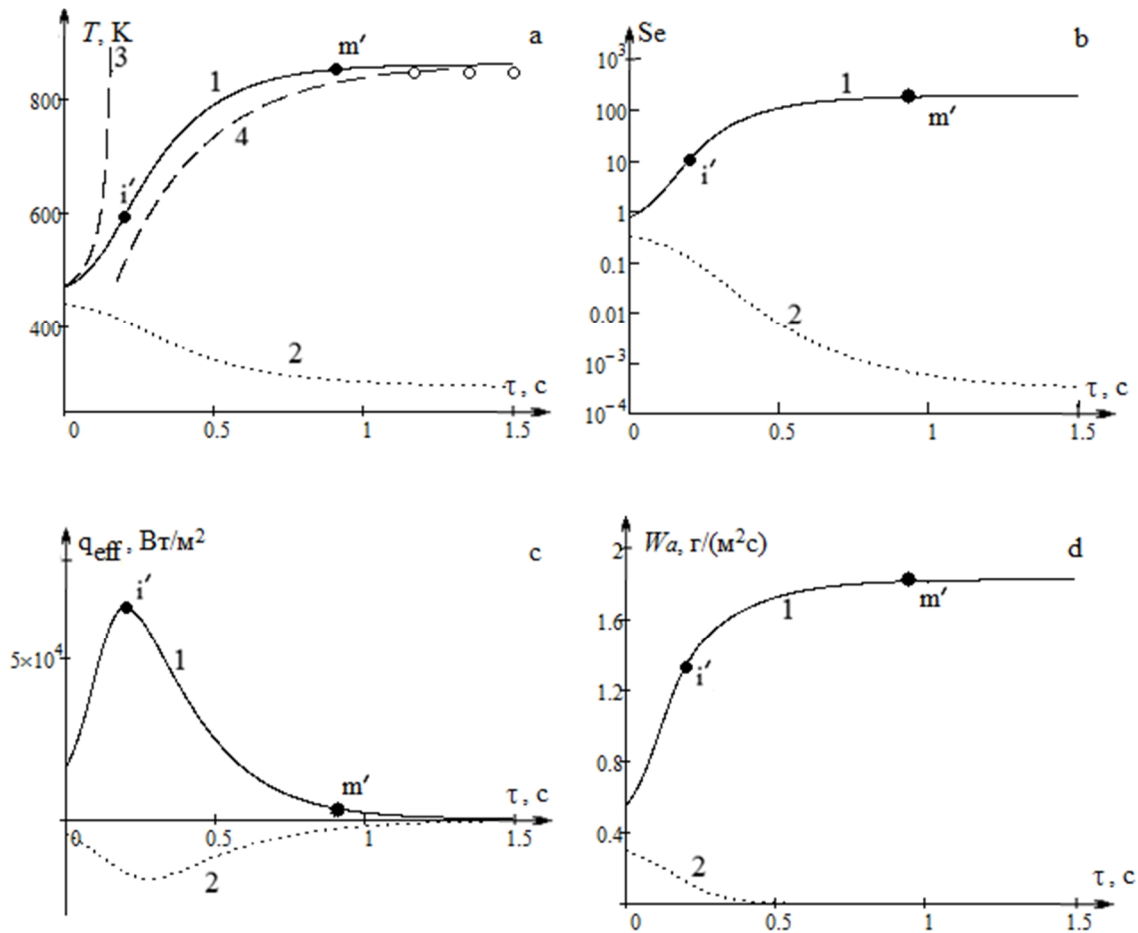
тепловиділення та тепловідводу, Вт/м<sup>2</sup>;  $q_{eff}$  –

ефективне тепловиділення, Вт/м<sup>2</sup>;  $V_c / S_c$  –

відношення об'єму каталізатора до площі поверхні, м;

$c_c$  – питома теплоємність каталізатора, Дж/кг·К;  $\rho_c$  – густина каталізатора.

Швидкість хімічного тепловиділення [5]:



**Рис. 1.** Часові залежності: а) температури платинової нитки, б) дифузійно-кінетичного відношення, с) ефективної потужності тепловиділення, д) швидкості реакції по активному горючому компоненту в газовій суміші температури  $T_g = 293\text{K}$  з домішкою водню  $Y_a = 0,19\%$ . Початкова температура нитки:  $T_{b1} = 470\text{K}$ ,  $T_{b2} = 440\text{K}$ . Критичні значення початкової температури:  $T_{b,i1} = 448\text{K}$ . Діаметр нитки 0,1 мм, число Шервуда  $Sh = 0,5$ . Приведений діаметр 0,2 мм. Час затримки запалювання (час досягнення точки  $m'$ ): крива 1 –  $\tau_{ign} = 0,906\text{c}$ . о – експеримент [3, С. 416]. Крива 1, 2 – розв'язок (1), крива 3 – розв'язок (9), крива 4 – розв'язок (10).

$$q_{ch} = Q_a W_a = Q_a k \rho_{g,s} \frac{Y_a (1 + \Psi_T)}{1 + Se},$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \Psi_T = (2-n) \frac{T - T_g}{T} Le^m,$$

$$Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, \quad \beta = \frac{D \cdot Sh}{d}, \quad D = D_0 \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n, \quad T_* = \frac{T + T_{g*}}{2},$$

де  $T_g$  – температура газоповітряної суміші К;  $\beta$  – коефіцієнт масопереносу, м/с;  $n$  – степінь в температурній залежності коефіцієнту дифузії горючого газу.

Швидкість тепловідводу від нагрітої нитки (частинки) каталізатора до холодної газоповітряної суміші за законом Ньютона-Ріхмана

$$q_h = \alpha(T - T_g) = c_{p,g} \rho_g \beta Le^{-1+m} (T - T_g),$$

$$\alpha = c_{p,g} \rho_g \beta Le^{-1+m},$$

де  $T_g$  – температура газоповітряної суміші К;  $\alpha$  – коефіцієнт теплообміну;  $m$  – степінь в залежності числа Шервуда від числа Шмідта  $Sh \sim Sc^m$  [3, С. 406].

На рис. 1 зображені часові залежності температури нитки каталізатора (рис. 1, а), дифузійно-кінетичного відношення (рис. 1, б), ефективної потужності тепловиділення (рис. 1, с) і швидкості реакції по активному горючому компоненту в газовій суміші (рис. 1, д) з різною початковою температурою каталізатора в газоповітряній суміші кімнатної температури. Криві 1 відповідають каталітичному запалюванню, а криві 2 – його відсутності. Гранична початкова температура  $T_{i*}$ , вище якої спостерігається запалювання, називається температура каталітичного запалювання. Її значення знайдені з нестационарної задачі і вказані в підпису до рис. 1. Зі зменшенням концентрації домішки горючого газу її значення монотонно збільшується. Час запалювання залежить від різниці початкової температури і температури запалювання: чим вона менша, тим більший час запалювання.

Також зменшення концентрації домішки горючого газу приводить до збільшення часу затримки запалювання. Весь час виходу  $\tau_{ign}$  до точки  $m'$  (точка  $m'$  – кінець нестационарної стадії горіння,  $T_{m'} = 0,99T_m$ ) на високотемпературний режим каталітичного окислення можна розділити на дві стадії точкою  $i'$  (точка перегину на часовій залежності температури каталізатора, максимум на ефективній потужності тепловиділення). При цьому дифузійно-кінетичне відношення (число Семенова  $Se$ ) є величиною більшою за одиницю (рис. 1, б), а швидкість хімічної реакції не досягає стаціонарного стійкого значення.

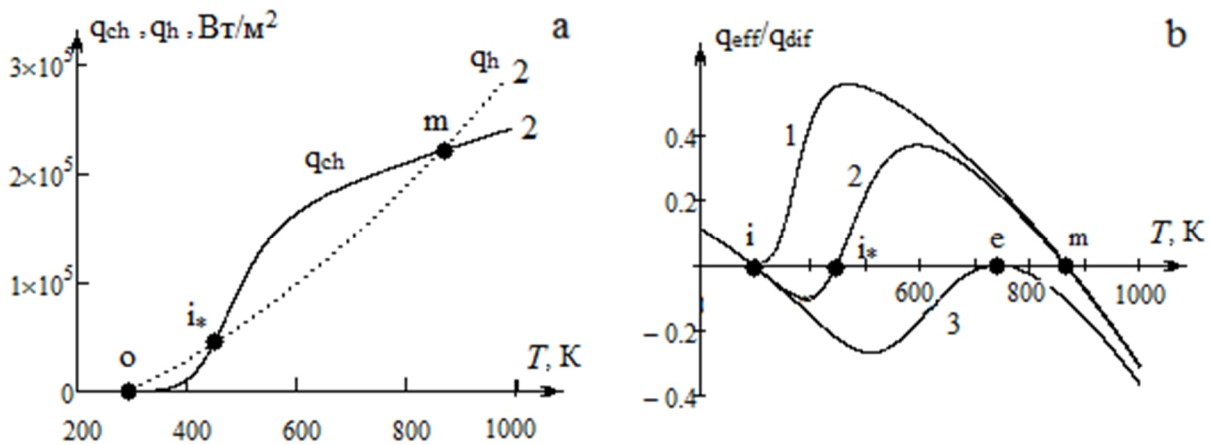
Розрахунки для випадку каталітичного горіння водню проводилися при наступних значеннях параметрів [3]: платинова нитка діаметром 100 мкм,  $E = 55$  кДж/моль,  $k_0 = 0,8 \cdot 10^6$  м/с,  $Q_a = 120,9$  МДж/кгH<sub>2</sub>,  $D_0 = 0,6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $m = 0,33$ ,  $n = 1,82$ ,  $Sh = 0,51$  ( $U = 0,15$  м/с),  $T_0 = 293$  К,  $\lambda_{g0} = 0,024$  Вт/(м·К),  $\rho_{g0} = 1,293$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{g0} = 1005$  Дж/(кг·К),  $c_c = 131$  Дж/(кг·К),  $\rho_c = 21460$  кг/м<sup>3</sup>.

## II. Визначення температури запалювання

Для ілюстрації умов запалювання газоповітряної суміші з домішкою водню (рис. 2) проведемо аналіз  $q_{eff}(T, Y_a)$  при трьох приведених діаметрах платинової нитки. Потужність хімічного тепловиділення в дифузійній області вибрана як масштабна величина

$$q_{dif} = Q_a \beta \rho_g Y_a = Q_a \frac{Sh \cdot D}{d} \rho_g Y_a.$$

Бачимо, що для здійснення каталітичного запалювання холодної газоповітряної суміші



**Рис. 2.** Залежності  $q_{ch}(T)$ ,  $q_h(T)$ ,  $q_{eff}(T)/q_{dif}$  від температури платинової нитки в холодній газоповітряній суміші ( $T_g = 293$  К) з домішкою водню  $Y_a = 0.0019$ . а) Суцільна крива – швидкість хімічного тепловиділення  $q_{ch}(T)$ , пунктирна крива - швидкість тепловідводу  $q_h(T)$ , приведений діаметр 0,2 мм; б) Ефективне тепловиділення  $q_{eff}(T)/q_{dif}$ , приведений діаметр платинового каталізатора: 1) 7,3 мм, 2) 0,2 мм, 3) 11 мкм.

необхідно, щоб початкова температура каталізатора  $T(0) = T_b$  була більшою за критичну початкову температуру запалювання  $T_{i*}$  (точка  $i_*$  (рис. 2, крива 2) при концентрації домішки  $Y_a$ , які повинні відповідати умові порушення стійкості стаціонарності:

$$\text{точка } i_*: \quad q_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{b,i} > 0.$$

Температура горіння  $T_m$  (рис. 2, точка m) задовольняє умові стійкості стаціонарних станів:

$$\text{точка m:} \quad q_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_m < 0.$$

При запалюванні критична початкова температура каталізатора (температура запалювання) повинна бути більшою температури самозаймання і меншою температури погасання:  $T_i < T_{b,i} < T_e$ .

Ці граничні температури відповідають умовам

$$Q_a k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{b,i}}\right) (1 + \psi_T) \rho_g Y_a = \beta c_g \rho_g Le^{-1+m} (T_{b,i} - T_g) \left[1 + \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{b,i}}\right)\right].$$

Із цієї рівності виразимо коефіцієнт масообміну та приведений діаметр як функції стаціонарної температури  $T_{b,i}$

$$\beta = \left(\frac{T_m - T_{b,i}}{T_{b,i} - T_g}\right) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{b,i}}\right) \text{ та} \\ \frac{d}{Sh} = \left(\frac{T_{b,i} - T_g}{T_m - T_{b,i}}\right) \frac{D}{k_0} \exp\left(\frac{E}{RT_{b,i}}\right). \quad (2)$$

Величину  $d/Sh$  назвемо приведеним діаметром. Для каталізатора у вигляді сфери (частинка) та циліндра (дріт) з однаковим приведеним діаметром температура займання, як і інші параметри, рівні.

На рис. 3, а, б зображені отримані функції (2) в напівлогарифмічних координатах. Вони дозволяють отримати для заданих умов температуру каталітичного запалювання. Температура запалювання в залежності від коефіцієнта масообміну (діаметра каталізатора) може змінюватися в широкому інтервалі. При цьому відповідні значення числа Семенова не є малими.

Для значного діапазону температур запалювання біля точки  $T_i$  число Семенова менше одиниці  $Se_{b,i} < 1$ . Для діапазону температур запалювання біля точки  $T_e$  число Семенова більше одиниці  $Se_{b,i} > 1$ .

Значенню  $Se_{b,i} = 1$  відповідає температура

$$\text{запалювання } T_{Q/2} = T_g + \frac{T_Q}{2}.$$

При даних параметрах і масовій частці водню  $Y_a$

самозаймання та згасання (точки і та е, рис. 2, б):

$$q_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{i,e} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_e < 0, \\ \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_i > 0.$$

Їх можна оцінити як

$$T_i \approx T_g + RT_g^2 / E \quad \text{і} \quad T_e = T_m - RT_m^2 / E,$$

$$\text{де} \quad T_m = T_Q + T_g, \quad T_Q = \frac{Q_a Y_a}{c_g} (1 + \psi_T) Le^{1-m},$$

$$\psi_T \approx (2-n) \left(1 - \frac{T_g}{T_g + Q_a Y_a Le^{1-m} / c_g}\right) Le^m.$$

Температуру запалювання, як стаціонарну температуру, визначимо з рівності

= 0,0019 значення граничної температури  $T_{Q/2} = 575$  К. Вона відповідає приведеному діаметру нитки  $d/Sh = 20,5$  мкм.

При  $T_i < T_{b,i} < T_{Q/2}$  і  $Se_{b,i} < 1$  залежність (2) є практично експоненціальною  $\ln \beta = a_1 T + b_1$  (рис. 3, б), а при  $T_{Q/2} < T_{b,i} < T_e$  і  $Se_{b,i} > 1$  залежність (2) близька до лінійної  $\beta = a_2 T + b_2$  (рис. 3, д). Можливість використання наближених формул (3, а) та (3, б) можна простежити на рис. 2, б та 2, д, де межею служить точка Q/2.

Тоді, для аналітичної оцінки температури запалювання в області, близькій до температур самозаймання, можна використовувати наближену залежність

$$T_{b,i} \approx T_i + (T_{Q/2} - T_i) \frac{\ln(\beta / \beta_i)}{\ln(\beta_{Q/2} / \beta_i)}. \quad (3, а)$$

Так, якщо для діаметра платинової нитки 100 мкм (коефіцієнт масообміну  $\beta = 0,785$ ) критичне значення температури запалювання з (2) становить 448 К, а із залежності (3, а) – 476 К.

Для аналітичної оцінки температури запалювання в області, близькій до температури погасання, можна використати наближену залежність:

$$T_{b,i} \approx T_i + (T_{Q/2} - T_i) \frac{\beta - \beta_e}{\beta_{Q/2} - \beta_e}. \quad (3, б)$$



### III. Перша стадія часу запалювання

Для оцінки часу затримки запалювання зручно розглянути задачу (1) в безрозмірному вигляді. Для початку коефіцієнт теплообміну виразимо через

стаціонарну температуру

$$\alpha = \frac{1}{T_{b,i} - T_g} Q_a k_{b,i} \rho_{g,s} \frac{Y_a (1 + \psi_T)}{1 + Se_{b,i}},$$

і підставимо в (1):

$$c_c \rho_c \frac{V_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = Q_a k_{b,i} \rho_{g,s} \frac{Y_a (1 + \psi_T)}{1 + Se_{b,i}} - Q_a k_{b,i} \rho_{g,s} \frac{Y_a (1 + \psi_T)}{1 + Se_{b,i}} \cdot \frac{T - T_g}{T_{b,i} - T_g}, \quad T(0) = T_b, \quad (4)$$

Як безрозмірні температуру та час зручно вибрати величини, які застосовувалися Франк-Каменецьким [3]. Відмінною особливістю тут є використання критичної температури запалювання  $T_{b,i}$  як характерної температури:

$$\theta = \frac{T - T_{b,i}}{RT_{b,i}^2} E, \quad \theta_g = \frac{T_g - T_{b,i}}{RT_{b,i}^2} E,$$

$$\% = \frac{\tau}{\tau_{ch}}, \quad \tau_{ch} = \frac{c_c \rho_c V_c}{S_c q_{ch}(T_{b,i})},$$

$$q_{ch}(T_{b,i}) = Q_a k_{b,i}(T_{b,i}) \rho_{g,s} \frac{Y_a (1 + \psi_T)}{1 + Se_{b,i}},$$

$$k_{b,i}(T_{b,i}) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{b,i}}\right),$$

$$Se_{b,i} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{b,i}}\right),$$

де  $Se_{b,i}$  – число Семенова при стаціонарній критичній температурі запалювання.

У результаті маємо задачу (4) в безрозмірному вигляді:

$$\frac{d\theta}{d\%} = \left( \frac{1 + Se_{b,i}}{1 + Se_{b,i} \exp\theta} \right) \exp\theta - \left( \frac{\theta}{|\theta_g|} + 1 \right),$$

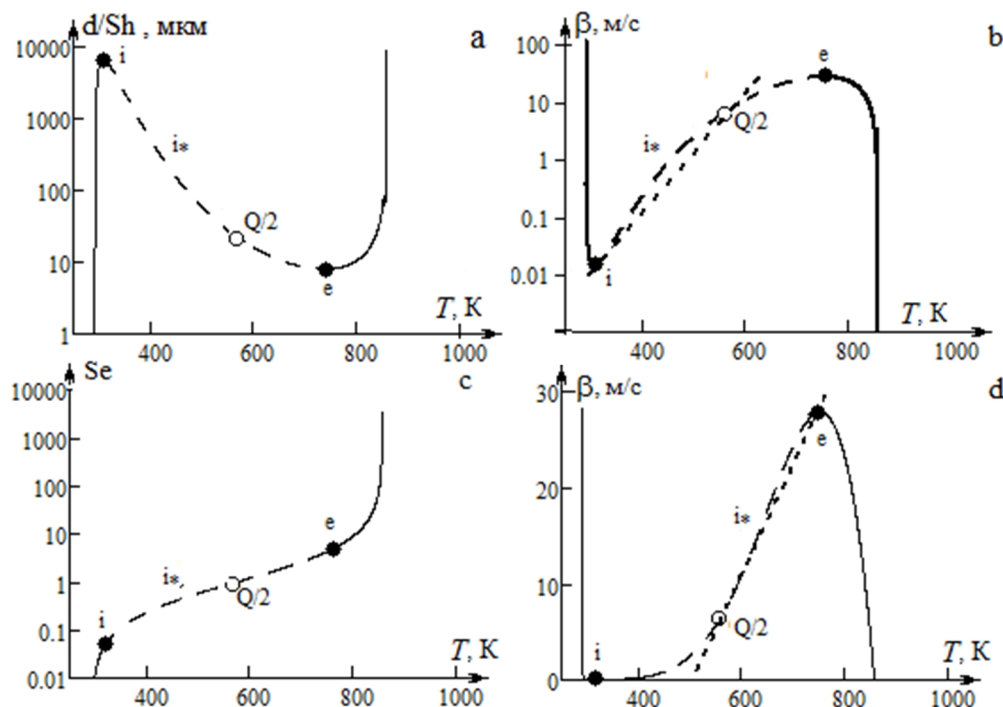
$$\theta(\% = 0) = \theta_b, \quad (5)$$

$$\bar{q}_{ch} = \left( \frac{1 + Se_{b,i}}{1 + Se_{b,i} \exp\theta} \right) \exp\theta, \quad \bar{q}_h = \left( \frac{\theta}{|\theta_g|} + 1 \right).$$

При  $\theta_b = 0$  з (5) видно, що  $\frac{d\theta}{d\%} = 0$ .

Якщо  $T_b > T_{b,i}$  або  $\theta_b > 0$ , то відбувається каталітичне запалювання і безполум'яне горіння газоповітряної суміші на частинці каталізатора. При  $T_b < T_{b,i}$  або  $\theta_b < 0$  каталізатор охолоджується.

Тоді період індукції



**Рис. 3.** Залежності а) приведенного діаметра, б) і д) стаціонарного коефіцієнта масообміну та в) числа Семенова від стаціонарної температури платинового каталізатора в газовій суміші температури  $T_g = 293$  К з домішкою водню  $Y_a = 0,0019$ . Пунктирна пряма: рис.б – (3, а), рис.д – (3, б).

$$\%_{ind} = \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{d\theta}{\left( \frac{1+Se_{b,i}}{1+Se_{b,i} \exp \theta} \right) \exp \theta - \left( \frac{\theta}{|\theta_g|} + 1 \right)}, \quad (6)$$

$$\left( \frac{1+Se_{b,i}}{1+Se_{b,i} \exp \theta} \right) \exp \theta \approx 1 + \frac{1}{1+Se_{b,i}} \theta + \frac{1-Se_{b,i}}{2(1+Se_{b,i})^2} \theta^2.$$

Тоді (6) набуде вигляду:

При  $\theta < 1$  розкладаємо в ряд Маклорена функцію

$\bar{q}_{ch}$

$$\%_{ind,1} \approx \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{2d\theta}{\frac{1-Se_{b,i}}{(1+Se_{b,i})^2} \theta^2 + 2\theta \left( \frac{1}{1+Se_{b,i}} - \frac{1}{|\theta_g|} \right)} = \frac{(1+Se_{b,i})|\theta_g|}{(|\theta_g| - (1+Se_{b,i}))} \ln \left( 1 + \frac{2(|\theta_g| - (1+Se_{b,i})) (1+Se_{b,i})}{\theta_b |\theta_g| (1-Se_{b,i})} \right), \quad (7)$$

У розмірному вигляді (7) запишеться як:

$$\tau_{ind,1} = \tau_{ch} \frac{(1+Se_{b,i})|\theta_g|}{(|\theta_g| - (1+Se_{b,i}))} \ln \left( 1 + \frac{2(|\theta_g| - (1+Se_{b,i})) (1+Se_{b,i})}{|\theta_g| \theta_b (1-Se_{b,i})} \right), \quad (8)$$

При малих числах Семенова  $Se_{b,i} \ll 1$

$$\%_{ind} \approx \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{2d\theta}{\theta^2 + 2\theta \left( 1 - \frac{1}{|\theta_g|} \right)} = \frac{|\theta_g|}{|\theta_g| - 1} \ln \left( 1 + \frac{2(|\theta_g| - 1)}{\theta_b |\theta_g|} \right).$$

Звідси видно, що однією з необхідних умов являється  $|\theta_g| > 1$ .

Залежність температури каталізатора з часом на першій стадії наближено можна описати

$$\tau(T) = \tau_{ch} \int_{\theta_b}^{\frac{(T-T_s)E/RT_s^2}{\theta_b}} \frac{2d\theta}{\frac{1-Se_{b,i}}{(1+Se_{b,i})^2} \theta^2 + 2\theta \left( \frac{1}{1+Se_{b,i}} - \frac{1}{|\theta_g|} \right)} \quad (9)$$

Отриману формулу (7) можна використовувати при  $Se_{b,i} < 1$ , що задовольняє широкому інтервалу розмірів каталізатора.

#### IV. Друга стадія часу запалювання

Друга стадія характеризується переходом реакції в глибоку дифузійну область і наближенням із заданою похибкою  $\delta$  (наприклад 1 %) температури каталізатора до стаціонарної температури каталітичного горіння  $T_m = T_Q + T_g$  [6].

Рівняння для визначення часу цієї стадії можна представити у вигляді:

$$\frac{V_c}{S_c} c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial \tau} = Q_a (1 + \psi_T) k \rho_{gs} Y_a \frac{1}{Se} - \alpha (T - T_g), \quad (10)$$

Час цієї стадії визначатиметься як інтеграл:

$$\tau_2 = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \alpha} \frac{T_m (1-\delta)}{T_2} \int_{T_2}^{T_Q + T_g} \frac{dT}{T_Q + T_g - T}.$$

Нижню межу інтегралу можна без значної похибки встановити за початкову температуру каталізатора  $T_2 = T_{b,i} + RT_{b,i}^2 / E$ . У результаті

**Таблиця 1**

Тривалість стадій затримки каталітичного запалювання газової суміші з домішкою водню на платиновій нитці ( $T_b = 470$  К,  $d/Sh = 200$  мкм,  $T_g = 293$  К)  
Вплив концентрації домішки горючого газу

$Y_a$	$T_{b,i}$ , К	$T_m$ , К	$\theta_b$	$\theta_g$	$Se_{b,i}$	$\tau_1 / \tau_{1(1)}$ , с/с	$\tau_2 / \tau_{2(1)}$ , с/с	$\tau_{ind} / \tau_{ind(1)}$ , с/с
0,0019	448	862	0,73	-5,1	0,4	0,16/0,20	0,76/0,71	0,93/0,91
0,0015	467	730	0,09	-5,28	0,72	0,56/0,47	0,69/0,68	1,24/1,16

**Таблиця 2**

Тривалість стадій затримки каталітичного запалювання газової суміші з домішкою водню на платиновій нитці ( $T_b = 470$  К,  $Y_a = 0.0019$ ,  $T_g = 293$  К,  $Sh = 0.5$ )  
Вплив діаметра каталізатора

$d/Sh$ , мкм	$T_{b,i}$ , К	$T_m$ , К	$\theta_b$	$\theta_g$	$Se_{b,i}$	$\tau_1 / \tau_{1(1)}$ , с/с	$\tau_2 / \tau_{2(1)}$ , с/с	$\tau_{ind} / \tau_{ind(1)}$ , с/с
200	448	862	0,73	-5,1	0,4	0,16/0,20	0,76/0,71	0,93/0,91
400	384	863	2,11	-4,69	0,262	0,39/0,44	3,44/3,04	3,83/3,48
1000	381	864	4,06	-4,01	0,158	2,31/1,35	21,48/19,62	23,79/20,97

тривалість цієї стадії визначається як:

$$\tau_2 = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \lambda_g Le^m} \frac{d}{Sh} \ln \left( \left( 1 - \frac{T_{b,i} + RT_{b,i}^2 / E}{T_m} \right) \cdot \frac{1}{\delta} \right), \quad (11)$$

У таблиці 1 і таблиці 2 наведено порівняння тривалості першої (8) та (11) другої стадій і часу каталітичного запалювання в цілому при зміні концентрації горючого газу та діаметра каталізатора, відповідно. Спостерігається задовільне узгодження. Таким чином, основною величиною, яку необхідно попередньо знайти, є температура запалювання. Якщо час другої стадії практично не залежить від неї, то час першої стадії визначається різницею початкової температури і температури запалювання. Як видно з (7) та (8), зі збільшенням різниці  $T_b - T_{b,i}$ , час першої стадії швидко зменшується.

## Висновки

Таким чином, вперше запропоновано метод аналітичного пошуку періоду індукції до стійкої температури горіння холодних газових сумішей з домішками горючих речовин на частинках (нитках) металевих каталізаторів. Метод базується на попередньому знаходженні критичної температури

запалювання. Весь час затримки запалювання ділиться на дві стадії – розігріву частинки каталізатора в перехідній та дифузійній областях. Знайдені аналітичні вирази для тривалості кожної зі стадій, що дозволяють оцінити вплив концентрації домішки горючого газу та приведенного діаметра частинки (нитки) каталізатора на період індукції та температуру безполум'яного горіння газоповітряних сумішей. Здійснення запалювання каталітичної реакції на поверхні каталізатора в холодних газових сумішах шляхом попереднього підігрівання лише каталізатора є енергетично вигідним ніж постійне нагрівання газової суміші з метою реалізації каталітичного самозаймання.

**Калінчак В.В.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теплофізики;  
**Черненко О.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теплофізики;  
**Сікорський М.В.** - магістр фізичного факультету;  
**Софронков О.Н.** – професор, доктор технічних наук, академік Академії Наук Вищої Школи України, дійсний член Американської Академії Наук у Нью-Йорку;  
**Федоренко А.В.** – аспірант.

- [1] В.Н. Пармон, А.Д. Симонов, В.А. Садьков, С.Ф. Тихов, Физика горения и взрыва 2, 5 (2015).
- [2] К.П. Латышенко, Технические измерения и приборы. В 2 т. Т. 2. (Юрайт, Москва, 2016).
- [3] Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Наука, Москва, 1987).
- [4] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko and V.V. Kalugin, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 88(3), 737 (2015).
- [5] В.В. Калінчак, О.С. Черненко, О.Н. Софронков, А.В. Федоренко, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 52 (2017).
- [6] А.С. Черненко, А.А. Мойса, В.В. Калінчак, Молодежь в науке – 2009, прил. к журн. «Вести Национальной академии наук Беларуси», Серия физико-математических наук, серия физико-технических наук 5(5), 214 (2010).

V.V. Kalinchak<sup>1</sup>, O.C. Chernenko<sup>1</sup>, M.V. Sikorskyi<sup>1</sup>, O.N. Sofronkov<sup>2</sup>,  
 A.V. Fedorenko<sup>1</sup>

## Cool Air-Gas Mixtures with Combustible Gas Admixtures Steady Flameless Combustion Delay Time on Platinum Particle (Wire)

<sup>1</sup>Odessa National University named after II Mechnikova, st. Novorossiysk, 2, Odessa, Ukraine, 65000,  
 e-mail: [chernalex@ukr.net](mailto:chernalex@ukr.net)

<sup>2</sup>Odessa State Ecological University, st. Lviv, 15, Odessa, Ukraine, 65000, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

The proposed work shows analytical way to find a build-up time (induction period) for a mode of steady flameless catalytic combustion on metallic wire for cool air-gas mixtures with combustible gaseous admixtures using as an example flameless combustion of air-gas mixtures with hydrogen admixture of a platinum wire. Steady flameless combustion is observable after an induction period due to increase of initial catalyst temperature exceeding critical point of ignition which depends on particle diameter and combustible gaseous admixture content. Total time of build-up time is split into two stages, being the time of catalytic reaction proceeding in transient and diffusion stages, respectively. Effects of combustible gas ratio, catalyst wire diameter and excess of initial temperature compared with point of ignition upon particular stages duration and induction period are illustrated.

**Keywords:** metallic oxidation catalysts, platinum wire, hydrogen, induction period, ignition, self-ignition, fading, surface (flameless) combustion.

Л. Ромака<sup>1</sup>, Ю. Стадник<sup>1</sup>, В.В. Ромака<sup>2</sup>, М. Коник<sup>1</sup>, Р. Серкіз<sup>1</sup>

## Взаємодія компонентів у потрійній системі Gd-Mn-Sn при 873 і 673 К

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: lyubov.romaka@gmail.com;

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна

Методами рентгенофазового і мікроструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Gd-Mn-Sn у повному концентраційному інтервалі та побудовані діаграми фазових рівноваг за температур 873 К і 673 К. За обох температур дослідження в системі утворюються дві тернарні сполуки GdMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> (структурний тип MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>, просторова група *P6/mmm*) і Gd<sub>4</sub>Mn<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub> (структурний тип Zr<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub>, просторова група *I4/mmm*). На основі бінарного станіду GdSn<sub>2</sub> зі структурою типу ZrSi<sub>2</sub> встановлено існування твердого розчину включення GdMn<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> до вмісту 10 ат. % Mn за температур 873 К і 673 К. На основі бінарної сполуки GdMn<sub>2</sub> (структурний тип MgCu<sub>2</sub>) утворюється твердий розчин заміщення до вмісту 5 ат. % Sn при 873 К і до вмісту 3 ат. % Sn при 673 К.

**Ключові слова:** інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура, тверді розчини.

Стаття поступила до редакції 28.12.2017; прийнята до друку 05.03.2018.

### Вступ

Інтерметаліди рідкісноземельних металів (РЗМ) викликають особливу увагу науковців як основа для пошуку і створення нових перспективних магнітних матеріалів. Зокрема, широко вивчаються магнітні властивості сполук, що містять як магнітні РЗМ так і магнітні *d*-елементи (Ферум, Кобальт, Манган). Основою для пошуку нових матеріалів є дослідження взаємодії елементів у металічних системах, що дає можливість визначити температурні та концентраційні межі існування проміжних фаз, вплив різноманітних факторів на їхню стабільність, як важливих чинників при подальшому вивченні фізичних властивостей. При дослідженні тернарних станідів рідкісноземельних металів з манганом (R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd-Lu) встановлено утворення тернарних сполук стехіометричного складу 1:6:6, які кристалізуються в структурних типах (СТ) MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>, HoFe<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>, SmMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> [1-7]. Серед станідів RMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> слід виділити сполуку SmMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>, для якої властиві три структурні модифікації – СТ MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>, YCo<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> і SmMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> (розупорядкований варіант структурного типу HfFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>), в залежності від температури відпалювання. Дослідження магнітних властивостей

станідів RMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> показали значний вклад атомів мангану в магнетизм цих сполук, які впорядковуються феро- або феримагнітно з температурами магнітного впорядкування вищими кімнатної (включаючи сполуки з немагнітними рідкісноземельними металами Y, Lu) [3-6, 8]. В більшості систем R-Mn-Sn також утворюються тернарні сполуки зі структурою типу Zr<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub> [9]. Варто зазначити, що окрім сполук структурних типів Zr<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub> і MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub>, для станідів мангану з Tm і Lu встановлено утворення сполук зі структурою типу Hf<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> [10], а структурний тип Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> реалізується тільки для станіду Yb<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> [11].

Зважаючи на невисоку температуру плавлення Стануму (505,05 К), більшість вивчених потрійних систем R-M-Sn (M – *d*-елемент) досліджені за температури 670 К [12]. Використання в ході дослідження вищої температури відпалу для деяких систем R-{Cu,Ag}-Sn і R-Ni-Sn засвідчило вплив температурного фактору на стабільність тернарних сполук з високим вмістом стануму [13-15]. З метою вивчення впливу температури відпалювання на взаємодію компонентів, утворення твердих розчинів та стабільність проміжних фаз система Gd-Mn-Sn досліджена нами за температур 873 і 673 К. Експериментальні результати цього дослідження приведені у представленій роботі.

## I. Методики дослідження

Для дослідження фазових рівноваг системи Gd-Mn-Sn методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %) виготовлено 31 потрійний та 13 подвійних сплавів. Гомогенізуюче відпалювання окремих частинок синтезованих сплавів проводилось у вакуумованих до 0,1 Па кварцевих ампулах за температур 873 К і 673 К впродовж 720 годин з наступним гартуванням у холодній воді. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на основі дифрактограм (дифрактометр ДРОН-2.0М, FeK $\alpha$ -випромінювання) шляхом порівняння з теоретичними дифрактограмами бінарних та відомих тернарних сполук і чистих компонентів. Хімічний і фазовий склад фаз контролювали за допомогою металографічного аналізу (скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Для розрахунку кристалічної структури використані експериментальні масиви даних, отримані у кроковому режимі зйомки на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu K $\alpha_1$  – випромінювання). Для розрахунку кристалографічних параметрів фаз використовували комплекс програм WinPLOTR [16].

## II. Результати експерименту

Для побудови діаграм фазових рівноваг потрійної системи Gd-Mn-Sn за температур 873 К і 673 К виготовлено 31 потрійний та 13 подвійних сплавів. Контроль сплавів після відпалювання проводили методами рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів. Ізотермічні перерізи

діаграми стану системи Gd-Mn-Sn при 873 К і 673 К приведено на рис. 1, 2, відповідно.

За обох температур відпалювання у подвійних системах Mn-Sn та Gd-Mn підтверджено існування всіх сполук, що відповідають літературним даним [17-20]. За температури 873 К в системі Mn-Sn утворюються тільки дві сполуки – Mn<sub>3</sub>Sn, Mn<sub>2</sub>Sn, що відповідає приведеній в літературі діаграмі стану, згідно якої сполука MnSn<sub>2</sub> існує до температури ~ 820 К. За результатами рентгеноспектрального аналізу область гомогенності сполуки Mn<sub>2</sub>Sn обмежена складами Mn<sub>67,81</sub>Sn<sub>32,11</sub> і Mn<sub>63,87</sub>Sn<sub>36,73</sub>. Бінарна сполука GdMn<sub>2</sub> при стехіометричному складі кристалізується у структурному типі MgCu<sub>2</sub>. З метою перевірки утворення бінарної сполуки GdMn<sub>2</sub> зі структурою типу MgZn<sub>2</sub> [21] в ході дослідження було виготовлено сплави складів Gd<sub>37</sub>Mn<sub>63</sub> і Gd<sub>40</sub>Mn<sub>60</sub>, для яких гомогенізаційне відпалювання проводилось при 673 і 873 К. Згідно результатів рентгенівського фазового аналізу зразки Gd<sub>37</sub>Mn<sub>63</sub> і Gd<sub>40</sub>Mn<sub>60</sub> без відпалу та за обох температур відпалювання містили основну кубічну фазу GdMn<sub>2</sub> зі структурою типу MgCu<sub>2</sub> і Gd. В подвійній системі Gd-Sn за обох температур дослідження підтверджено існування сполук Gd<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> (структурний тип Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub> (структурний тип Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>), Gd<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub> (структурний тип Ho<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>), GdSn<sub>2</sub> (структурний тип ZrSi<sub>2</sub>), Gd<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> (структурний тип Gd<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>) та GdSn<sub>3</sub>. Для бінарної сполуки GdSn<sub>3</sub> при температурі ~ 665 К проявляється поліморфне перетворення, у зв'язку з чим бінарний станід GdSn<sub>3</sub> за температури 873 К належить до структурного типу Cu<sub>3</sub>Au [19], а при 673 К характеризується ромбічною структурою типу GdSn<sub>2,75</sub> [20].

Згідно з даними праці [22] на основі бінарних станідів RSn<sub>2</sub> (R – рідкісноземельні елементи

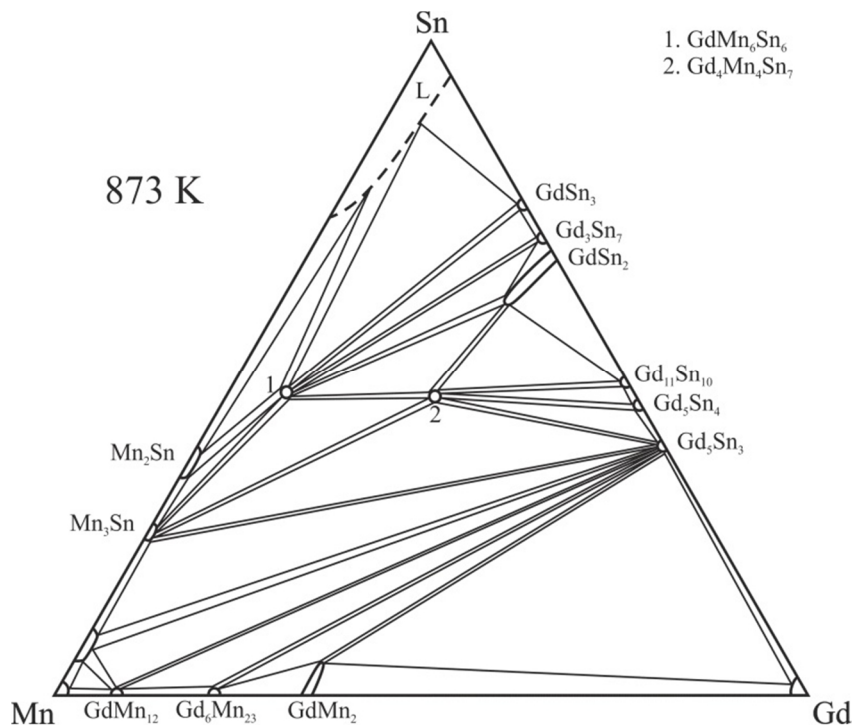


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Mn-Sn при 873 К.

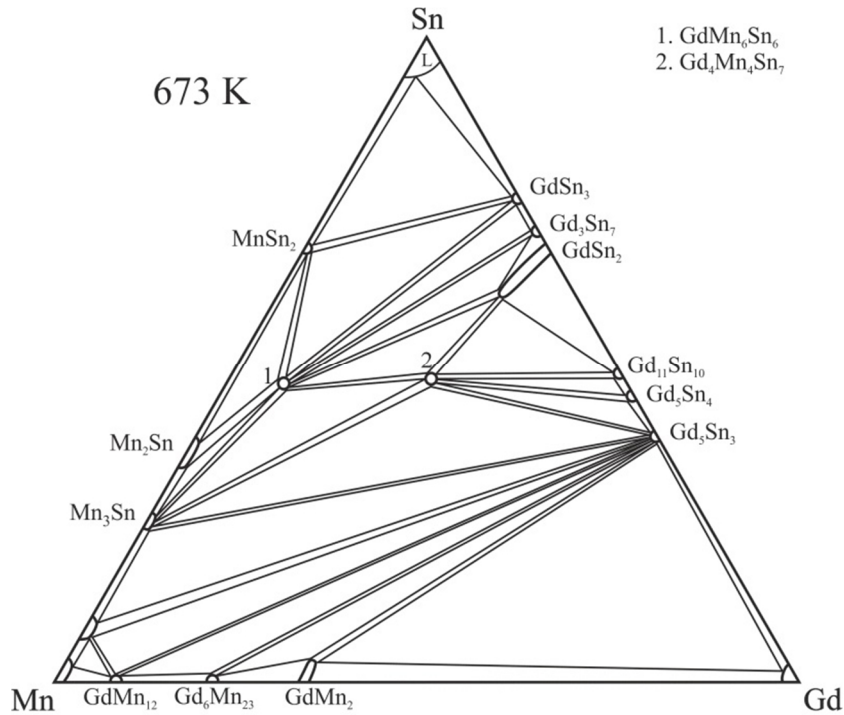
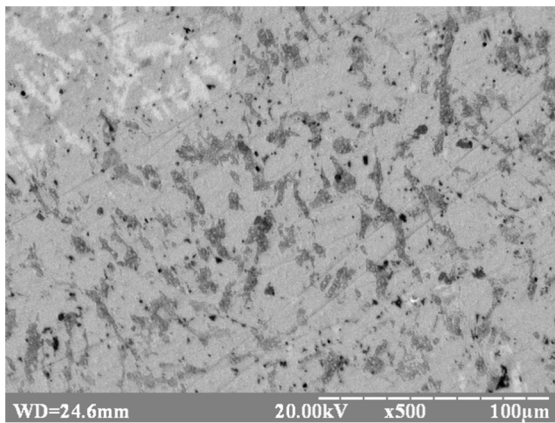


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Mn-Sn при 673 К.

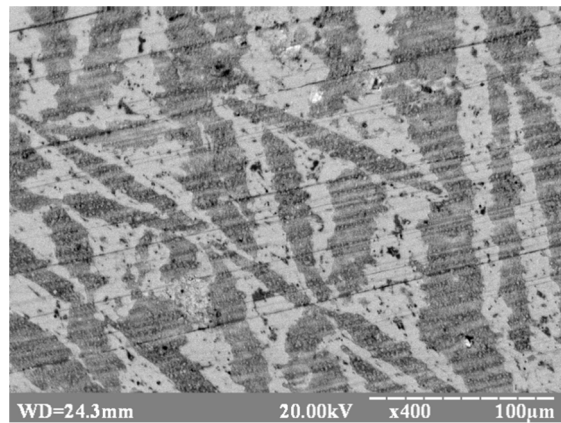
Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Gd-Mn-Sn

Сполука	СТ	ПГ	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GdMn <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub>	MgFe <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub>	<i>P6/mmm</i>	0,55304(9)	–	0,9014(2)
Gd <sub>4</sub> Mn <sub>4</sub> Sn <sub>7</sub>	Zr <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Ge <sub>7</sub>	<i>I4/mmm</i>	1,5246(8)	–	0,5892(5)



а

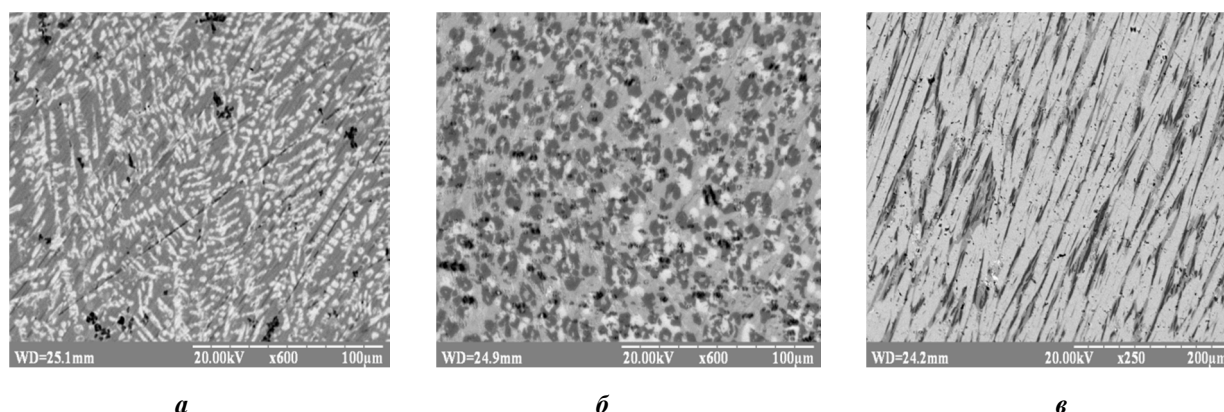


б

Рис. 3. Фотографії мікроструктур та фазовий склад зразків при 873 К: а) Gd<sub>28</sub>Mn<sub>26</sub>Sn<sub>46</sub> (світла фаза – GdMn<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>, сіра фаза – Gd<sub>4</sub>Mn<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>, темна фаза – GdMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>), б) Gd<sub>29</sub>Mn<sub>19</sub>Sn<sub>52</sub> (світла фаза – GdMn<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> (Gd<sub>30,45</sub>Mn<sub>9,40</sub>Sn<sub>60,15</sub>), сіра фаза – Gd<sub>4</sub>Mn<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>).

підгрупи Ітрію) структурного типу ZrSi<sub>2</sub> утворюються тверді розчини включення. Під час дослідження системи Gd-Mn-Sn на основі бінарної сполуки GdSn<sub>2</sub> зі структурою типу ZrSi<sub>2</sub> встановлено утворення твердого розчину включення, що відповідає формулі GdMn<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>. Включення Mn відбувається до вмісту 10 ат. % (GdMn<sub>0,33</sub>Sn<sub>2</sub>) за обох температур 873 К і 673 К. Періоди ґратки

змінюються від  $a = 0,4431(2)$ ,  $b = 1,6408(8)$ ,  $c = 0,4325(4)$  нм (для сполуки GdSn<sub>2</sub>) до  $a = 0,4446(7)$ ,  $b = 1,6461(8)$ ,  $c = 0,4368(5)$  нм (для зразка складу Gd<sub>30</sub>Mn<sub>10</sub>Sn<sub>60</sub>). Граничний склад твердого розчину підтверджений результатами рентгеноспектрального аналізу (Gd<sub>30,45</sub>Mn<sub>9,40</sub>Sn<sub>60,15</sub>, рис. 3, б). В ході рентгенофазового аналізу потрійних зразків в області системи Gd-Mn-Sn, прилеглий до подвійної системи

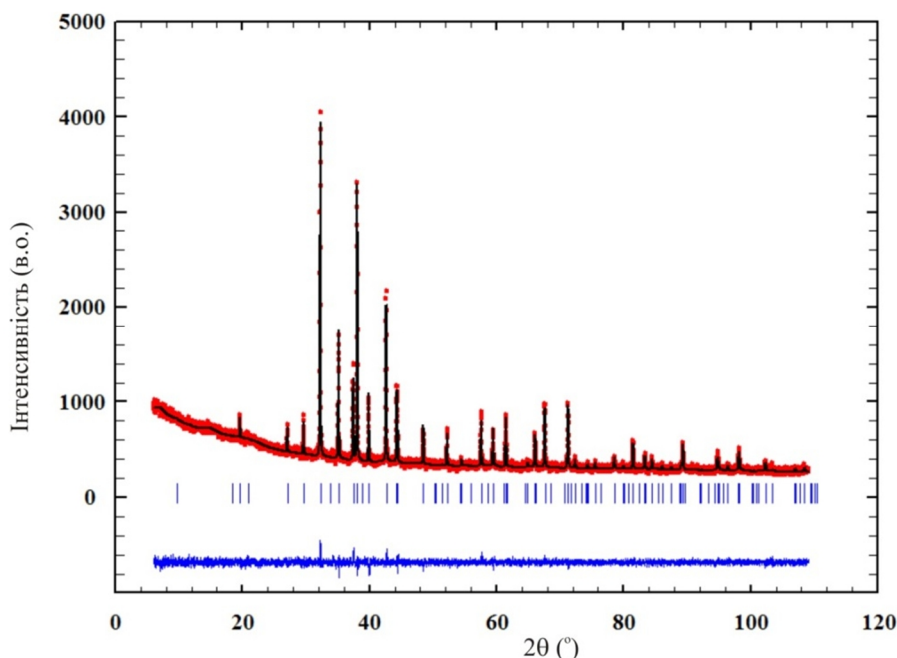


**Рис. 4.** Фотографії мікроструктур та фазовий склад зразків при 673 К: *а)*  $Gd_{42}Mn_{46}Sn_{12}$  (світла фаза –  $Gd_5Sn_3$ , сіра фаза –  $GdMn_{2-x}Sn_x$  (до 3 ат. % Sn)), *б)*  $Gd_{10}Mn_{52}Sn_{38}$  (світла фаза –  $Gd_4Mn_4Sn_7$ , сіра фаза –  $GdMn_6Sn_6$ , темна фаза –  $Mn_3Sn$ ), *в)*  $Gd_{19}Mn_{39}Sn_{42}$  (світла фаза –  $Gd_4Mn_4Sn_7$ , сіра фаза –  $GdMn_6Sn_6$ , темна фаза –  $Mn_3Sn$ ).

**Таблиця 2**

Атомні координати та ізотропні параметри атомного зміщення у структурі сполуки  $DyMn_6Sn_6$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}} \cdot 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
Gd	1a	0	0	0	1,55(1)
Mn	6i	1/2	0	0,2481(5)	0,34(10)
Sn1	2e	0	0	0,3370(4)	0,78(8)
Sn2	2c	1/3	2/3	0	0,40(9)
Sn3	2d	1/3	2/3	1/2	0,40(10)



**Рис. 5.** Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми сполуки  $GdMn_6Sn_6$ .

Gd-Mn, встановлено утворення твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки  $GdMn_2$  (структурний тип  $MgCu_2$ ) – до вмісту 3 ат. % Sn при 673 К і до вмісту 5 ат. % Sn при 873 К ( $a = 0,77515(6) - 0,77638(7)$  нм). Помітної розчинності третього

компонента в інших бінарних сполуках подвійних систем Mn-Sn, Gd-Mn і Gd-Sn за умов дослідження не спостерігається.

Згідно результатів рентгенофазового та металографічного аналізів в системі Gd-Mn-Sn за

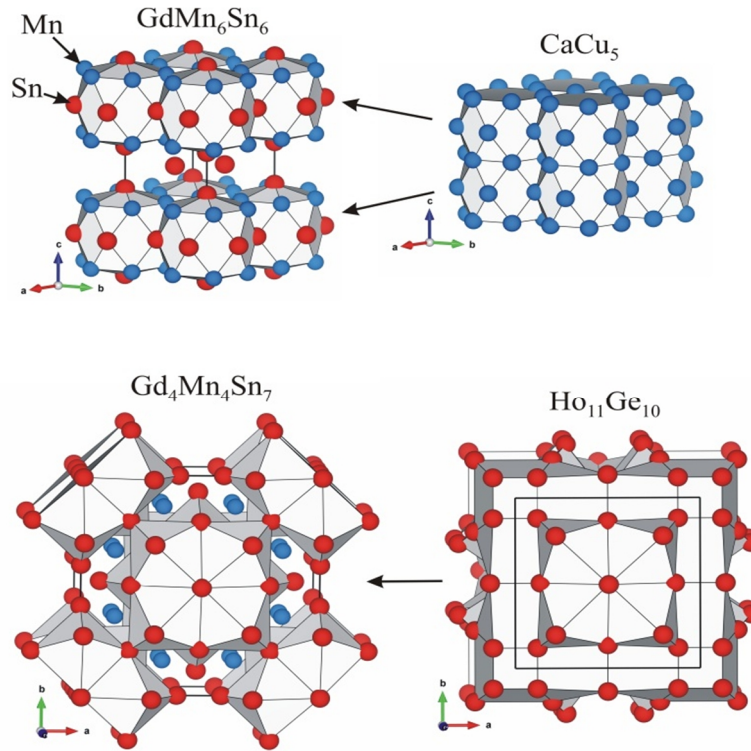


Рис. 6. Укладки полієдрів у структурах сполук  $GdMn_6Sn_6$  і  $CaCu_5$  (зверху),  $Gd_4Mn_4Sn_7$  і  $Ho_{11}Ge_{10}$  (внизу).

температур 873 К і 673 К підтверджено утворення двох тернарних сполук  $GdMn_6Sn_6$  і  $Gd_4Mn_4Sn_7$ , кристалографічні характеристики яких приведені в таблиці 1. Обидві сполуки за умов дослідження характеризуються практично постійним складом. Фотографії мікроструктур деяких сплавів приведено на рис. 3, 4.

Згідно літературних даних сполука  $GdMn_6Sn_6$  належить до структурного типу  $MgFe_6Ge_6$  [23], проте приведені тільки періоди ґратки. У ході нашого дослідження розрахунок кристалічної структури сполуки  $GdMn_6Sn_6$  проведено методом порошку, який підтвердив приналежність цієї сполуки до структурного типу  $MgFe_6Ge_6$  (просторова група  $P6/mmm$ ,  $a = 0,55369(2)$  нм,  $c = 0,90270(4)$  нм,  $R_p = 0,0378$ ,  $R_{wp} = 0,0484$ ,  $R_{Brag} = 0,0455$ ). Розраховані координати атомів наведені в таблиці 2. Експериментальна, теоретична та різницева дифрактограми станіду  $GdMn_6Sn_6$  зображені на рисунку 5.

Порівняльний аналіз дослідженої потрійної системи Gd-Mn-Sn з раніше вивченими {Y, Ce, Dy}-Mn-Sn та відомими в літературі тернарними сполуками [12] показав, що для систем R-Mn-Sn характерно утворення невеликої кількості сполук. Сполуки структурних типів  $CeNiSi_2$  та  $Gd_3Cu_4Ge_4$  утворюються тільки в системах з рідкісноземельними елементами церієвої підгрупи. В системах R-Mn-Sn, де R-рідкісноземельні метали підгрупи Y, утворюються тернарні сполуки зі структурою типу  $Zr_4Co_4Ge_7$  та сполуки  $RMn_6Sn_6$ , які реалізуються і в дослідженій системі Gd-Mn-Sn.

Аналіз структур тернарних станідів системи Gd-Mn-Sn за координаційними многогранниками атомів

найбільшого та найменшого розмірів показав, що вони є споріднені до відповідних структур бінарних сполук (рис. 6). Похідною від структурного типу  $Ho_{11}Ge_{10}$ , в якому кристалізується бінарна сполука  $Gd_{11}Sn_{10}$ , є структура сполуки  $Gd_4Mn_4Sn_7$ . Основним структурним фрагментом є октаедр з атомів Sn навколо атомів Gd. Структура сполуки  $GdMn_6Sn_6$  є похідною від структури відповідної бінарної сполуки  $GdMn_{12}$  [24], яка містить фрагменти структурного типу  $CaCu_5$ . Основним структурним фрагментом є гексагональна призма з шістьма додатковими атомами, утворена з атомів Sn навколо атомів рідкісноземельного металу, та її деформовані похідні.

## Висновки

Проведене в роботі дослідження взаємодії компонентів у системі Gd-Mn-Sn за температур 673 і 873 К засвідчило стабільність тернарних сполук  $GdMn_6Sn_6$  і  $Gd_4Mn_4Sn_7$  за обох температур дослідження. Як слідує з діаграм фазових рівноваг системи (рис. 1, 2) вплив температури відпалювання проявляється у характері фазових рівноваг системи в області, прилеглий до подвійної системи Mn-Sn, вище 50 ат. % Sn, що пов'язано зі збільшенням протяжності області ліквідусу при зростанні температури до 873 К і відсутності бінарної сполуки  $MnSn_2$ . Підвищення температури відпалювання від 673 до 873 К приводить також до зростання розчинності Sn в бінарній сполуці  $GdMn_2$  (від 3 до 5 ат. %).



**Ромака Л.П.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Ромачук В.В.** - д.т.н., к.х.н., доцент;  
**Стадник Ю.В.** - к.х.н., провідний науковий співробітник;  
**Коник М.Б.** - к.х.н., доцент;  
**Серкіз Р.** - інженер.

- [1] B. Malaman, G. Venturini, B. Roques, Mater. Res. Bull. 23, 1629 (1988).  
 [2] R.V. Skolozdra, in: K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 24, 1997, p. 399.  
 [3] F. Weitzer, A. Leithe Jasper, K. Hiebl, P. Rogl, J. Appl. Phys. 73, 8447 (1993).  
 [4] B. Malaman, G. Venturini, B. Chafik El Idrissi, E. Ressouche, J. Alloys Compd. 252, 41 (1997).  
 [5] B. Chafik El Idrissi, G. Venturini, B. Malaman, D. Fruchart, J. Less-Common Met. 175, 143 (1991).  
 [6] T. Mazet, R. Welter, B. Malaman, J. Magn. Magn. Mater. 204, 11 (1999).  
 [7] V.V. Romaka, N.O. Melnychenko, Yu.K. Gorelenko, L.P. Romaka, X<sup>th</sup> International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2007), p. 35.  
 [8] B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, J.P. Sanchez, P. Vulliet, E. Ressouche, J. Magn. Magn. Mater. 202, 519 (1999).  
 [9] В. Ромака, Л. Ромака, В. Ткачук, Вісник Львів. ун-ту, сер. хім. 52, 48 (2011).  
 [10] X.-W. Lei, C.-L. Hu, J.-G. Mao, J. Solid State Chem. 183, 2031 (2010).  
 [11] X.-W. Lei, G.-H. Zhong, M.-J. Li, J.-G. Mao, J. Solid State Chem. 181, 2448 (2008).  
 [12] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Львівська політехніка, Львів, 2015).  
 [13] В. Ромака, Ю. Гореленко, Л. Ромака, Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. Вип. 49, 3 (2009).  
 [14] L. Romaka, V.V. Romaka, E.K. Hlil, D. Fruchart, Chem. Met. Alloys 2, 68 (2009).  
 [15] L. Romaka, I. Romaniv, V.V. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk, Chem.Met.Alloys 9, 135 (2016).  
 [16] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Mater. Sci. Forum, 378–381, 118 (2001).  
 [17] T.B. Massalski, Binary Alloys Phase Diagrams (ASM International, Metals Park, Ohio, 1990).  
 [18] U.P. Singh, A.K. Pal, L. Chandrasekaran, K.P. Gupta, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242, 1661 (1968).  
 [19] A. Palenzona, P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 201, 43 (1993).  
 [20] Р. В. Сколоздра, Л. Г. Аксельруд, В. К. Печарский, О. Э. Корецкая, Докл. АН УССР, Сер. Б, 12, 51 (1986).  
 [21] K. Ichinose, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 2908 (1987).  
 [22] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. less-Common Met. 160, 197 (1990).  
 [23] B. Malaman, G. Venturini, B. Roques, Mater. Res. Bull. 23, 1629 (1988).  
 [24] F.E. Wang, J.V. Gilfrich, Acta Crystallogr. 21, 476 (1966).

L. Romaka<sup>1</sup>, Yu. Stadnyk<sup>1</sup>, V.V. Romaka<sup>2</sup>, M. Konyk<sup>1</sup>, R. Serkiz<sup>1</sup>

## Interaction of the Components in the Gd-Mn-Sn Ternary System at 873 and 673 K

<sup>1</sup>Ivan Franko Lviv National University, Kyryla & Mephodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Lviv Polytechnic National University, Ustyianovycha Str. 5, 79013, Lviv, Ukraine

The interaction of the components in the Gd-Mn-Sn ternary system was studied using the methods of X-ray and microstructure analyses, in the whole concentration range. The phase diagrams of the Gd-Mn-Sn system were constructed at 873 and 673 K. At both temperature of investigation the Gd-Mn-Sn system is characterized by existence of two ternary compounds: GdMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> (MgFe<sub>6</sub>Ge<sub>6</sub> structure type, space group *P6/mmm*) and Gd<sub>4</sub>Mn<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub> (Zr<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub> structure type, space group *I4/mmm*). The formation of the interstitial solid solution GdMn<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub> based on GdSn<sub>2</sub> (ZrSi<sub>2</sub>-type) binary compound was found up to 10 at. % Mn at 873 K and 673 K. The existence of the substitutional solid solution based on GdMn<sub>2</sub> (MgCu<sub>2</sub>-type) was observed up to 5 at. % Sn and 3 at. % Sn at 873 K and 673 K, respectively.

**Key words:** intermetallics, ternary system, phase equilibria, crystal structure, solid solution.

I.F. Myronyuk<sup>1</sup>, H.V. Vasylyeva<sup>2</sup>, V.I. Mandzyuk<sup>1</sup>, N.A. Bezruka<sup>3</sup>, T.V. Dmytrotsa<sup>3</sup>

## The Kinetics of Adsorption Binding of Ba<sup>2+</sup> Ions by Trimethylsilylated Silica

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Street, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine, [mandzyuk\\_vova@ukr.net](mailto:mandzyuk_vova@ukr.net)

<sup>2</sup>Uzhhorod National University, 3 Narodna Square, 88000 Uzhhorod, Ukraine, [h.v.vasylyeva@hotmail.com](mailto:h.v.vasylyeva@hotmail.com)

<sup>3</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University, 2 Halytska Street, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine, [na\\_tochka@email.ua](mailto:na_tochka@email.ua)

It was established that incomplete substitution of free silanols of fumed silica surface on (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-groups leads to an increase in the ability of modified SiO<sub>2</sub> to adsorb Ba<sup>2+</sup> cations from an electrolyte solution. Silica with 48.3% of trimethylsilyl (TMS) groups adsorbs 1.8 mmol·g<sup>-1</sup> of Ba<sup>2+</sup> cations from 0.01 M BaCl<sub>2</sub> solution, that in 3 times more than the adsorption of these cations by unmodified silica.

It was found that the adsorption of cations by basic and modified silica is well described by the pseudo-second order Lagergren equation. The high adsorption activity of silica with chemisorbed TMS-groups is due to the formation of local regions with relatively large values of negative and positive electrostatic potentials in the vicinity of grafted TMS-groups.

**Keywords:** silica, silanols, chemisorption, trimethylsilyl groups, adsorption binding of ions.

*Стаття поступила до редакції 02.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Introduction

Aerodispersed amorphous silica, obtained by combustion of silicon-containing substances (SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>) in air-hydrogen flame at 1100-1350°C, are used as adsorbents in medicine, biology, chromatography, carriers of active substances in catalysis, polymer fillers, thickening of liquids environments, etc. [1-5]. Fumed silica acquire new useful properties as a result of the chemical modification of their surface, in particular, due to incomplete substitution of their silanols (hydroxyls) on TMS (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-groups. The investigation of the effect of grafted (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-groups on the physicochemical properties of aerodispersed silica revealed that the change of the chemical state of the oxide material surface in such way increases its adsorption properties. Modified silica with 37.2 % of grafted TMS-groups binds a large amount of water – up to 5 g of H<sub>2</sub>O per 1 g of SiO<sub>2</sub> [6]. The silica surface becomes especially active, i.e. adsorbs nonpolar molecules of methane and hydrogen when a hydration degree  $h = 0.05$  (0.005 g of H<sub>2</sub>O per 1 g of SiO<sub>2</sub>). It was also found that the organosilica acquires lyophilic properties as a result of the substitution of 30-50 % of silanols on the TMS-groups [7]. In the aqueous medium, the interparticle interaction decreases and the interaction of the particles' surface with the molecules of the

aqueous medium increases. Modified silica suspensions have higher equilibrium viscosity compared to that of basic silica, moreover SiO<sub>2</sub> particles do not lose the ability to thicken the dispersed medium even when their fractal structure is destroyed by ultrasonic field.

At present, the search for materials that are capable to adsorb the heavy metal ions is being used to solve environmental problems. Since the new properties of trimethylsilylated silica are due to a change in the distribution of the electrostatic potential on its surface, it can be expected that chemical modification of the surface also increases SiO<sub>2</sub> activity as regards adsorption binding of metal ions in aqueous media.

The purpose of this work is to investigate the effect of incomplete trimethylsilylation of the silica surface on its ability to adsorb Ba<sup>2+</sup> ions from the aqueous medium, as well as to study the kinetics of the binding of these ions of the basic and modified SiO<sub>2</sub>.

### I. Objects and methods

An aerodispersed product A-300, obtained by combustion of SiCl<sub>4</sub> vapor in a hydrogen-air flame at 1100-1350°C in industrial conditions, was as the basic silica for chemisorption of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-groups on its surface [9, 10]. The specific surface of silica was 302 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, the

concentration of free silanol groups on its surface – 0.8 mmol·g<sup>-1</sup>.

The trimethylethoxysilane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (TMES) (Sigma-Aldrich, USA) was used as the precursor for silica modification. The chemical grafting of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-groups was carried out as a result of contacting a modifier vapour with SiO<sub>2</sub> surface at 150-160°C. Small amount of acetic acid (as a catalyst) was added to the reactor to reduce the temperature of the chemisorption process.

The adsorbent mass was 20-30 mg and the BaCl<sub>2</sub> volume solution was 10 ml at measuring the adsorption value  $A_{eq}$  at adsorption-desorption equilibrium. The duration of interaction of the adsorbent with the electrolyte solution was 180 min. The initial concentration of Ba<sup>2+</sup> ions in the solutions varied from 0.0025 to 0.1 mol·l<sup>-1</sup>. The pH value of the electrolyte was ~ 7.0 at those concentrations.

The BaCl<sub>2</sub> solution concentration was 0.01 mol·l<sup>-1</sup> and the sorption duration varied from 1 to 180 min at studies of kinetics of Ba<sup>2+</sup> ion binding.

The number of silanols and TMS-groups on SiO<sub>2</sub> surface was controlled by IR-spectroscopy using the Specord M-80 spectrometer (Carl Zeiss, Yena, Germany). The degree of SiO<sub>2</sub> modification  $\theta$  (in percentages) was determined by the ratio of the optical density of the absorption band of free silanol groups 3750 cm<sup>-1</sup> in the spectrum of modified and basic silica using the formula:

$$q = 100 \left( 1 - \frac{D}{D_0} \right), \quad (1)$$

where  $D_0$  and  $D$  – the area of the absorption band 3750 cm<sup>-1</sup> in initial and modified SiO<sub>2</sub>, respectively,

The hydrophilicity of basic and modified silica was determined by P. Rebinder's method. For this purpose, the specific heat of wetting of the material surface by polar and nonpolar solvents was measured [7] and the hydrophilicity coefficient  $\beta$  was calculated analytically by the formula:

$$b = \frac{Q_w}{Q_d}, \quad (2)$$

where  $Q_w$  and  $Q_d$  – heat of wetting of surface by water and decane, respectively. The heat of wetting of materials was measured using differential calorimeter DAC1.1A (EPSE, Chernogolovka). Calibration of the device was carried out by the thermal effect of KCl dissolving in an aqueous medium ( $18.6 \pm 0.012$  kJ·mol) at 20°C.

The adsorption ability of trimethylsilylated and basic silicas for binding of Ba<sup>2+</sup> ions was determined by a method that involves mixing the material with the electrolyte solution of the appropriate concentration, keeping the mixture in a static mode at 20°C for 4 hours, and removing of the adsorbent from the solution by centrifugation. The equilibrium concentration of cations in the overprecipitate solution  $C_{eq}$  (mmol·l<sup>-1</sup>) was determined by the method of complexometric titration [10, 11]. For this purpose, an ammonium buffer mixture NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH and a few drops of 5 % alcohol

solution of eriochrome black T were added to the solution, then titration was performed by sodium edetate solution. The adsorption value  $A$  (mmol·g<sup>-1</sup>) was calculated by the formula:

$$A = \frac{(C_{in} - C_{res})V}{m}, \quad (3)$$

where  $C_{in}$  and  $C_{res}$  – concentration of ions in the initial and residual solution, respectively;  $m$  – adsorbent mass,  $V$  – solution volume.

The distribution coefficient  $K_d$  (l·g<sup>-1</sup>) of adsorbents was determined by the formula:

$$K_d = \frac{A}{C_{res}}. \quad (4)$$

The value of the distribution coefficient indicates the volume of solution from which 1 g of adsorbent is able to remove (bind) the entire amount of dissolved adsorbate.

## II. Results and discussion

Complete substitution of silanols of pyrogenic silica surface on TMS-groups is used to obtain an organophilic product that is not wetted by water [5]. Experimental standards of modified silica containing 27.2, 37.2, and 48.3 % of chemisorbed (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-groups are denoted as M30, M40, and M50, respectively (Table 1).

**Table 1**

The hydrophilicity coefficient  $\beta$  and substitution degree of silanols on TMS-groups for explored standards

Standard	Substitution degree of silanols on TMS-groups, %	$\beta$
A-300	0	2.0
M30	27.2	1.6
M40	37.2	1.5
M50	48.3	1.4

The modified silica retains its hydrophilicity when replacing almost half of the SiO<sub>2</sub> particles' silanols on TMS-groups (standard M50). The hydrophilicity coefficient of this standard decreases from 2.0 to 1.4 compared with the basis silica A-300. The extrapolation of  $\beta = f(\theta)$  dependence to the value  $\beta = 1.0$  allows to determine that complete non-wetting of the silica surface takes place at ~ 80 % substitution of silanols on TMS-groups.

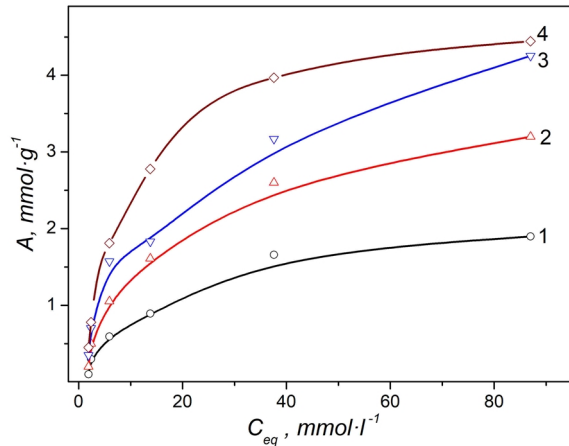
The adsorption indices of Ba<sup>2+</sup> ions from 0.01 M BaCl<sub>2</sub> solution by explored standards of basic and modified silica are given in Table 2. The results of the studies confirm that the adsorption of Ba<sup>2+</sup> ions increases with increasing of number of grafted TMS-groups.

The standard M50 adsorbs 1.8 mmol·g<sup>-1</sup> of Ba<sup>2+</sup> cations, that in three times exceeds the adsorption rate of these ions by the unmodified standard A-300. Characteristically, the modification of silica also improves the distribution coefficient of the adsorbent. In particular, 1 g of the standard M50 is capable of

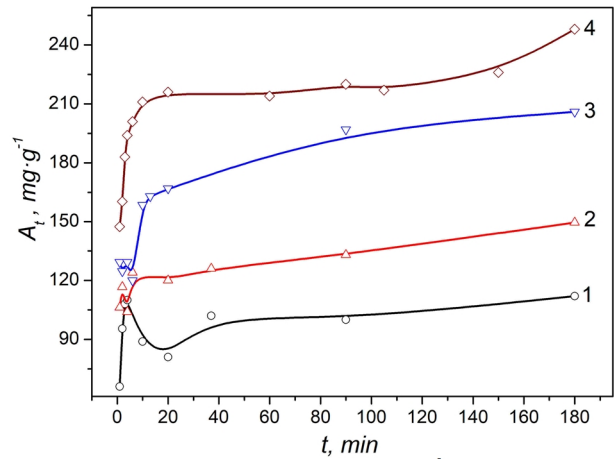
**Table 2**

Adsorption of Ba<sup>2+</sup> ions from 0.01 M BaCl<sub>2</sub> solution by basic and modified adsorbents

Adsorbent	Adsorbate	Electrolyte	Adsorption, mmol·g <sup>-1</sup>	Distribution coefficient, l·g <sup>-1</sup>
A-300	Ba <sup>2+</sup>	0.01 M BaCl <sub>2</sub>	0.59 ± 0.05	0.07
M30			1.2 ± 0.17	0.24
M40			1.7 ± 0.35	0.45
M50			1.8 ± 0.06	0.46



**Fig. 1.** Isotherms of adsorption of Ba<sup>2+</sup> cations by basic silica A-300 (1) and modified silica M30 (2), M40 (3) and M50 (4).



**Fig. 2.** The adsorption kinetics of Ba<sup>2+</sup> ions by basic silica A-300 (1) and modified silica M30 (2), M40 (3) and M50 (4).

**Table 3**

Nonlinear and linear forms of analytic equations of kinetic adsorption models

Kinetic model	Nonlinear equation	Linear equation
Elovich	$\frac{dA_t}{dt} = a e^{-bt}$	$A_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$
Absorption binding	–	$A_t = K_1 t^{\frac{1}{2}} + K_0$
Pseudo-first order	$\frac{dA_t}{dt} = K_2 (A_{eq} - A_t)$	$\lg(A_{eq} - A_t) = \lg A_{eq} - \frac{K_2}{2.303} t$
Pseudo-second order	$\frac{dA_t}{dt} = K_3 (A_{eq} - A_t)^2$	$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{K_3 A_{eq}^2} + \frac{t}{A_{eq}}$

$A_t, A_{eq}$  – adsorption value at the time  $t$  and the state of adsorption-desorption equilibrium, respectively [mg·g<sup>-1</sup>];  $a$  – initial value of adsorption [mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>];  $b$  – binding degree of adsorbent due to chemisorption [g·mg<sup>-1</sup>];  $K_1$  – the constant of diffusion insertion of the adsorbent [mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-0.5</sup>];  $K_0$  – mass fraction of the boundary layer [mg·g<sup>-1</sup>];  $K_2$  – coefficient [min<sup>-1</sup>];  $K_3$  – coefficient [g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>].

removing all Ba<sup>2+</sup> cations from 0.46 l of 0.01 M BaCl<sub>2</sub> solution, while the same amount of basic adsorbent is able to bind all cations only with 0.07 l of this solution. The isotherms of adsorption of Ba<sup>2+</sup> cations by basic and modified silica (Fig. 1) are typical for the case of Langmuir’s monomolecular adsorption [12].

For the practical use of adsorbents, information is needed about their maximum sorption capacity in the state of equilibrium and on the kinetics of the process itself. The adsorption results within the framework of the appropriate kinetic model allow to predict the results of adsorption processes and ensure their maximum efficiency.

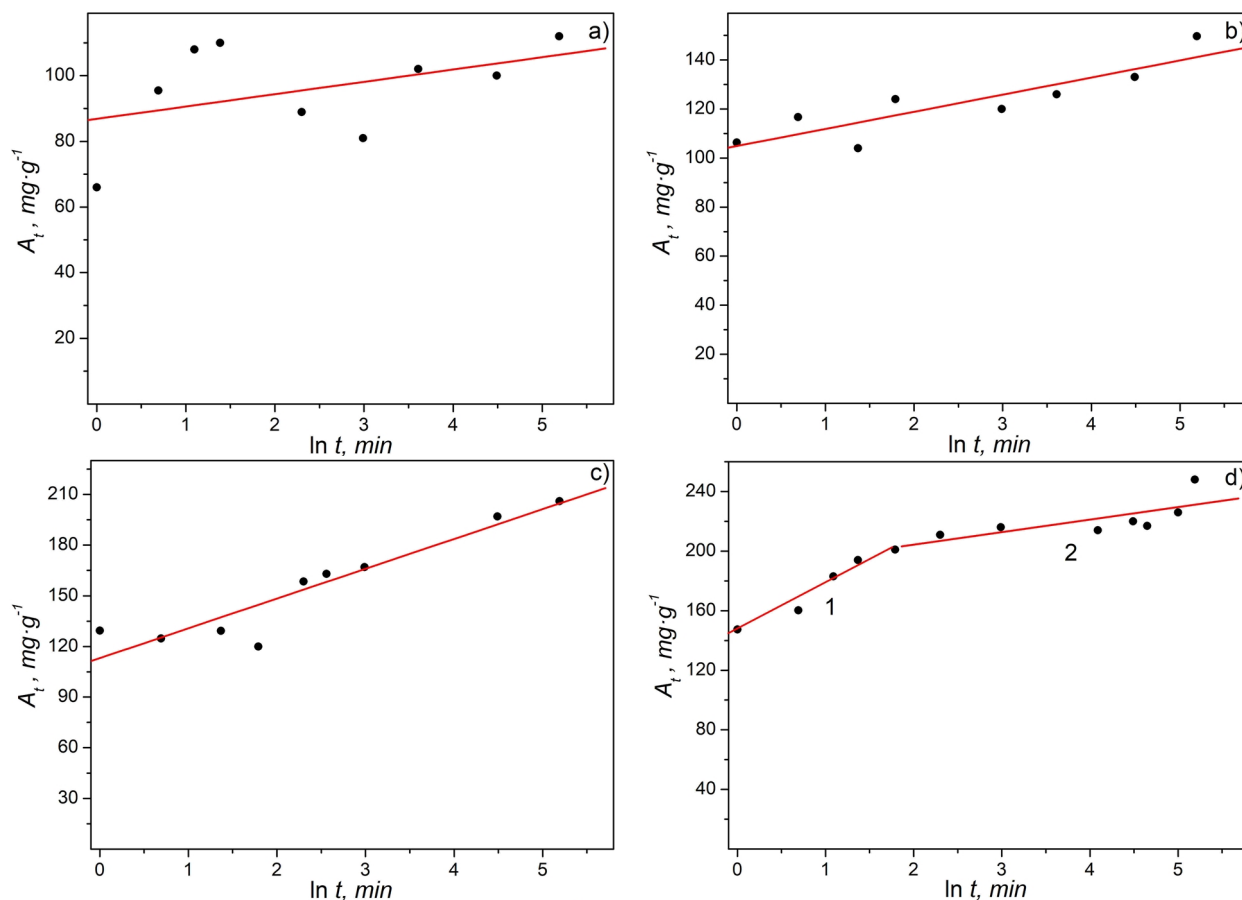
The common kinetic models of adsorption processes are the absorption (diffusion) model and the Elovich kinematic model [13-16]. In the last two decades, researchers have used the Lagergren equation of the pseudo-first or pseudo-second order for an analytical description of the kinetics of adsorption processes [15-19].

Analyzing graphic dependences  $A_t = f(t)$  (Fig. 2), it can be found that the adsorption value is different for each standard during first minutes of contacting the materials with the electrolyte solution. The smallest value is characteristic for basic silica – 66 mg·g<sup>-1</sup>. When the number of grafted TMS-groups increases, the initial

**Table 4**

The adsorption equations of Ba<sup>2+</sup> ions for experimental adsorbents in the approximation of the Elovich model and their corresponding correlation coefficients  $R^2$

Adsorbent	Process duration, min	Adsorption equation	$R^2$
A-300	1-180	$A_t = 3.75 \ln t + 86.86$	0.196
M30	1-140	$A_t = 6.96 \ln t + 104.98$	0.774
M40	1-180	$A_t = 17.66 \ln t + 118$	0.876
M50	1-10	$A_t = 29.6 \ln t + 147.7$	0.959
	10-180	$A_t = 10.33 \ln t + 178$	0.415



**Fig. 3.** The linear dependences of adsorption of Ba<sup>2+</sup> ions by basic silica A-300 (a) and modified silica M30 (b), M40 (c) and M50 (d) in Elovich model approximation.

adsorption of Ba<sup>2+</sup> ions also increases for samples M30, M40, and M50 and is 106, 129, and 148 mg·g<sup>-1</sup>, respectively.

The curves of the kinetic process for A-300, M30 and M40 standards exhibit slight deviations from the parabolic dependence in the direction of  $A_t$  values decreasing in the time interval of 20-40 min. This indicates on instability of the adsorption-desorption equilibrium in the system oxide material-electrolyte solution in this time period.

For the search analytic equations describing the kinetic process of Ba<sup>2+</sup> ions binding by basic and modified silica, known mathematical models were used (Table 3).

The adequacy of the equation of the kinetic model of adsorption with experimental data was estimated by the

correlation coefficient  $R^2$  [20-21]. In particular, Table 4 shows the adsorption equations of Ba<sup>2+</sup> ions for experimental adsorbents in the approximation of the Elovich model and their corresponding correlation coefficients  $R^2$ .

The adequacy of the analytic equations to the experimental values of adsorption is also illustrated by Fig. 3. The correlation coefficient  $R^2$  of the Elovich equation for adsorption of cations by basic silica is 0.196. The growth of the number of grafted TMS-groups on the surface of adsorbents improves the accuracy of analytic equations. For example,  $R^2$  value increases for standards M30 and M40, i.e. equal to 0.774 and 0.876, respectively. The constant magnitude of the inclination angle of the linear dependences  $A_t = f(\ln t)$  for standards A-300, M30 and M40 indicates the invariability of the

**Table 5**

The adsorption equation for Ba<sup>2+</sup> ions by modified silica M50 in the approximation of absorption and the pseudo-first order models and their correlation coefficients R<sup>2</sup>

Kinetic model	Adsorption equation and correlation coefficient			
	First stage	R <sup>2</sup>	Second stage	R <sup>2</sup>
Absorption model	$A_t = 30.3t^{\frac{1}{2}} + 123.6$	0.899	$A_t = 2.94t^{\frac{1}{2}} + 195$	0.556
Pseudo-first order model	$\lg(A_{eq} - A_t) = -0.7t + 2.0$	0.949	$\lg(A_{eq} - A_t) = -t + 1.6$	0.736

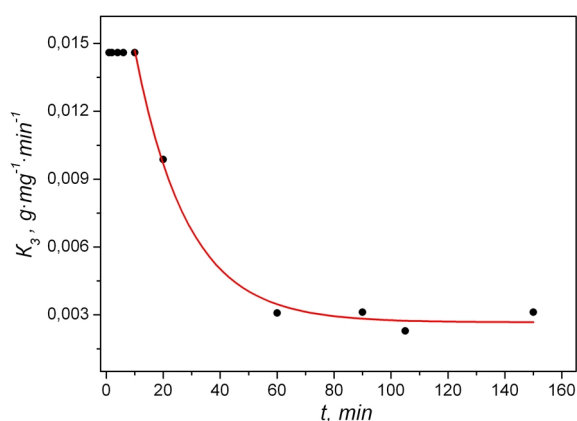
mechanism of cation binding during whole time of the contact of adsorbents with the electrolyte (Fig. 3, a-c). However, the nature of the adsorption process with the modified silica M50 changes over time (Fig. 3, d). Linear dependence reduces the inclination angle to the abscissa axis at 10 min from the beginning of the adsorption process. The adsorptive binding takes place with the participation of less active centers at this stage of adsorption process. The first and second stages of the process are indicated as 1 and 2, respectively (Fig. 3, d).

Characteristically, the equations of cation adsorption by modified silica M50 also indicate a two-stage process of cation binding in the approximation of absorption and pseudo-first order models (Table 5). The equation of these models describes the adsorption of Ba<sup>2+</sup> ions quite accurately at the first stage of the adsorption process, since their correlation coefficients are close to 1 and are

**Table 6**

The adsorption equation for Ba<sup>2+</sup> ions by adsorbents M50 in the approximation of the pseudo-second order model and their correlation coefficients R<sup>2</sup>

Adsorbent	Adsorption equation	R <sup>2</sup>
A-300	$\frac{t}{A_t} = 0.009t + 0.016$	0.996
M30	$\frac{t}{A_t} = 0.007t + 0.020$	0.996
M40	$\frac{t}{A_t} = 0.005t + 0.014$	0.999
M50	$\frac{t}{A_t} = 0.004t + 0.012$	0.94



**Fig. 4.** The dependence of K<sub>3</sub> value in the pseudo-second order equation from the contact time with the electrolyte solution for modified silica M50.

equal to 0.899 and 0.949, respectively. However, the correlation coefficients of these equations in the second stage of adsorption binding of cations are low – their value is 0.556 and 0.736, respectively.

The pseudo-second order equations describe the most adequately the process of adsorption binding of Ba<sup>2+</sup> ions (Table 6). Correlation coefficients of linear equations are close to 1 (0.995-0.999).

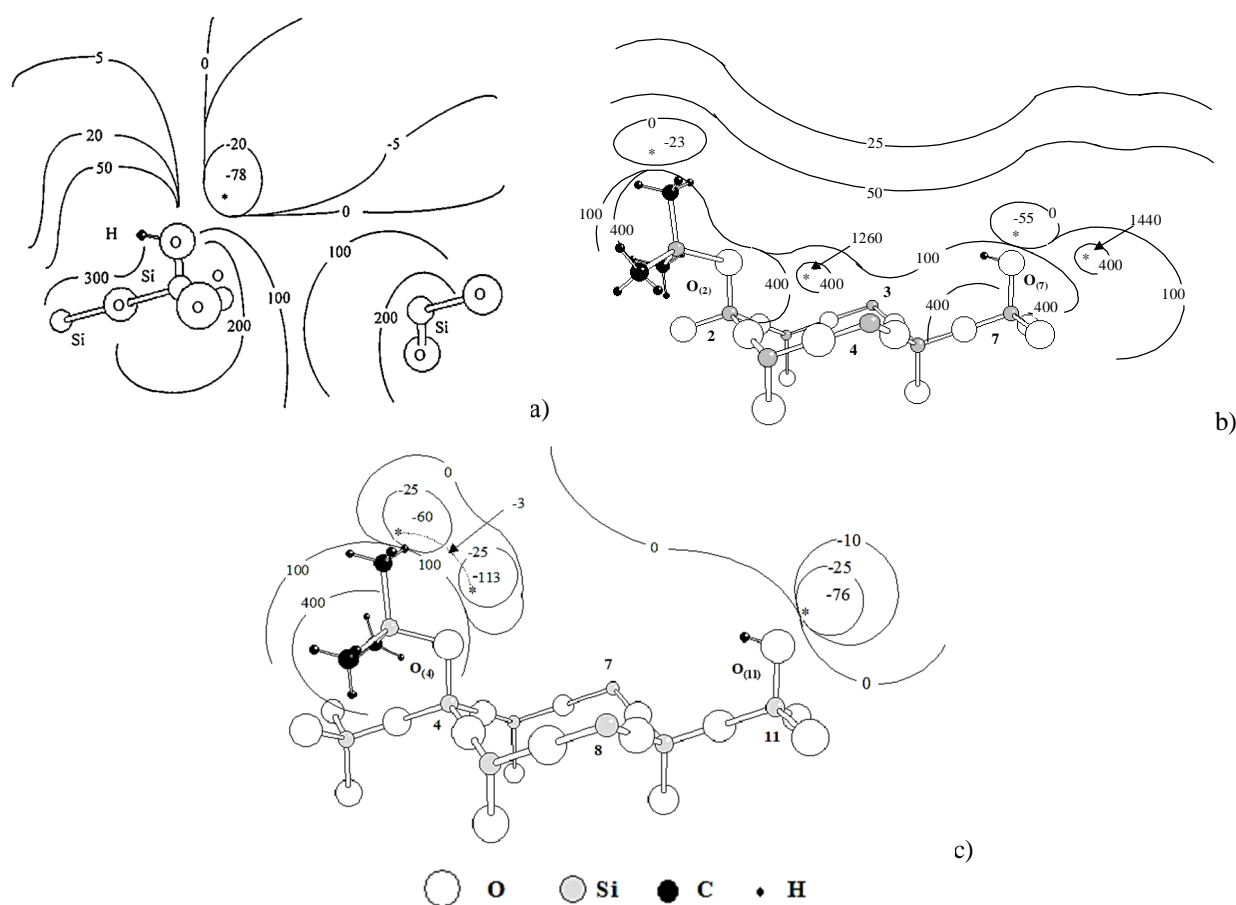
The dependencies  $\frac{t}{A_t} = f(t)$  represent a straight

line for all investigated adsorbents. A sharp decreasing in K<sub>3</sub> value after 10 min of its contact with the electrolyte indicates on the two-stage adsorption of cations by adsorbent M50 (Fig. 4).

The coefficient K<sub>3</sub> in the pseudo-second order equation is constant and its average value is  $0.014 \pm 0.001 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  for 1 ÷ 10 min of the adsorption process. However, its value decreases to  $0.003 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  with further adsorption. The change in its value is described by the equation  $K_2 = 0,06t^{-0,64}$ , for which the correlation coefficient is 0.915. The coefficient K<sub>3</sub> in the equations, describing the binding process of barium ions by M30 and M40 adsorbents in one-stage process, are  $0.026 \pm 0.008 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  and  $0.010 \pm 0.003 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectively.

The coefficient K<sub>3</sub> indicates the rate of mass consumption of the adsorbent on the binding of 1 mg of adsorptive. The stability of this coefficient for 10 min from the beginning of the contact of the modified silica M50 with the electrolyte solution indicates that the cation binding in these conditions is carried out with the participation of available active centers. In fact, a monomolecular layer of an adsorptive is formed in this time interval. Since the formation of a monomolecular layer does not compensate an excess surface energy, therefore, less active adsorption centers contribute to the formation of a polymolecular layer over the specified time. The growth of the adsorption capacity of modified silica in relation to Ba<sup>2+</sup> ions is due to structural changes that occur in the oxide material as a result of TMS-groups grafting.

Chemisorbed TMS-groups reduce a surface tension and Laplace pressure in SiO<sub>2</sub> particles [22]. This, in turn, leads to an increase in the valence angle in Si – O – Si bridges and a reduction in the siloxane bond length in SiO<sub>4</sub> tetrahedra. Reducing the particles' size and increasing their density provides an increase in the number of atoms per unit area of the particles' surface, and the number of adsorption centers in the surface layer. This dimensional effect is manifested by displacement in



**Fig. 5.** The profiles of electrostatic potentials (in kJ·mol<sup>-1</sup>) of clusters that simulate the hydroxylated surface of silica (a), a silica surface with small (b) and relatively high (c) degree of silanol substitution on TMS-groups [23, 24].

the short-wave region of absorption bands in the infrared spectra of modified silica, associated with asymmetric oscillations of tetrahedra SiO<sub>4</sub> (ν<sub>a</sub>) and deformation oscillations of siloxane bridges (ν<sub>OSiO</sub>) [22].

Simulation of the structure of a number clusters of silica surface by quantum chemistry methods revealed that there is significant change in the electrostatic potential distribution during the consistent substitution of surface silanols by the TMS-groups [23, 24]. The regions with negative potential (-60 and -113 kJ·mol<sup>-1</sup>) are formed close to the silicon atom of the grafted group at the initial stages of trimethylsilylation (Fig. 5, b). An increase in the number of TMS-groups relative to a certain value is accompanied by a decrease in the negative potential region and the appearance of positive potential areas (~1260 and 1440 kJ·mol<sup>-1</sup>) localized at the entrance to the hexagonal cavity (Fig. 5, c), which is also characteristic for fully trimethylsilylation SiO<sub>2</sub> surface.

The results of modeling of the structure of the modified silica surface and the study of the electrostatic potential distribution allow predicting that incomplete trimethylsilylation of the SiO<sub>2</sub> surface may also increase significantly the adsorption activity of the oxide material relative to negatively charged ions of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc.

## Conclusions

It is found that the substitution of 30-50 % of free silanols of fumed silica surface on (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-groups leads to an increase in the ability of modified SiO<sub>2</sub> to adsorb Ba<sup>2+</sup> cations from the electrolyte solution. In particular, modified silica with 48.3 % of TMS-groups adsorbs 1.8 mmol·g<sup>-1</sup> Ba<sup>2+</sup> cations from 0.01 M BaCl<sub>2</sub> solution, that in 3 times more then the adsorption of these cations by unmodified silica.

It is show that the adsorption of Ba<sup>2+</sup> ions by basic and modified silica is well described by the pseudo-second order Lagergren equation. The process of cation binding by adsorbents A-300, M30 and M40 is carried out in one stage and ends with the formation of monomolecular layer of adsorptive.

The adsorption process by modified silica M50 takes place in two stages, i.e. a monomolecular layer of the adsorptive is formed on the adsorbent surface for 10 min from the beginning of contact of trimethylsilylated silica with an electrolyte solution, and a polymolecular layer is formed over the specified time. The fraction of Ba<sup>2+</sup> ions in its monomolecular layer is almost 85 % of the equilibrium amount of the bound adsorptive.

**Myronyuk I.F.** - Doctor of Chemistry, Professor, Head of Department of Organic and Analytical Chemistry  
**Vasylyeva H.V.** - Ph.D. in Chemistry, Associate Professor of Theoretical Physics Department;

**Mandzyuk V.I.** - Ph.D. in Physics and Mathematics, Associate Professor of Computer Engineering and Electronics Department;  
**Bezruka N.A.** - Assistant of Pharmacy Department;  
**Dmytrotsa T.V.** - Assistant of Chemistry Department.

- [1] R.K. Iler, The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry (Wiley, New York, 1979).
- [2] A.A. Chuiko, The chemistry of silica surface (UkrINTEI, Kiev, 2001) (in russian).
- [3] A.A. Chuiko, The medical chemistry and clinical application of silica (Naukova dumka, Kiev, 2003) (in russian).
- [4] A.A. Chuiko, Yu.I. Gorlov, V.V. Lobanov, Structure and chemistry of silica surface (Naukova dumka, Kiev, 2007) (in russian).
- [5] V.A. Tertykh, A.A. Belyakova, Chemical reactions involving the silica surface (Naukova dumka, Kiev, 1991) (in russian).
- [6] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, I.F. Myronyuk, O.V. Goncharuk, E.M. Pakhlov, N.A. Bezruka, E. Skwarek, W. Janusz, J.P. Blitz, J. Coll. Int. Sci., 434, 28 (2014).
- [7] I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, N.A. Bezruka, Ye.P. Voronin, O.V. Goncharuk, V.M. Ogenko, Phys. Chem. Solid State, 15(2), 358 (2014) (in ukrainian).
- [8] I.F. Myronyuk, B.M. Yaremchuk, T.V. Gergel, V.I. Mandzyuk, Phys. Chem. Solid State, 7(4), 731 (2006) (in ukrainian).
- [9] I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, R.R. Yakubovskiy, V.O. Kotsyubynsky, Phys. Chem. Solid State, 11(2), 409 (2010) (in ukrainian).
- [10] G. Schwarzenbach, H. Flaschka, Complexometric titration (Khimia, Moscow, 1970) (in russian).
- [11] V.P. Vasiliev, Analytical chemistry (Vyshcha shkola, Moscow, 1989) (in russian).
- [12] V.I. Kabachnyi, L.K. Osipenko, L.D. Hrytsan, et. al., Physical and colloidal chemistry (Prapor, Kharkiv, 1999) (in ukrainian).
- [13] M. Kanna, S. Wongnawa, P. Sherdshoopongse, P. Boonsin, Songklanakarin J. Sci. Technol., 27(5), 1017 (2005).
- [14] A.K. Agarwal, M.S. Kadu, J. Chem. Technol. Metall., 50(5), 601 (2015).
- [15] I. Sharma, D. Goyal, J. Sci. Ind. Res., 68, 640 (2009).
- [16] L.A. Belyakova, O.M. Shvets, Chem. Phys. Tech. Surf., 1(3), 274 (2010).
- [17] W. Rudzinski, W. Plazinsky, Phys.Chem B., 110(33), 16514 (2006).
- [18] Y.-S. Ho, Scientometrics, 59(1), 171 (2004).
- [19] Y.-S. Ho, G. McKay, Proc. Biochem., 34, 451 (1999).
- [20] S.A. Nedil'ko, Mathematical methods in chemistry (Lubid', Kyiv, 2005) (in ukrainian).
- [21] M. Ezekiel, K.A. Fox, Methods of correlation and regression analysis, linear and curvilinear (Wiley, New York 1959).
- [22] I.F. Myronyuk, Y.P. Voronin, V.I. Mandzyuk, N.A. Bezruka, T.V. Dmytrotsa, J. Nano- Electron. Phys., 9(5), 05030-1 (2017).
- [23] I.F. Myronyuk, V.V. Lobanov, V.M. Ogenko, Theor. Exp. Chem., 36(5), 264 (2000).
- [24] I.F. Myronyuk, V.V. Lobanov, V.M. Ogenko, Phys. Chem. Solid State, 1(2), 177 (2000) (in ukrainian).



І.Ф. Миронюк<sup>1</sup>, Г.В. Васильєва<sup>2</sup>, В.І. Мандзюк<sup>1</sup>, Н.А. Безрука<sup>3</sup>, Т.В. Дмитроца<sup>3</sup>

## Кінетика адсорбційного зв'язування йонів Ва<sup>2+</sup> триметилсилільованими кремнеземами

<sup>1</sup>ДВНЗ "Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника", вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна, [mandzyuk\\_vova@ukr.net](mailto:mandzyuk_vova@ukr.net)

<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, площа Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна, [h.v.vasylyeva@hotmail.com](mailto:h.v.vasylyeva@hotmail.com)

<sup>3</sup>Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, [na\\_tochka@email.ua](mailto:na_tochka@email.ua)

Встановлено, що неповне заміщення вільних силанолів поверхні пірогенного кремнезему на (СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-групи призводить до зростання спроможності модифікованого SiO<sub>2</sub> адсорбційно зв'язувати катіони Ва<sup>2+</sup> із розчину електроліту. Зокрема, кремнезем із 48,3 % триметилсилільних груп адсорбує 1,8 ммоль·г<sup>-1</sup> катіонів Ва<sup>2+</sup> із 0,01 М розчину ВаСl<sub>2</sub>, що в 3 рази перевищує адсорбцію цих катіонів не модифікованим кремнеземом. З'ясовано, що адсорбція катіонів базовим та модифікованими кремнеземами добре описується рівнянням Лагергрена псевдодругого порядку. Висока адсорбційна активність кремнезему з хемосорбованими триметилсилільними групами обумовлена утворенням в околі прищеплених груп локальних областей із відносно великими значеннями негативного і позитивного електростатичних потенціалів.

**Ключові слова:** кремнезем, силанолі, хемосорбція, триметилсилільні групи, адсорбційне зв'язування йонів.

А.А. Кравченко, Є.М. Дем'яненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

## Моделювання взаємодії поверхні кремнезему з лугами у водному середовищі

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, [silica@ukr.net](mailto:silica@ukr.net)*

Методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору 6-31++G(d,p) та обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP проведено квантовохімічний аналіз будови гідратованих комплексів гідроксидів лужних металів на поверхні кремнезему. Розраховані значення  $pK_{Me}$  іонного обміну поверхні кремнезему при взаємодії з катіонами  $Li^+$ ,  $Na^+$  та  $K^+$ .

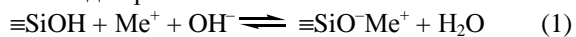
**Ключові слова:** кремнезем, гідроксиди лужних металів, теорія функціоналу густини.

*Стаття постуила до редакції 28.09.2017; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Вступ

Високодисперсний кремнезем завдяки своїм винятковим фізико-хімічним властивостям, зокрема добре розвиненій поверхні, хімічній інертності, значній адсорбційній ємності використовується як сорбент та носій лікарських засобів у багатьох галузях медицини, біотехнології тощо [1]. Адсорбційні властивості поверхні кремнезему із водних розчинів залежать від багатьох факторів, таких як: енергія взаємодії функціональних груп поверхні та сегментів молекул адсорбата, заряд поверхні, іонна сила та кислотність розчину. Для створення та ефективного застосування нових сорбентів на основі кремнезему необхідно розуміти на молекулярному рівні механізми встановлення кислотно-основної рівноваги в його приповерхневому шарі.

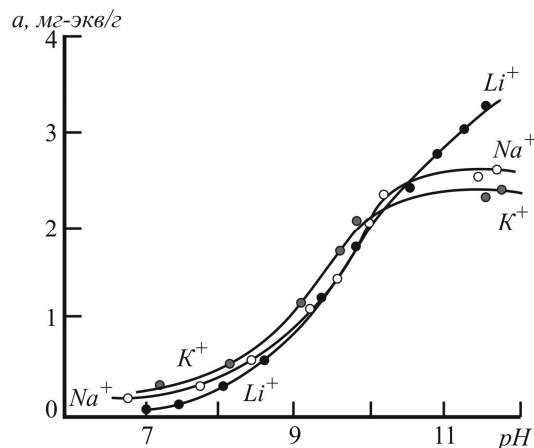
Відомо [2], що із зростанням рівня рН розчину поверхня частинок  $SiO_2$  може набувати від'ємного заряду, величина якого визначається ступенем іонізації поверхневих гідроксильних груп, які, в свою чергу, можуть взаємодіяти з катіонами лужних металів згідно рівняння:



На рис. 1 показано експериментально отримані криві сорбції силікагелем катіонів  $Li^+$ ,  $Na^+$  та  $K^+$  із 0,1 н розчинів відповідних перхлоратів [3]. Вони свідчать, що при відсутності розчинення кремнезему має місце оберненість ряду сорбції катіонів в сильно

лужних середовищах. Якщо при рН, рівному 7 - 8, сорбція лужних катіонів збільшується в ряду  $Li^+ < Na^+ < K^+$ , то при зростанні рН розчину до 10,5 цей ряд має обернений вигляд:  $K^+ < Na^+ < Li^+$ . Цей факт потребує аналізу на молекулярному рівні.

Оскільки в кислому та слабо-кислому середовищах на поверхні частинки кремнезему присутні розчинні форми олігомерів полісилікатної кислоти, які характеризуються співвідношенням атомів кисню до атомів силіцію більше двох (в молекулі ортосилікатної кислоти співвідношення  $O/Si=4$ ), то це спонукало нас дослідити взаємодію гідратованих комплексів гідроксидів лужних металів



**Рис. 1.** Адсорбція катіонів лужних металів в області високих значень рН при титруванні силікагеля розчинами  $Li(OH)$ ,  $Na(OH)$ ,  $K(OH)$  [3].

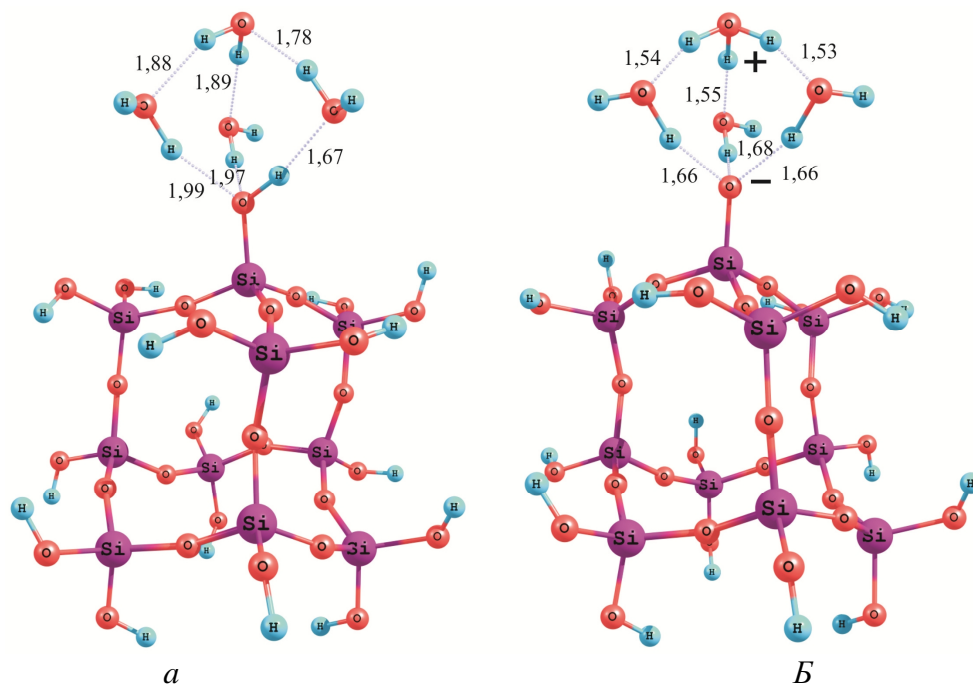


Рис. 2. Рівноважна структура комплексу молекули  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$  та чотирьох молекул води: *a* – молекулярний стан; *б* – стан з розділеними зарядами.

з молекулою ортосилікатної кислоти [4]. Зокрема, показано, що константа дисоціації ( $pK_{Me}$ ) групи  $\equiv\text{SiOMe}$  молекули  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , змінюється симбатно значенням вільної енергії Гіббса і зростає в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  та становить відповідно -2,5, -3,4 та -4,8. Однак при збільшенні розміру до молекули  $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$  (співвідношення  $\text{O}/\text{Si} = 2,5$ ) значення  $pK_{Me}$  для комплексів, які містили катіони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ , становить відповідно 6,5, -2,4 та -0,4 [5]. Природно, виникає питання, який з факторів, структурний чи складовий, відповідає за зміну іонообмінних властивостей моделі. Для з'ясування цього питання була застосована модель  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$ , що характеризується співвідношенням  $\text{O}/\text{Si} = 2,8$ .

## I. Об'єкти та методи

Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини [6] з використанням кореляційно-обмінного функціоналу B3LYP [7, 8] та валентно-розщепленого базисного набору 6-31++G(d,p). Вплив водного середовища враховувався в рамках континуальної моделі розчинника (CPCM) [9, 10]. За модель поверхні кремнезему слугувала адамантаноподібна комірка складу  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$ . Константа депротонування ( $pK_a$ ) та іонного обміну ( $pK_{Me}$ ) силанольної групи знаходилась за формулою:

$$pK = \Delta G / 2,303RT, \quad (2)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $\Delta G$  – вільна енергія Гіббса реакції депротонування. Всі розрахунки виконані, використовуючи програмний пакет US GAMESS [11].

## II. Результати та їхнє обговорення

Згідно експериментальних даних,  $pK_a$  ортосилікатної кислоти складає 9,3 [12]. Вибраний метод розрахунку, який використовується в даній роботі, дозволяє кількісно відтворити це значення [13]. Для оцінки протолітичних властивостей вибраної моделі спочатку було одержано рівноважні геометричні параметри молекули  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$  та її комплексів з чотирма молекулами води в двох станах: молекулярному стані та стані з розділеними зарядами (рис. 2). Результати розрахунку свідчать, що  $pK_a$  дисоціації силанольної групи становить 9,8, що в свою чергу дозволяє очікувати дещо вищі, ніж одержані в роботі [4] значення  $pK_{Me}$ .

При моделюванні взаємодії водного розчину лугів з поверхнею кремнезему припускається, що протон силанольної групи нейтралізується гідроксильною групою луку з утворенням молекули води. У зв'язку з цим, розглянуто електронейтральні внутрішньосферні та зовнішньосферні комплекси, що складаються з гідратованих дев'ятьма молекулами води катіонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$  та молекули  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$  з депротонованою силанольною групою. До внутрішньосферних комплексів належать комплекси, в яких атом кисню депротонованої силанольної групи входить в першу гідратну оболонку катіона (рис. 3, *a*), тоді як у зовнішньосферних комплексів гідратований катіон та силанольна група розділені молекулами води (рис. 3, *б*). Так, з рис. 3, *a* видно, що між атомом кисню депротонованої силанольної групи та катіоном  $\text{Li}^+$  утворюється дещо коротший зв'язок довжиною 1,86 Å, порівняно зі зв'язками, які мають місце між катіоном  $\text{Li}^+$  та атомами кисню

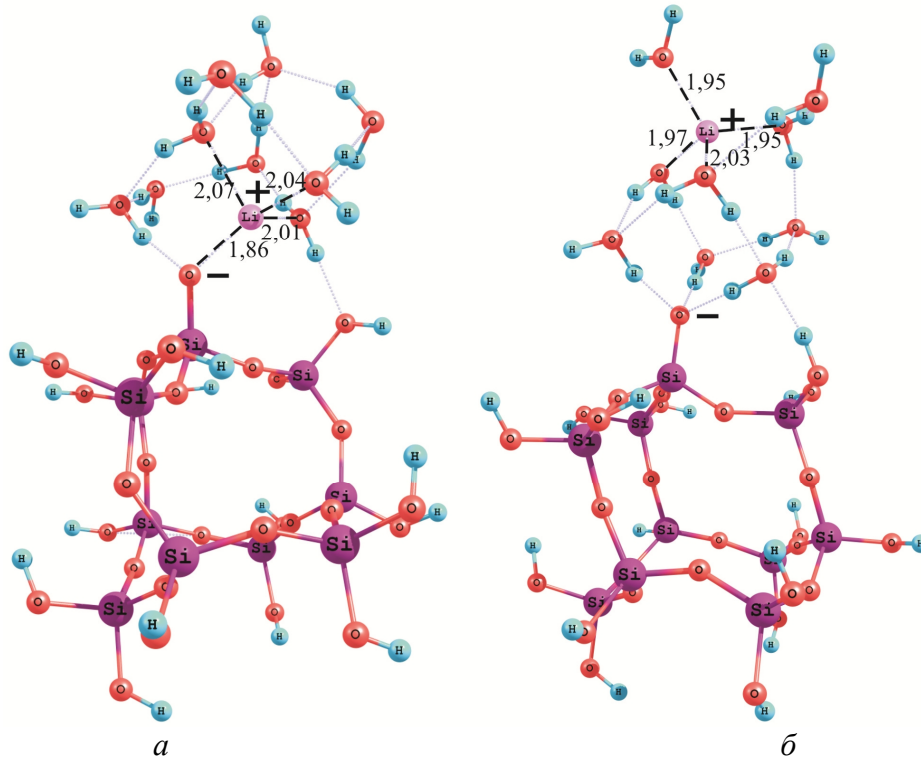


Рис. 3. Рівноважна структура комплексу, що містить аніон  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{15}\text{O}^-$ , дев'ять молекул води та катіон літію: *a* – внутрішньосферний комплекс; *б* – зовнішньосферний комплекс.

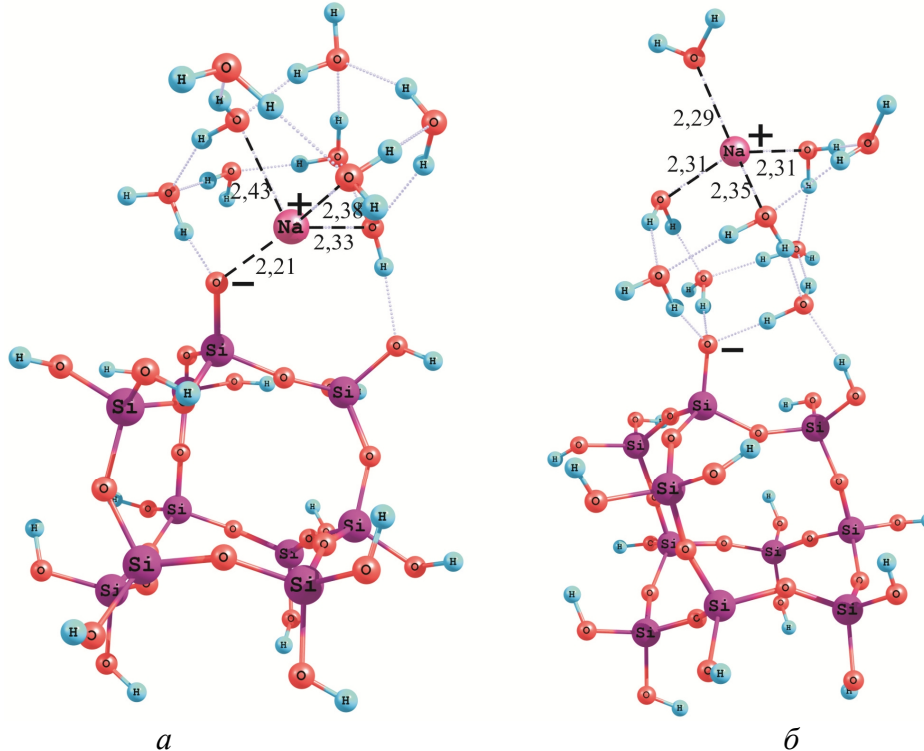


Рис. 4. Рівноважна структура комплексу, що містить аніон  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{15}\text{O}^-$ , дев'ять молекул води та катіон натрію: *a* – внутрішньосферний комплекс; *б* – зовнішньосферний комплекс.

молекул води його першої гідратної оболонки.

Як і у внутрішньосферного комплексу, який містить катіони літію, у внутрішньосферному комплексі з катіоном натрію відстань між атомом кисню депротонованої силатольної групи та катіоном  $\text{Na}^+$  дещо менша (2,21 Å) за відстань між катіоном  $\text{Na}^+$  та атомами кисню молекул води першої гідратної

оболонки (рис. 4, *a*). Ця залежність відповідає експериментально одержаним в роботі [14] даним щодо кристалічної структури гідросилікату натрію  $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , в якій довжина зв'язку  $\text{O}-\text{Na}$  в групі  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$  складає 2,38 Å, тоді як для аналогічного зв'язку з атомом кисню молекули води вона дорівнює 2,58 Å. Також, майже кількісно

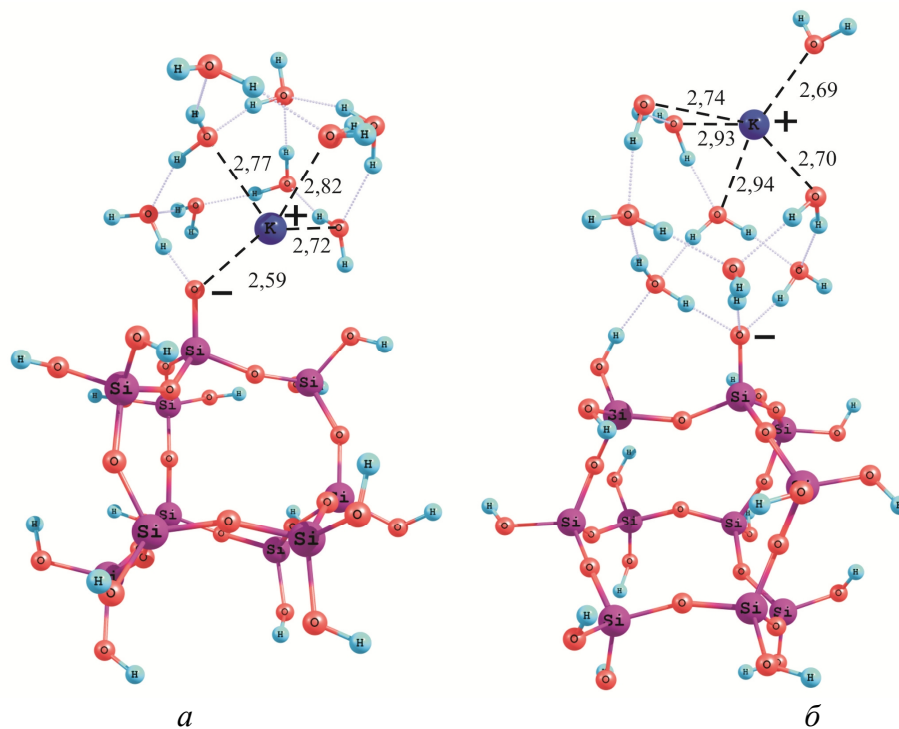


Рис. 5. Рівноважна структура комплексу, що містить аніон  $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{15}\text{O}^-$ , дев'ять молекул води та катіон калію: *а* – внутрішньосферний комплекс; *б* – зовнішньосферний комплекс.

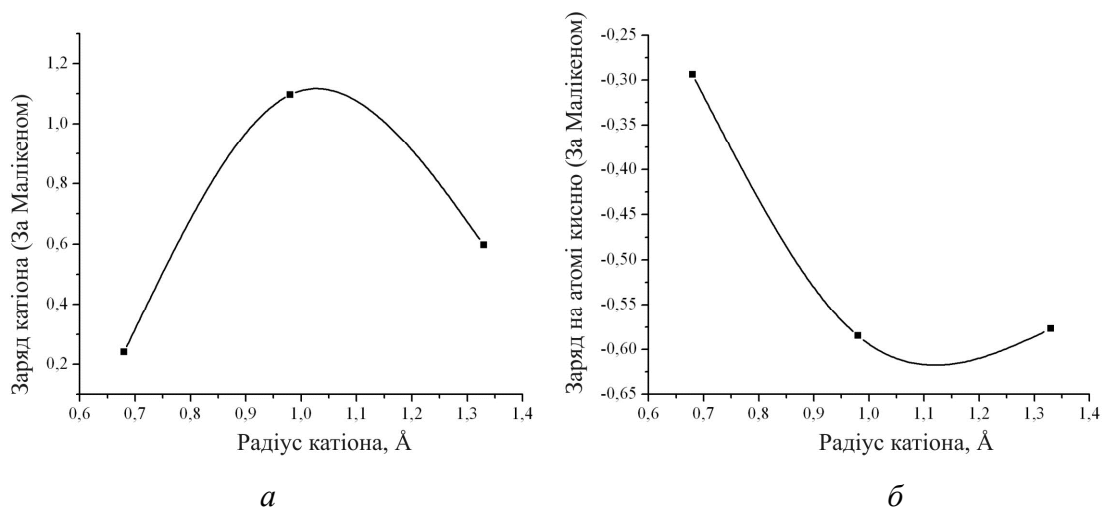


Рис. 6. Залежність заряду (за Малікеном) від розміру катіона: *а* – заряд на катіонах  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ ; *б* – заряд на атомі кисню групи  $\equiv\text{SiO}^-$ .

відтворюється значення довжини зв'язку Si–O в групі  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$  (1,59 Å), що є близьким до експериментального значення 1,62 Å. Згадані міжатомні відстані повністю співпадають з аналогічними величинами, одержаними в роботі [15].

Відстань між катіоном  $\text{K}^+$  та атомом кисню депротонованої силанольної групи складає 2,59 Å (рис. 5), тобто із збільшенням радіуса катіона згадана величина зростає.

Деяко складніший характер має залежність заряду за Малікеном на атомі кисню депротонованої силанольної групи від розміру катіона. Так, у внутрішньосферних комплексах, які містять катіони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ , величина заряду на атомі кисню

становить відповідно -0,294, -0,585 та -0,577, тоді як на самих катіонах заряд складає 0,241, 1,091 та 0,597 (рис. 6).

Енергія адсорбції катіонів ( $\Delta E$ ) лужних металів з водного розчину (таблиця) на поверхні кремнезему розраховувалася як різниця між величинами повних енергій внутрішньосферних та зовнішньосферних комплексів. З таблиці видно, що вільна енергія Гіббса взаємодії має негативне значення для комплексів, що містять катіони  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+$ , та додатне для комплексу з катіоном  $\text{K}^+$ , тобто поверхня кремнезему проявляє незначну адсорбційну здатність до катіона калію. Зміни повної енергії при переході від зовнішньосферних комплексів до

**Таблиця**

Зміни повної енергії ( $\Delta E$ ) та вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) взаємодії гідратованих катіонів лужних металів з негативно зарядженою поверхнею кремнезему

Схема реакції	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$pK_{Me}$
$\equiv SiO^- \cdots (H_2O)_9 \cdots Li^+ \rightleftharpoons \equiv SiO^- Li^+ \cdots (H_2O)_9$	-16,2	-3,9	-0,7
$\equiv SiO^- \cdots (H_2O)_9 \cdots Na^+ \rightleftharpoons \equiv SiO^- Na^+ \cdots (H_2O)_9$	-21,8	-9,1	-1,6
$\equiv SiO^- \cdots (H_2O)_9 \cdots K^+ \rightleftharpoons \equiv SiO^- K^+ \cdots (H_2O)_9$	-16,7	7,2	1,3

внутрішньосферних вказують про більшу імовірність утворення останніх.

натрію, враховуючи те, що катіон літію (має найбільше значення поляризаційної здатності) сильніше поляризує молекули води першої гідратної оболонки, які в свою чергу стерично заважають його контакту з депротонуваним атомом кисню силанольної групи.

## Висновки

Згідно з одержаними даними, величина адсорбції катіона натрію має найбільше значення порівняно з катіонами літію та калію, що відповідає експериментальним даним при pH=10. Це можна пояснити найбільшим ефективним зарядом катіона

**Кравченко А.А.** - м.н.с., к.х.н.;  
**Дем'яненко Є.М.** - н.с., к.х.н.;  
**Гребенюк А.Г.** - ст.н.с., к.х.н. ст.н.с.;  
**Лобанов В.В.** - проф., д.х.н., пров.н.с.

- [1] А.А. Чуйко (ред.), Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния (Наук. думка, Киев, 2003).
- [2] T. Zuyi, Z. Hongxia, J. Colloid Interface Sci. 252(1), 15 (2002).
- [3] Б.Н. Ласкорин (ред.), Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии (Атомиздат, Москва, 1977).
- [4] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов, Є.М. Дем'яненко, О.М. Цендра, Поверхность 5(20), 63 (2013).
- [5] А.А. Kravchenko, E.M. Demianenko, O.M. Tsendra, V.V. Lobanov, A.G. Grebenyuk, M.I. Terets, Поверхность 7(22), 36 (2015).
- [6] E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, J. Phys. Chem. A, 101(30), 5383 (1997).
- [7] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98(7), 5648 (1993).
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 37(2), 785 (1988).
- [9] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 255(4-6), 327 (1996).
- [10] A. Fortunelli, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 231(1), 34 (1994).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz *et al.*, J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
- [12] Р. Айлер, Химия кремнезема (Мир, Москва, 1982).
- [13] E. Demianenko, M. Ilchenko, A. Grebenyuk, V. Lobanov, Chem. Phys. Lett. 515(4-6), 274 (2011).
- [14] Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев, И.К. Бутикова, Кристаллография 18(2), 281 (1973).
- [15] P.P. Williams, L.S. Dent Glasser, Acta Cryst. 27, 2269(1971).

A.A. Kravchenko, E.M. Demianenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

## A quantum chemistry study on the interaction between silica surface and aqueous alkaline solutions

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

A quantum chemical analysis has been carried out of the equilibrium structure and energy parameters of hydrated  $Li^+$ ,  $Na^+$ , and  $K^+$  cations interacting with ionized silica surface by means of density functional theory method with extended basis set 6-31++G(d,p) and exchange-correlation functional B3LYP. The calculated adsorption energy values related to those cations reproduce the experimental adsorption row of alkali metal cations at pH = 10.

**Key words:** silica, alkali metal hydroxides, density functional theory.

H.O. Sirenko<sup>1</sup>, I.V. Sulyma<sup>1</sup>, V. P. Svidersky<sup>2</sup>, O.V. Kuzyshyn<sup>1</sup>, N.V. Shmaltser<sup>1</sup>

## Problems of Selection of Lubricants for Ethylene High-Pressure Compressors. 4. Investigation of Antifriction Properties of Naphtene and Polyglycol Oils during High Loading of Solid Lubricant Pair

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, [irunchyk.frt@gmail.com](mailto:irunchyk.frt@gmail.com)

<sup>2</sup>Khmelnysky National University, 11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The antifriction properties of naphtene and polyglycol oils during little loading with lubrication of pair bronze-tungsten-carbide-alloy WK-6 (WK-II) and graphelon-20-WK-6 (WK-11) and high loading with lubrication of pair ball-bearing-high-chromium steel IIIХ-15 - steel IIIХ-15 are investigated. New correlations of viscous-and-thermal and antifriction properties of different polyglycol oils permit to creating effective composition on its base. The dependence of seizure loading during testing on FBFM on the molecular mass of different polyglycols, wear spot on the axial loading and boundary loading on concentration of additives in naphtene and mineral oils are found. The mean-square relative deviation of diameter of spot of wear from the spot by Hertz give generalization assessment of antiwear properties of lubrication oils.

**Key words:** lubricant, ethylene compressors, four-ball friction machine, properties, bronze, graphelon-20, mineral, naphtene, polyglycol and polybutene oils.

*Стаття поступила до редакції 12.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Introduction

Analysis of literature [1-14, 20-30] shows that 3 types of lubricants: naphtene, polybutene and polyglycol oils are used for lubrication of ethylene compressors. Naphtene oil which ingresses into polyethylene do not lower quality indexes of polyethylene but have shortcomings:

- substantial solubility of ethylene in oil and as a result substantial lowering of viscosity and others hydrodynamic properties forces to feed for lubrication substantial quantity of oil;
- substantial solubility of oil in ethylene which leads to substantial oil ingress into ethylene and as a result increasing of extracting substances and «smoking» of mass during processing of polyethylene into products and to scale formation on piston's surfaces;
- low loading ability which forces to limit by ethylene plants of little and medium productivity.

For large technological lines was required equipment, which guarantee high coefficient of using working times. One of the essential factors directed to this was using synthetic lubricants with high antiwear and antiseizure properties.

Use of naphtene and polybutene oils for lubrication of friction pair of the ethylene high-pressure compressors substantially decreases using coefficient of compressors equipment, but use of polyglycol oils decreases properties of polyethylene – dielectrical and sanitarian-hygienical indexes and resistance to atmospheric and electromagnetic influences.

Alloying of compressors lubricants with viscous, antiseizure or others additives substantially decreases temperature of flashing and decreases dielectrical properties of polyethylene.

The ways of finding effective compressors oils are alloying of oils with high- temperature or viscous additives, which are similar to accordingly naphtene and polyglycol oils and also synthesis of new polyglycols.

### I. Experimental

Practical significance of turned out results consists of exposed appropriateness, which let substantially choose oil for lubrication of ethylene high-pressure compressors and define ways for subsequent investigations. New criterions of assessment of viscous-and-thermal and

**Table 1**

Antifriction properties of naphtene and polyglycol oils during investigation of pair specimens (bronze, graphelon-20) – counterface (metalceramic material) during low loading

Lubricant	Specimen	Wear intensiveness of specimen J, (x 10 <sup>-8</sup> ) mm <sup>3</sup> /(N·m)	
		Counterface	
		BK-11	BK-6
Risella-33	Bronze (firm «Kranz»)	1.48	1.17
Laprol 2502-2-70	Bronze (firm «Kranz»)	2.40	2.05
Laprol 2002	Bronze (firm «Kranz»)	2.02	1.30
Risella-33	Bronze Бр ОФ 10-1	0.33	0.53
Laprol 2502-2-70	Bronze Бр ОФ 10-1	0.83	0.76
Laprol 2002	Bronze Бр ОФ 10-1	0.76	0.70
Risella-33	Bronze Бр OC 12-2	0.32	0.53
Laprol 2502-2-70	Bronze Бр OC 12-2	0.47	0.68
Laprol 2002	Bronze Бр OC 12-2	0.42	0.62
Risella-33	Bronze Бр BHT 2.5-1-68	0.21	0.32
Laprol 2502-2-70	Bronze Бр BHT 2.5-1-68	1.05	1.55
Laprol 2002	Bronze Бр BHT 2.5-1-68	1.23	1.26
Risella-33	Graphelon-20	1.50	1.56
Laprol 2502-2-70	Graphelon-20	1.24	1.17
Laprol 2002	Graphelon-20	0.95	0.77

antiwear properties which are brought in let use them for assessments of others lubrication materials.

Wearing of bronze (firm «Kranz»), Beryllium bronze (Бр BHT-2,5-1-68), Tina-Stannum bronze (Бр OC 12-2), Tina-phosphorous bronze (Бр ОФ-10-1) and composition material on the base of aromatic polyamide phenilon C-2+20% of graphite fiber from hydrocellulose (viscose) graphelon-20 was investigated on three-pin-disk friction machine. Specimens (pins) were made in shape of three fingers with diameter 6 mm and height 15 mm (last sphere 6.35 mm). Counterfaces were made by method of pressing and annealing of metal-ceramic bronze (wolfram group BK-6 and BK-11) as inserts with  $d_e = 45.0$  mm,  $d_i = 25.0$  mm and thickness 15 mm (HB 8200-8400 MPa;  $Ra_0 = 0.04-0.06$  mkm). Normal loading on one specimen  $N_i = 67$  N, velocity of sliding 1.3 m/s, time of investigation 4 hours (friction track 16.14 km), temperature  $318 \pm 2^\circ\text{C}$ . Lubricant – polyglycols Laprol 2502-2-70, Laprol 2002 and naphtene oil Risella-33.

Intensiveness of wearing was calculated by diameter of wear spot (wear capacity):

$$J = \frac{V_i}{N_i S} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N}\cdot\text{m}} \right], \quad (1)$$

where  $V_i$  – average volume of wear capacity on one sample [ $\text{mm}^3$ ];

$N_i$  – normal loading on one sample [N];

$S$  – wear track [m].

Results of investigation are represented in Tabl. 1. The result of wear intensity  $J = (0.21-2.4) \cdot 10^{-8}$  mm<sup>3</sup>/(H·m) are calculated by diameter wear spots  $d_3 = 0.754-1.461$  mm, according to which it is possible to estimate approximately the limits of lubricating film specific loads. As we can see from the Tabl. 1, during little loadings ( $N_i = 67\text{N}$ ) and relatively high sliding velocity ( $v = 1.3$  m/s) for pair «bronze – BK-11» and «bronze – BK-6» preferences of polyglycol (statistic polymer of propylene and ethylene oxides Laprol-2502-

2-70 and linear polypropyleneglycol Laprol 2002) oils to naphtene oil Risella-33 are not seen and on the contrary, for pair «graphelon-20-BK-11» and «graphelon-20-BK-6» polyglycols are more effective than naphtene oil.

Except specimens of bronze (firm «Kranz») and Бр ОФ 10-1, for which intensiveness of wearing in friction on BK-11 during lubrication with polyglycols 1.09-1.55 time larger than on BK-6, for the rest of specimens from bronze (Бр OC 12-2 and Бр БHT 2,5-1-68) wearing on BK-6 1.02-1.48 time bigger than on BK-11.

In general: wearing of specimens from bronze during lubrication with polyglycol oils 1.31-5.86 time in friction on BK-11 and 1.11-4.84 time in friction on BK-6 bigger than with naphtene oil.

It is necessary to give an estimation of the antiwearing and antiscratching properties on the results of tests on a four-ball friction machine. The specific loads of 1850-7500 MPa can be achieved in contact of working bodies of a four-ball friction machine.

### 1.1. Four-ball friction machine

Comparable characteristic of loading capacity and antiwear properties of lubricants on four-ball friction machine in high-load contact conditions lets choose the most effective one.

Tests were carried out on four-ball friction machine [15-18], Machine parameters and wear indexes were found:

#### 1) relative sliding velocity

$$v = \frac{d_b \omega \sin \alpha}{2} = 0.576 \pi d_b n, \quad (2)$$

where  $d_b$  – ball's diameter ( $d_b = 12.7$  mm);

$\omega$  – angular rotation velocity of upper ball;

$\alpha$  – angle in the base of pyramid from the balls (between tetrahedron height and edge -rib of tetrahedron), which (when diameter of balls  $d_b = 12.7$  mm) equals  $35^\circ 20'$ ;



Table 2

Lubricant	Diameter of wear spot, mm (recurring tests)				
	1	2	3	4	5
First series (N <sub>i</sub> =82 N; τ=4 hours; n=1140 rot. /min.)					
Risella-33	0.475	0.499	0.449	0.474	0.477
Risella-33	0.463	0.486	0.472	0.489	0.492
Orites-270 DS	0.624	0.700	0.640	0.648	0.690
Laprol-2002	0.439	0.453	0.477	0.458	0.454
Syntheso-D 201	0.540	0.534	0.571	0.616	0.568
Sum					
Second series (N <sub>i</sub> =82 N; τ=4 hours; n=1140 rot. /min.)					
EBPE	0.544	0.515	0.551	-	-
Risella-33+5% of Orites- 270DS	0.486	0.499	0.426	-	-
Laprol-2502 + +20% of EBPE	0.480	0.440	0.460	-	-
Laprol-2502+ +20% of EBF	0.418	0.377	0.421	-	-
Laprol-2002+ +20% of EBF	0.495	0.576	0.480	-	-
Laprol-2002+ +20% of EBPE	0.480	0.464	0.538	-	-
Sum					
Third series (N <sub>i</sub> =82 N; τ=4 hours; n=1470 rot. /min.)					
Risella-17	0.992	0.784	1.010	0.930	0.926
Risella-33	0.652	0.780	0.788	0.750	0.754
NKM-40	0.710	0.580	0.683	0.656	0.662
NKM-70	0.445	0.457	0.477	0.428	0.488
5350	0.491	0.643	0.585	0.474	0.548
Vitorex-334	0.568	0.505	0.601	0.560	0.520
Esso-Christo Orites-270 DS	0.738	0.728	0.637	0.694	0.686
1 series	0.662	0.734	0.513	0.636	0.644
2 series	0.544	0.760	0.640	0.646	0.650
Sum					

n – rotation velocity of upper ball; n=1470 rot./min., (f=24.5 s<sup>-1</sup>) during wear testing; n=1140 rot./min. (f=19 c<sup>-1</sup>) during testing of loading capacity; linear velocity 0.09 i 0.07 m/c accordingly;

f – rotation frequency;

**2) loading on one ball in theoretical point of contact:**

$$N_i = \frac{N}{3 \cos \alpha} = \frac{N}{3 \cdot 0.8158} = 0.4086N \approx 0.41N, \quad (3)$$

where N – axial loading on three balls;

**3) friction coefficient:**

$$f = \frac{F_{fr}}{N_i} = \frac{f_{fr} l}{3 \alpha N_i} = \frac{f_{fr} l}{3 \alpha \frac{N}{\cos \alpha}} = \frac{f_{fr} l}{\frac{d_b \sin \alpha}{2} \frac{N}{\cos \alpha}} = \frac{2 l f_{fr}}{d_b N \operatorname{tg} \alpha}, \quad (4)$$

where F<sub>fr</sub> – friction force;

l – distance from the rotation axis to the contact point of lever with tensiometer (l = 83 mm);

f<sub>fr</sub> – force, that bends tensilebeam:

$$f = \frac{2 \cdot 83 \cdot f_{fr}}{12.7 \cdot 0.7089N} = 18.4382 \frac{f_{fr}}{N}, \quad (5)$$

**4) static initial specific loading P<sub>N</sub>, which stands lubrication layer at the end of friction:**

$$P_L = \frac{N_i}{\frac{\pi d_H^2}{4}} = \frac{4 \cdot 0.41N}{\pi d_H^2} = \frac{0.5223N}{d_H^2}, \quad (6)$$

where d<sub>H</sub> – diameter of elastic deformation area by Hertz, which is calculated by Hertz's formula:

$$\frac{d_H}{2} = 0.872 \sqrt[3]{\frac{0.41N d_b / 2}{E}}; \quad (7)$$

$$d_H = 1.744 \sqrt[3]{\frac{0.205 d_b N}{E}} = 1.744 \sqrt[3]{\frac{0.205 \cdot 12.7N}{210000}} = 0.040364 \sqrt[3]{N} [mm], \quad (8)$$

where E – modulus of ball's elasticity (for steel IIIIX-15 E = 2.1·10<sup>5</sup> N/mm<sup>2</sup>);

N – normal loading on 3 balls [N];

**5) specific loading, which is at the end of friction:**

$$P_E = \frac{N_i}{\frac{\pi d_w^2}{4}} = \frac{4 \cdot 0.41N}{3.14 d_w^2} = \frac{0.5223N}{d_w^2}, \quad (9)$$

where d<sub>w</sub> – wear spot diameter;

**6) overfall of specific loading, which stands lubrication layer at the beginning of sliding:**

Continuation of tabl. 2

Lubricant	Average diameter of wear spot, mm	Dispersion, ( $\cdot 10^{-4}$ ) mm <sup>2</sup>	Mean-square deviation, ( $\cdot 10^{-2}$ ) mm	Vary coefficient, %
First series (Ni=82 N; $\tau=4$ hours; n=1140 rot. /min.)				
Risella-33	0.4748	3.142	1.773	3.73
Risella-33	0.4804	1.533	1.238	2.58
Orites-270 DS	0.6604	10.848	3.294	4.99
Laprol-2002	0.4562	1.867	1.366	3.00
Syntheso-D 201	0.5658	10.572	3.251	5.75
Sum		27.962		
Second series (Ni=82 N; $\tau=4$ hours; n=1140 rot. /min.)				
EBPE	0.5367	3.645	1.909	3.56
Risella-33+5% of Orites- 270DS	0.4703	15.163	3.894	8.28
Laprol-2502 + +20% of EBPE	0.4600	4.000	2.000	4.35
Laprol-2502+ +20% of EBF	0.4053	6.044	2.458	6.07
Laprol-2002+ +20% of EBF	0.5170	26.67	5.164	9.99
Laprol-2002+ +20% of EBPE	0.4940	15.16	3.894	7.88
Sum		70.682		
Third series (Ni=82 N; $\tau=4$ hours; n=1470 rot. /min.)				
Risella-17	0.9284	78.25	8.846	9.53
Risella-33	0.7448	29.57	5.440	7.30
NKM-40	0.6582	21.00	4.580	6.96
NKM-70	0.4590	5.80	2.410	5.24
5350	0.5482	46.00	6.780	12.37
Vitorex-334	0.5508	14.25	3.770	6.84
Esso-Christo Orites-270 DS	0.6966	15.50	3.940	5.65
1 series	0.6378	63.25	7.950	12.46
2 series	0.6480	58.45	7.650	11.79
Sum		332.07		

$$\Delta p = P_I - P_E = 0.5223N \left( \frac{1}{d_H^2} - \frac{1}{d_W^2} \right), \quad (10)$$

**7) load capacity coefficient of oil:**

$$k_1 = \frac{P_H}{P_E} = \frac{d_W^2}{d_H^2}; \quad (11)$$

$$k_2 = \sqrt{\left( \frac{d_W - d_H}{d_H} \right)^2}; \quad (12)$$

**8) hydrodynamic effects, which characterize conditions of boundary friction were calculated by formulas:**

- at the beginning of testing
 
$$S_{hH} = S_{h(N)} = \frac{\eta v d_H^2}{N_i} = \frac{v p v d_N^3}{N_i} [m^2]; \quad (13)$$

- at the end of testing
 
$$S_{hw} = S_{h(k)} = \frac{\eta v d_W^2}{N_i} = \frac{v p v d_W^3}{N_i} [m^2], \quad (14)$$

where  $\rho$  – density of oil [kg/m<sup>3</sup>];

$\eta$  – dynamic viscosity of oil [N·s/m<sup>2</sup>];  
 $\nu$  – kinematic viscosity of oil [m<sup>2</sup>/s];  
 $v$  – sliding velocity [m/c];  
 $d_H, d_w$  – diameter by Hertz and diameter of wear spot;  
 $N_i$  – normal loading on one ball Ha [N];  
**9) generalized wear index (by testing results on seizure loading or long-duration wearing:**

$$J_1 = \frac{\sum_{i=1}^n d_{wi}}{n} [mm] \quad (15)$$

$$J_2 = \frac{\sum (d_{wi} - d_{Hi})}{n} [mm] \quad (16)$$

$$J_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_{wi} - d_{Hi})^2}{n}} [mm] \quad (17)$$

$$J_4 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{d_{wi} - d_{Hi}}{d_{Hi}} \right)^2} [dimensionless] \quad (18)$$

where  $d_{wi}, d_{Hi}$  were chosen from  $N = 200$  N to  $N \approx N_{cr}$ . (seizure) by  $100$  N +  $d_w$  at  $N_{cr}$  (seizure).

Dimension generalized wear index is known as well [33]:

$$GWI = I_W = \frac{SS_1 + SS_2}{n} [N], \quad (19)$$

where  $SS_1 = \sum_{j=1}^{n_1} N_j d_{Hj} / d_{3j}$  (up to  $N < 3100$  N);

$$SS_2 = \sum_{v=1}^{n_2} N_v d_{\Gamma v} / d_{3v} \quad (N \geq 3100N); n = 20.$$

Artificial approach of this index structure is present.

**10) during analysis of antiwear properties of oils conditional antiwear index was used [3]:**

$$I_1 = \frac{N_{cr}}{d_w} \left[ \frac{N}{mm} \right] \quad (20)$$

**Table 3**

Antifriction and viscous-and-thermal properties of mineral oils

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_i=82$ N	
	closed crucible	opened crucible	$v, \text{mm}^2/\text{s}$ (90°C)	$N_i, \text{N}$	$v, \text{mm}^2/\text{s}$ (45°C)	$S_{nh},$ ( $\cdot 10^{-16}$ ) $\text{m}^2$ (45°C)
Vitorex-334	206	-	11.3	238	49.7	6.04
Esso-Christo	212	-	10.6	213	53.8	6.74
5350	202	-	11.9	205	52.5	6.58
Risella-33	202	221	10.4	199	49.1	6.17
Risella-17	-	-	4.15	164	12.3	1.51
NKM-40	195	-	10.7	201	47.8	5.92
NKM-70	205	-	15.9	203	83.2	10.45
NKM-200	-	-	10.6	226	80.0	10.03
Compressorna 12(M)	-	-	11.5*	278	109.8	13.99
Industrial 20	-	-	9.2	242	32.6	-
Industrial 45	-	-	12.1	269	60.2	-
Aviacijna MC-20	-	-	28.2	281	198	25.00
MGD-14M on the base of diesel oil F-14	210	-	13.6*	349	-	-
N-50	-	-	-	213	-	-
ChR-200	-	-	-	205	45.1**	-
BMT-15	-	-	-	175	-	-
Vaseline medical	-	-	10.0	201	44.6	5.55

\*100°C; \*\*50°C

Continuation of table 3

Oil	Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_i=82$ N		Density, $\text{kg}/\text{m}^3$	
	$d_3, \text{mm}$	$S_{hw},$ ( $\cdot 10^{-14}$ ) $\text{m}^2$ (45°C)	45°C	90°C
Vitorex-334	0.60	0.99	842	819
Esso-Christo	0.69	1.69	869	845
5350	0.55	0.83	869	845
Risella-33	0.85	2.88	871	848
Risella-17	0.93	0.93	852	826
NKM-40	0.66	1.30	859	833
NKM-70	0.46	0.77	871	848
NKM-200	0.82	4.21	869	835
Compressorna 12(M)	0.92	8.29	883	861
Industrial 20	1.07	-	-	-
Industrial 45	0.85	-	-	852
AviacijnaMC-20	0.57	3.52	875	-
MGD-14M on the base of diesel oil F-14	0.54	-	-	-
N-50	0.60	-	-	-
ChR-200	0.50	-	-	-
BMT-15	0.96	-	-	-
Vaseline medical	0.65	1.16	863	838

where  $N_{cr}$  – critical seizure loading [N];

$d_w$  – average diameter of wear during long-duration testing; then we can calculate generalized index of antiwear properties of oils:

$$I_2 = \frac{N_{cr}}{d_w} \cdot K_w \left[ \frac{N}{mm} \right] \quad (21)$$

(higher value of  $I_2$ , higher assessment of antiwear properties of oils), where  $K_w = \frac{N_{cr}}{N_w}$  (dimensionless) – index of wear loading;  $N_w$  – loading, in which testing of long-duration wearing was done.

Conditional character of this index is seen.

**1.2. Statistic information of three series of wear testing** for these lubricants was accumulated for the assessment of the experiment error: naphtene oils Risella-33 (3 series), Risella-17, NKM-40, NKM-70, 5350, Vitorex-334, Esso-Christo; polyglycol oils Orites-370 DS (3 series), Laprol-2002, Syntheso- D 201 and compositions of oils Risella + 5 % of Orites-270 DS, EBPE, Laprol-2502-2-70 + 20 % of EBPE, Laprol 2502-2-70 +20% of EBF, Laprol 2002 + 20 % of EBF, Laprol -2002+20% of EBPE (Tabl. 2). In first and third series number of recurring tests was 5, and in second series-3. 20 lubricants were tested (individual and compositions).

For each series average diameter of wear spot, dispersions, mean-square deviations, coefficients of variation and Cochran's criterion were calculated. For three series coefficient of variation varied from 2.58 to 12.46. Table values of Cochran's and Student's criterions were taken by [23].

*For the first series of tests calculated Cochran's criterion* was  $G_c=0,3880$ , which is less than from the table  $G_T\{N = 5; n = 5; \alpha = 0.01\} = 0.5875$  and  $G_T\{N = 5; n = 5; \alpha = 0.05\} = 0.5065$  for significance level  $\alpha = 0.01$  and  $\alpha = 0.05$  accordingly. This confirms the zero hypothesis about row homogeneity (5) of dispersions. Error of experiment for the first series:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=5} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0.0027962}{5}} = \mathbf{0.02365 \text{ mm}}, \quad (22)$$

Proxy interval for average value:

$$\begin{aligned} \Delta d &= \pm \frac{t_T\{\alpha=0.05; f=(N \cdot n)-1\} \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} = \\ &= \pm \frac{2.06 \cdot 0.02365}{\sqrt{25}} = \pm \mathbf{0.0097 \text{ mm}}. \quad (23) \end{aligned}$$

*For the second series:*

$G_{calc} = 0.3773$ , which is less than from the table  $G_T\{N = 6; n = 3; \alpha = 0.01\} = 0.6321$  and  $G_T\{N = 6; n = 3; \alpha = 0.05\} = 0.5391$ . This confirms homogeneity of dispersions row (6). Error of experiment for the second series:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=6} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0.00706815}{6}} = \mathbf{0.03432 \text{ mm}}. \quad (24)$$

Proxy interval for average value:

$$\begin{aligned} \Delta d &= \\ &= \pm \frac{t_T\{\alpha = 0.05; f = (Nn) - 1 = 14\} \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} = \\ &= \pm \frac{2.11 \cdot 0.03432}{\sqrt{18}} = \pm \mathbf{0.0171 \text{ mm}}. \quad (25) \end{aligned}$$

*For the third series:*

$G_{calc} = 0.2356$ , which is less than from the table  $G_T\{N = 9; n = 5; \alpha = 0.01\} = 0.3934$  and  $G_T\{N = 9; n = 5; \alpha = 0.05\} = 0.3344$ . This confirms homogeneity of dispersions row (9). Error of experiment for the third series:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=10} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0.033207}{9}} = \mathbf{0.0608 \text{ mm}}, \quad (26)$$

Proxy interval for average value:

$$\begin{aligned} \Delta d &= \pm \frac{t_T\{\alpha = 0.05; f = (Nn) - 1 = 44\} \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} = \\ &= \pm \frac{2.01 \cdot 0.0608}{\sqrt{44}} = \pm \mathbf{0.0182 \text{ mm}}. \quad (27) \end{aligned}$$

Joining up of first and third series of tests has lead to such statistic assessments:

$G_{calc} = 0.2173$ , which is less than from the table  $G_T\{N = 14; n = 5; \alpha = 0.01\} = 0.29624$  and  $G_T\{N = 14; n = 5; \alpha = 0.05\} = 0.25114$ . This confirms homogeneity of dispersions row (14). Error of experiment:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=15} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0.0360032}{14}} = \mathbf{0.0507 \text{ mm}} \quad (28)$$

Proxy interval for average value:

Problems of Selection of Lubricants for Ethylene...

$$\Delta d = \pm \frac{t_{\tau}(\alpha=0.05; f=(Nn)-1=69) \cdot S_{er.}}{\sqrt{N \cdot n}} = \pm \frac{2 \cdot 0.0507}{\sqrt{70}} = \pm 0.0121 \text{ mm} \quad (29)$$

Results of recurring tests of oils: a) Risella-33[(1)], Risella-33[(2)], Orites-270 DS, Laprol-2002, Syntheso-D 201 (1 ser.) б) Risella-17, Risella-33, NKM-40, NKM-

70, 5350, Vitorex-334, Esso-Christo, Orites-270 DS (3 ser.) (n=5); б) oils EBPE, Risella-33+5% of Orites-270 DS, Laprol-2502 +20% of EBPE, Laprol-2502 +20% of EBF, Laprol-2002+20% of EBF, Laprol-2002 +20% of EBPE (2 ser.) are represented in tabl. 2.

Results of calculation show that dispersion of this

**Table 4**

Antifriction and viscous-and-thermal properties of naphtene and polybutene and others oils and compositions on their base

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours., $N_f=82$ N	
	closed crucible	opened crucible	v, mm <sup>2</sup> /s at 45°C .	$N_i$ , N	v, mm <sup>2</sup> /s at 45°C .	$S_{HH}$ , ( $\cdot 10^{-16}$ ) m <sup>2</sup> at 45°C
Risella-33+50% of PVBE	85	166	68.7	217	304	-
Risella-33+of peroxide FGK	-	-	-	262	-	-
KPL-201	220	-	15.4	185	89.0	-
Witco CL-1000	230	$\geq 240$	23.0	190	143	-
Witco CL-1200	250	$\geq 250$	26.0	195	184	-
Witco CL-15 00	250	$\geq 250$	29.5	220	215	-
Polybutene-200	-	-	-	267	-	-
Polybutene for succynimide additives	-	-	374	320	5839	735.41
Polybutene Tredkat-99	-	-	146	201	1074	131.24
Lowmolecular polyethylene	-	-	172.3	320	13842	1837.2
PVBE	-	170	720.6	385	3850	516.56
Glycerin	-	-	15.6	275	129	-
Poly- $\alpha$ -olefin	306	-	35.8**	287	234.5***	28.45***
Poly- $\alpha$ -olefin + 4% of polymer SKEP	240	-	39.1**	277	257.5***	31.39***
KPL (additive)	-	-	-	220	-	-
SKTN-A (additive)	180	-	-	267	-	-
Peroxide ФЖК	-	-	-	287	-	-

\* 293 K; \*\* 373 K; \*\*\*323 K

Continuation of table 4

oil	Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_f=82$ N		Density, kg/m <sup>3</sup>	
	$d_3$ , mm	$S_{hw}$ , ( $\cdot 10^{-14}$ ) m <sup>2</sup> at 45°C	45°C	90°C
Risella- 33+50% of PVBE	0.63	-	-	-
Risella-33+of peroxide FGK	0.93	-	-	-
KPL-201	0.87	-	-	-
Witco CL-1000	0.45	-	-	-
Witco CL-1200	0.46	-	-	-
Witco CL-1500	0.46	-	-	-
Polybutene-200	0.70	-	-	-
Polybutene for succynimide additives	0.45	50.98	873	850
Polybutene Tredkat-99	0.45	9.10	847	821
Lowmolecular polyethylene	0.47	145.11	920	-
PVBE	0.56	69.01	930	-
Glycerin	0.64	-	-	-
Poly- $\alpha$ -olefin	0.61	4.91***	869.6*	-
Poly- $\alpha$ -olefin + 4% of polymer SKEP	0.61	5.42***	871.8*	-
KPL (additive)	0.71	-	-	-
SKTN-A (additive)	0.88	-	-	-
Peroxide ФЖК	1.04	-	-	-

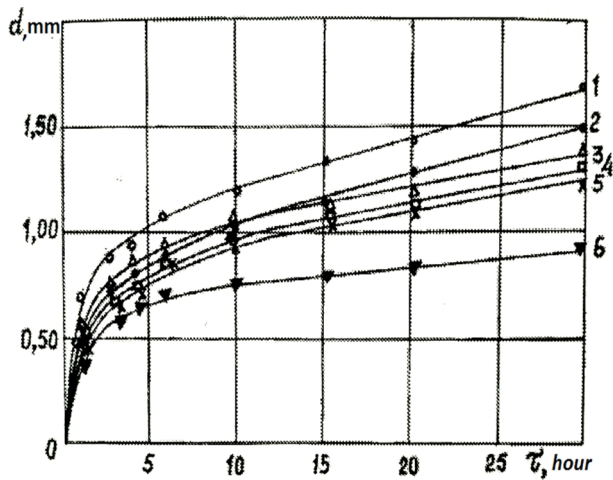
\* 293 K; \*\*\*323 K

row is homogeneous ( $\alpha=0.05$ ). Proxy intervals for average value:  $\pm 0.0097$ ;  $\pm 0.0177$ ;  $\pm 0.0164$ ;  $\pm 0.0113$ . Results of calculation are recalled. Error of experiment does not have big value.

**1.3. Antifriction properties**

Loading capacity and antiwear properties were tested on four-ball friction machine (FBFM) [15; 16; 17; 18; 19]: balls from the steel IIIX-15(HRC 52-54) with diameter 12.7 mm, loading time 1 min., rotation number of upper ball 1140 rot./min. (during testings of polyethyleneglycols rotation number of upper ball 1470 per minute) and 4 hours and rotation number 1470 per minute during tests on loading capacity and antiwear properties accordingly (in last test axial loading  $N=200$  N;  $N_i=82$  N).

Results of tests on FBFM on loading capacity (seizure loading on one ball  $N_i$ ) and antiwear properties (average diameter of wear spot  $d_i$ ) are adduced in Tabl. 3-5 and shown in Fig. 1.



**Fig. 1.** Dependence of mean diameter of wear spot for steel balls (steel IIIX-15) on the time of testing on FBFM in oils : 1 – kompressorna 12(M); 2 – vaseline oil; 3 – naphtene Risella-33; 4 – mixture of Risella-33+PVBE (30:70); 5 – the same (50:50); 6 – PVBE. Testing conditions:  $n=1470$  rot. /min.;  $N=200$  N;  $N_i=82$  N;  $f=24.5$  s<sup>-1</sup>;  $d_c=12.7$  mm

As we can see from the Tabl. 3-5, by loading capacity oils are placed in a row (by seizure loading on one ball):

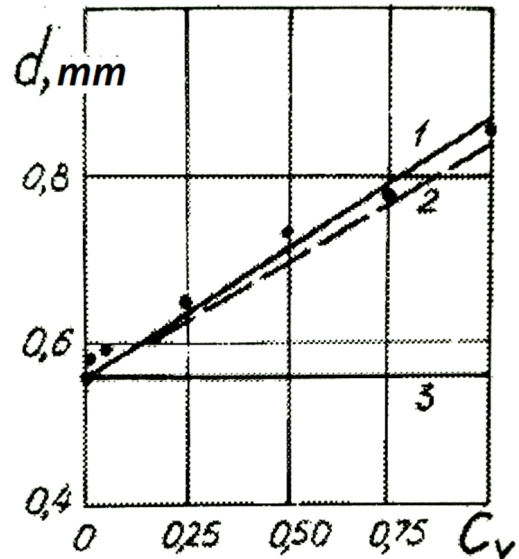
polyglycols ( $N_i=333$  N) > mineral oil ( $N_i=245.9$  N) > polybutene ( $N_i=225.4$  N) > naphtene ( $N_i=206.1$  N), and by antiwear properties by diameter of wear spot during long- duration tests:

polybutene ( $d_i=0.549$  mm) > polyglycols(0.651 mm) > naphtene oils ( $d_i=0.695$  mm) > mineral oils ( $d_i=0.740$  mm).

This row is similar to the rows of hydrodynamic effects at the beginning ( $S_{HH}$ ) and at the end ( $S_{HW}$ ) of tests:

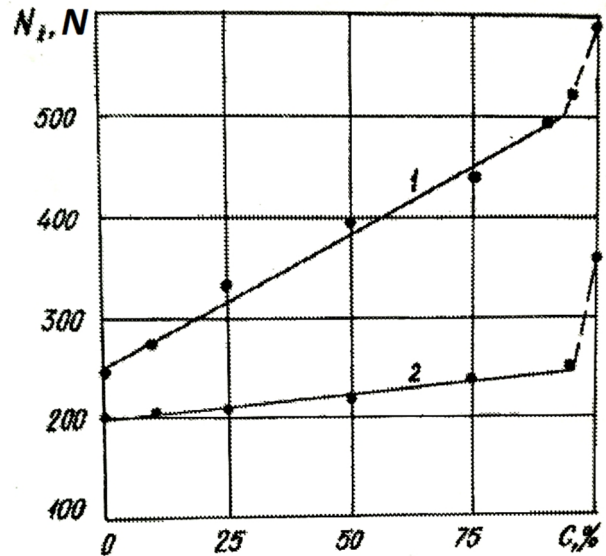
by  $S_{HH}$ : polybutene  $\geq$  polyglycol  $\geq$  mineral oils  $\geq$  naphtene oils;

by  $S_{HW}$ : polybutene  $\geq$  polyglycol  $\geq$  mineral oils  $\geq$  naphtene oils.



**Fig.2.** Dependence of mean diameter of wear spot of steel balls (steel IIIX-15) during tests on FBFM on concentration ( $c_v$ ) of mineral oil in PVBE: 1 – Risella-33; 2 – industrial 45 oils; 3 – vaseline medical. Testing conditions:  $n=1470$  rot./min.,  $N=200$  N ( $N_i=82$  N),  $f=24.5$  s<sup>-1</sup>,  $\tau=4$ hours.,  $d_c=12,7$  mm

That is, more «soft» conditions of boundary friction leas to smaller values of wear, when loading conditions of tests are relatively small. That is why index  $d_w$ , when  $N_i \rightarrow \min$  in 4 hours is not enough informative relatively with assessment of antiwear properties of oils.



**Fig. 3.** Dependence of boundary loading on one ball from steel IIIX-15 during tests on FBFM on concentration of PVBE in naphtene oil Risella-33 (number of upper ball rotations: 1-835; 2-1470). Testing conditions:  $\tau=1$  min.,  $d_c=12.7$  mm

More information give results, when  $N_i \rightarrow \min$  in 30 hours of tests (Fig. 1), or realization of long-duration tests (4 hours) in boundary of loadings from  $N_i=80$  N to  $N_i=362$  N (Tabl. 6).

In this case we have a row by antiwear properties: polyglycols > polybutene compositions > naphtene.

Table 5

## Antifriction and viscous-and-thermal properties of polyglycol oils

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, Ni-82 N			
	closed crucible	opened crucible	$v$ , mm <sup>2</sup> /s (90°C)	$N_i$ , N	$v$ , mm <sup>2</sup> /s (45°C)	$S_{HH}$ , ( $\cdot 10^{-16}$ ) m <sup>2</sup> (45°C)	$d_w$ , mm	$S_{hw}$ , ( $\cdot 10^{-14}$ ), m <sup>2</sup> (45 °C)
PEG-200	-	-	-	246	-	-	1.0	-
PEG-400	-	-	-	328	-	-	0.81	-
Laprol 202	-	-	4.3	238	20.0	2.88	0.62	0.52
Laprol 602	-	-	8.4	242	34.5	4.98	0.53	0.56
Laprol 1002	-	-	15.3	246	61.0	8.81	0.51	0.89
Laprol 2002	234	-	40.5	262	157.0	22.67	0.47	1.79
Laprol 1502- 2-70	-	-	31.0	361	105.0	9.93	0.76	3.32
Laprol 2502- 2-70	216	250	60.0	402	230	33.19	0.66	7.26
KSM	218	250	61.0	398	232	-	0.77	-
Orites – 125 DS	-	-	-	395	-	-	0.72	-
Orites-270DS	220	250	59.0	447	237	34.2	0.64	6.82
Breox CL 660	-	-	-	287	-	-	0.80	-
Breox CL 1300	214	285	63.2	328	205.4	31.44	0.63	5.98
Breox CL 1400	247	290	58.2	369	221.7	34.06	0.66	7.45
Laprol 503	-	-	12.3	226	75.0	10.83	0.58	1.61
Laprol 3003	-	-	45.8	308	195	28.15	0.52	3.01
Polyol LG-56	-	-	41.8	320	168	24.24	0.41	1.27
Laprol 3503- 2-B6	-	-	58.9	254	190	27.42	0.44	1.78
Laprol 5003- 2-B10	-	-	101.2	373	325	46.90	0.49	4.20
Proxanol CL-3	-	-	-	340	-	-	0.83	-
Laprol 3503- 2-70	-	-	76.7	287 :	275	39.70	0.71	10.81
Laprol 10003- 2-70	-	-	82.0	418	~800**	123.78**	0.74	38.16**
Shyntheso D 201	242	$\geq 250$	62.0	287	245	35.38	0.57	5.30
Shyntheso D 201N	106	120	95.5	369	334.7	45.70	0.56	6.45
Shyntheso D 202	238	270	57.9	451	264.7	48.30	0.67	9.32
Hydropol-200	-	-	-	440	-	-	0.78	-
Laprol 2503-2-70*	-	-	-	369	-	-	0.67	-

\* star structure;

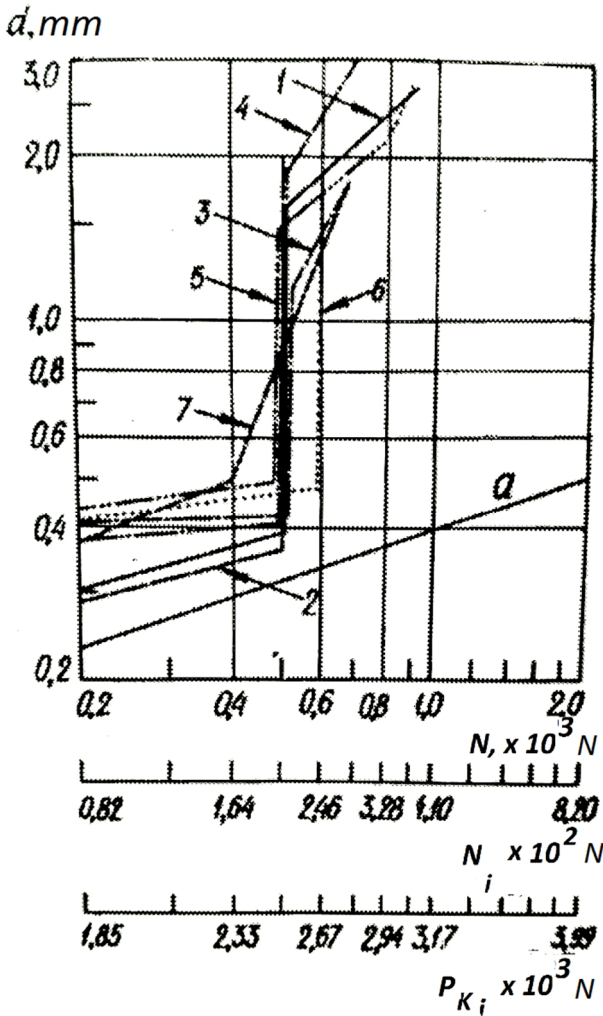
\*\* at 40°C.

Table 6

Influence of axial loading (N) on wear during long-duration tests ( $n=1140$  rot./min.,  $\tau=4$  hours,  $f=19$  s<sup>-1</sup>)

Oil	Diameter of wear spot, mm							
	198 N	294 N	392N	491N	589 H	687 N	785 N	883 N
Orites-210 DS	0.64	0.76	0.72	0.67	0.71	0.72	1.55	2.80
Laprol-2502-2-70	0.68	0.76	0.76	0.67	0.78	1.26	1.37	1.60
NKM-70	0.52	0.57	0.61	2.80	-	-	-	-
NKM-40	0.65	0.61	1.28	1.36	-	-	-	-
Risella-33	0.63	0.50	0.53; 0.53*	0.65	0.90**	-	-	-
Risella-33+polybutene for succinimide additives:								
5%	0.45	0.52	0.56; 0.61*	0.91	1.70**	-	-	-
15%	0.51	0.53	1.60; 0.83*	-	-	-	-	-
30%	0.61	0.60	0.60; 0.57*	0.94	-	-	-	-
Risella-33+50% of polybutene	0.49	0.65	0.82	0.88	0.83; 2.10**	-	-	-

\* 436 N ( $N_i=180$  N);\*\* 540 N ( $N_i=220$  N).



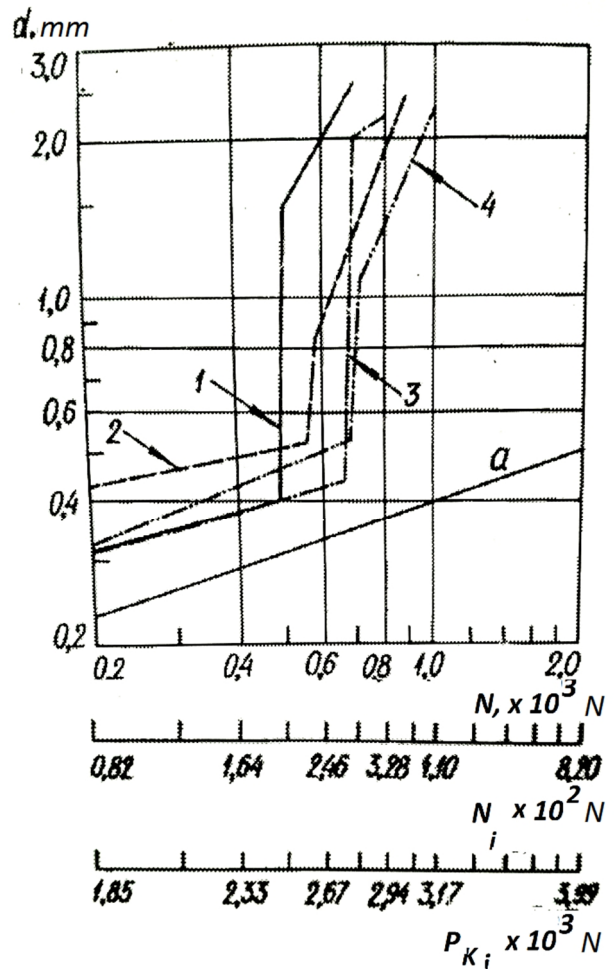
**Fig. 4.** Relations of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ), loading on one ball in the theoretical point of contact ( $N_i$ ) and average initial pressure in the contact point ( $P_c$ ) for fluids: 1 – NKM-40; 2 – 5350; 3 – Esso-Christo; 4 – NKM-70; 5 – Risella-33; 6 – Vitorex-334; 7 – Risella-17.

It is known, that increasing of moisture in polyglycol oils decreases antiwear properties of oils and quality indexes of polyethylene.

Addition to naphthene (compare Risella-33 and Risella-33+50% of PVBE), poly- $\alpha$ -olefin (compare this oil and it with addition of 4% of SKEP) and polyglycol (compare Syntheso D-201 and Syntheso D-201 N) oils antiseizure, antiwear and viscous additives leads to substantial decreasing of flashing temperature.

Information of testing of relations of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ), loading on one ball in the theoretical point of contact ( $N_i$ ) and average initial pressure in the contact point ( $P_c$ ) for fluids is demonstrated on fig. 4-11.

Testing of mixtures of polyglycol oil and glycerin shows, that antiwear properties of such mixtures substantially become worse when content of glycerin is more than 3% in polyglycol oil (tabl. 7). Input of viscous polybutene additives to naphthene oils up to 5% decreases wear of steel, and input of more than 5% – not substantially influences on wear.



**Fig. 5.** Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ), loading on one ball in the theoretical point of contact ( $N_i$ ) and average initial pressure in the contact point ( $P_c$ ) for fluids: 1 – vaseline oil (medical); 2 – industrial oil-20; 3 – compressor house oil – 12 M; 4 – aviation oil MC-20.

Testing of wear from loading during long-duration tests (Tabl. 6), which determine temporary resistance of lubricant to thermomechanical influences shows the advantages of Risella-33 over naphthene oil NKM-40 and advantages of polyglycol oil Laprol over Orites. Input of viscous additives into naphthene oil also decreases wear during long-duration testing, but critical loadings do not change much (Tabl.6 i 7).

From, the synthetic oils Orites 210 DS has the highest antiwear properties (Fig. 6).

As it seen from the fig. 9, ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin give substantial increasing of loading capacity, when molecular mass of oligomer increases.

In Fig. 12 dependence of seizure loading on one ball on molecular mass of polyglycols is represented:

- linear polypropyleneglycols (1);
- ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin (2);
- statistics copolymers of propylene and ethylene oxides (70%) Laprol (3);



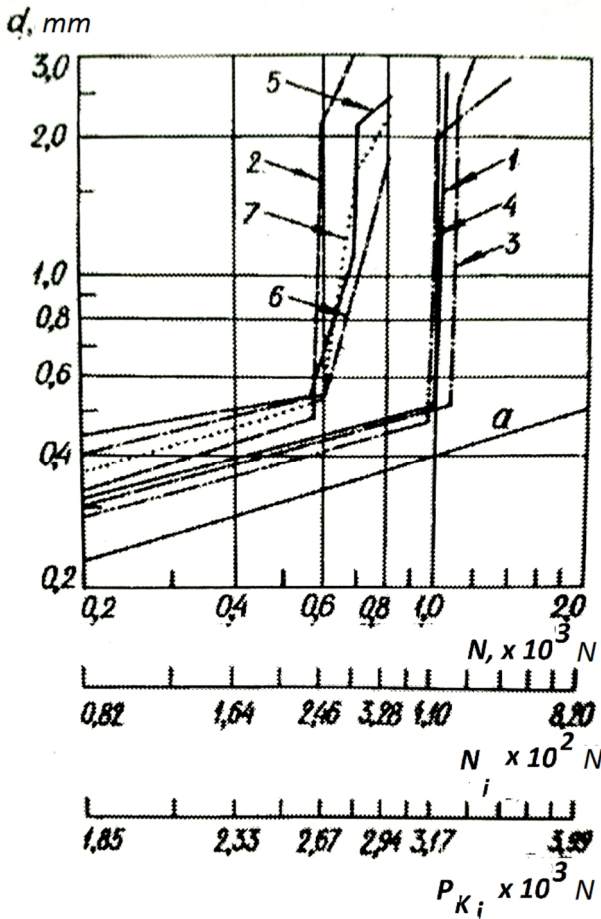


Fig. 6. Relation of wear spot (d) with the axial loading (N), loading on one ball in the theoretical point of contact (N<sub>i</sub>) and average initial pressure in the contact point (P<sub>c</sub>) for fluids: 1 – Laprol-2502-2-70; 2 – Anderol-500; 3 – Orites 210 DS; 4 – KSM; 5 – dibutylphtalat; 6 – monoglycidyl ether of benzylphenils; 7 – monoglycidyl ether of xilylphenils.

- statistics copolymers of propylene and ethylene oxides (%) Orites (4);
- blockcopolymers of ethylene oxide (6-18%) and propylene oxide on the base of glycerin (5);
- statistics copolymers of propylene oxides and ethylene oxides (70%) on the base of glycerin (6);
- polyethyleneglycol PEG-400 (7);
- copolymer of propylene oxides (30%), ethylene oxides (67%) and glycerin residua (3%) (molecule with star jointing of bonds; number of opened oxygen groups is minimum (8);
- Syntheso D202 (9);
- Syntheso D201 N (10);
- Hydropol-200 (11);
- Proxanol CL-3 (12).

As we can see from the Fig.12, when molecular mass increases loading capacity of polyglycols increases linearly, more over for each class of polyglycols there is different inclination of straight line to the abscissa axis.

By increasing of the inclination angle there is a row of polyglycols:

$$(1) < (6) < (2) < (3,4) < (5). \quad (30)$$

By the prognosis of N<sub>i</sub> when M=10000 there is a row of polyglycols:

$$(1) < (6) < (2) < (5) < (3); \quad (31)$$

$$N_i, N: 345 < 418 < 542 < 675 < 695. \quad (32)$$

With information of testing (fig.1-11) on seizure loading ( $\tau=60$  s) by relations  $d_H=f(N)$  and  $d_w=\psi(N)$  we can estimate antiwear properties with formulas (12), (13), (14), (15). Calculations are represented in Tabl. 8.

As we can see from the tabl. 8, values of criterions of antiwear properties of oils ( $\tau=60$  s; step-by-step loading) are different from the ones when  $\tau=4$  hours and  $N=\text{const}=200$  N, that is why J<sub>1</sub>-J<sub>4</sub> can be reliable assessments of antiwear properties.

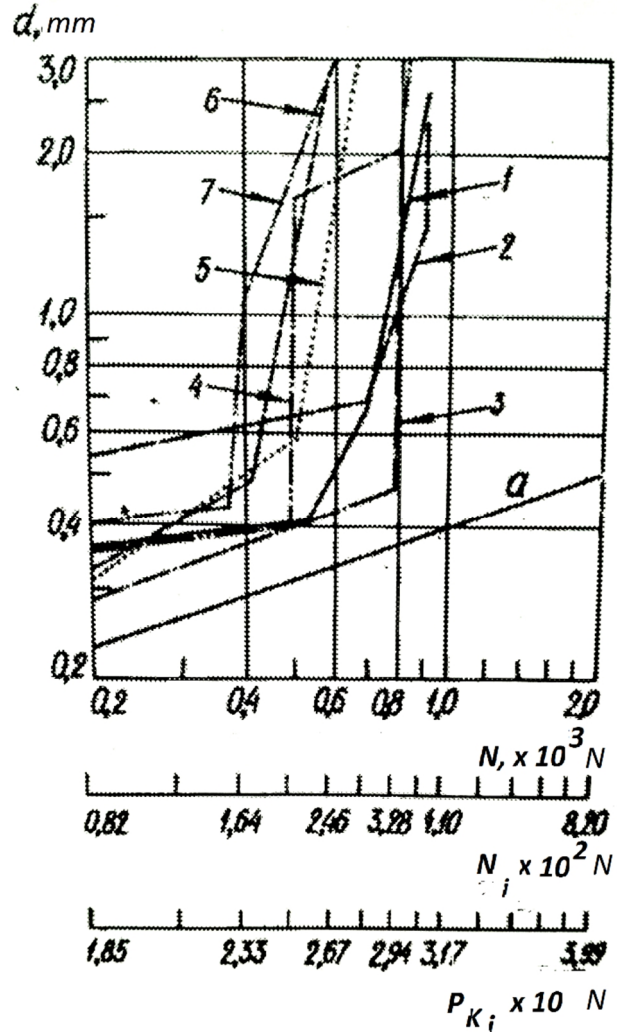


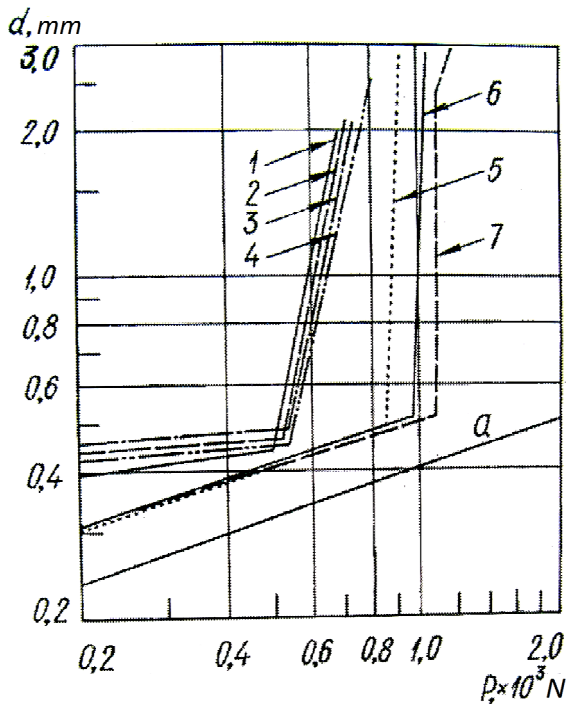
Fig. 7. Relation of wear spot (d) with the axial loading (N), loading on one ball in the theoretical point of contact (N<sub>i</sub>) and average initial pressure in the contact point (P<sub>c</sub>) for fluids: 1 – lowmolecular polyethylene (fluid); 2 – polyphenilether Φ4E; 3 – polybutene for succinimide additives; 4 – polybutene "Tredcat-99"; 5 – Risella-33+50% of polybutene; 6 – Risella-33+30% of lowmolecular polyethylene; 7 – Risella-33+30% of polybutene for succinimide additives.

This is confirmed by correlations of criterions of such pairs of oils: Risella-33/5350, Syntheso D201 N / Syntheso D 201, Laprol 2502/ Laprol 1502, Risella-33+50% PVBE / Risella-33 (100%), Risella-33+50% PVBE / PVBE (100%) (tabl.9), that is why new criterions show another side of antiwear properties of oils in comparing to known ones, which are obtained at low loadings and long-duration tests.

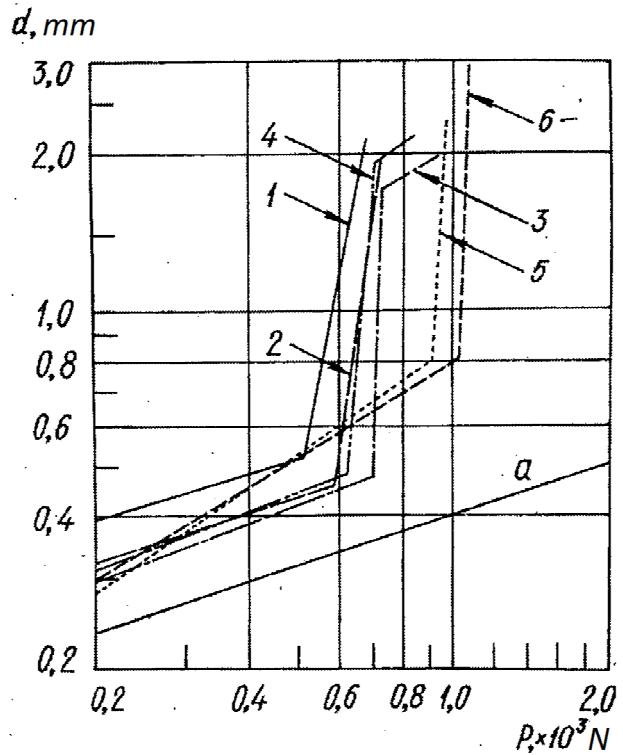
**Table 7**

Antiwear properties of mixtures ( $f=19\text{ s}^{-1}$ ,  
 $\tau=4\text{ hours}$ ,  $N=200\text{ N}$ ,  $n=1470\text{ rot./min.}$ )

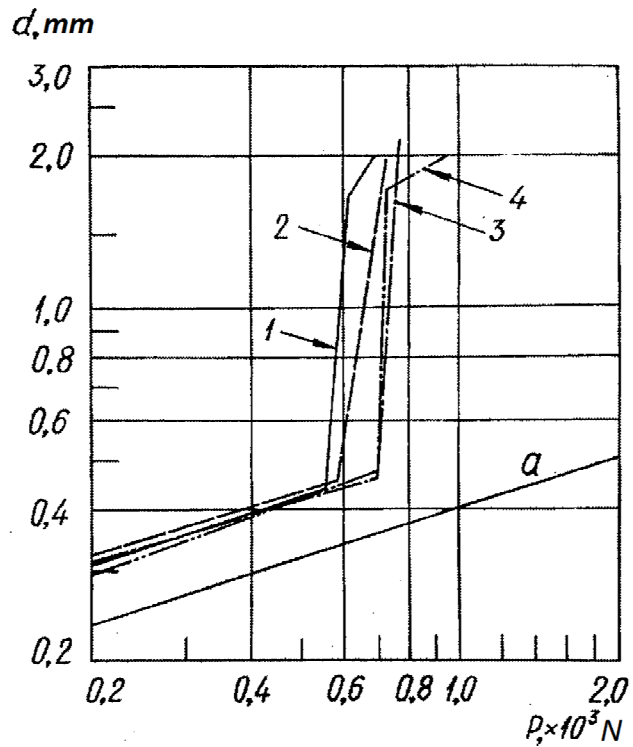
Basic oil	Additive		Diameter of wear spot, mm
	name	%	
		0	0.85
	Polybutene for succinimide additives	5	0.48
Risella-33		15	0.48
		30	0.48
		100	0.45
Risella-33	Lowmolecular polyethylene	5	0.46
		15	0.48
		30	0.46
		100	0.47
Risella-33	Polybutene for succinimide additives+	5	0.49
	lowmolecular polyethylene		
Risella-33	Polybutene	50	0.59
		0	0.46
NKM-70	Polybutene for succinimide additives	5	0.50
		15	0.50
		30	0.47
		0	0.64
		1	0.60
Orites-210 DS	Glycerin	5	0.74
		10	0.79
		100	0.64



**Fig. 8.** Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ) for linear polypropyleneglycols and statistic copolymers of ethylene and propylene oxides:  
 1 – Laprol 202; 2 – Laprol 602; 3 – Laprol 1002; 4 – Laprol 2002; 5 – Laprol 1502-2-70; 6 – Laprol 2502-2-70; 7 – Orites 210 DS.



**Fig. 9.** Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ) for ramified polypropylene on the base of glycerin:  
 1 – Laprol 503; 2 – Laprol 3003; 3 – Laprol 3503-2-70; 4 – Laprol 3503-2-65; 5 – Laprol 5003; 6 – Laprol 10003-2-70.



**Fig. 10.** Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ) for ramified polypropyleneglycols:  
 1 – Polyol LG-56; 2 – Laprol 3003; 3 – Syntheso D 201 N; 4 – Laprol 3503-2-70.

**Table 8**

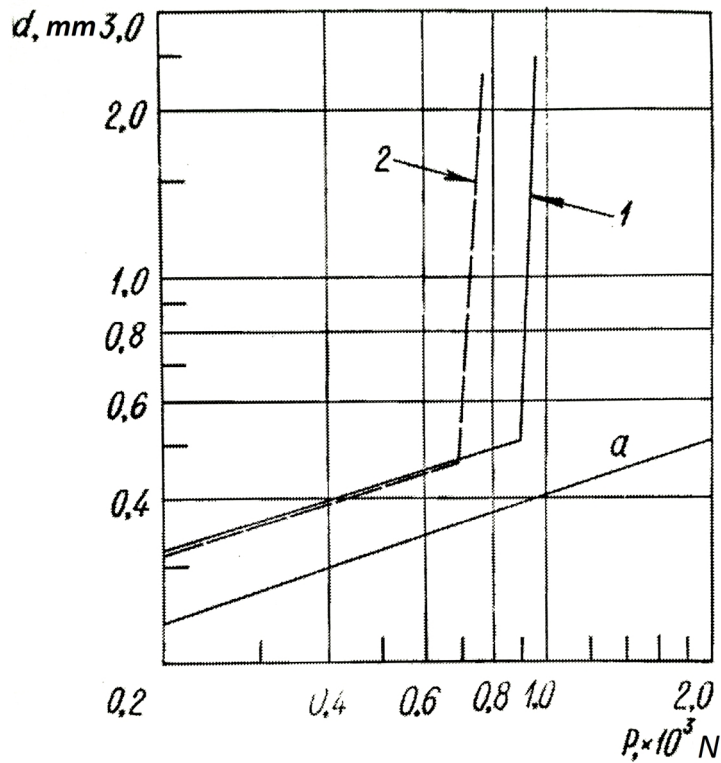
Criteria of assessment of oils antiwear properties

Oil	$\tau=60s$ ; step-by-step loading				$\tau=4$ hours; $N=200$ $N=const$	
	$J_1$ , mm	$J_2$ , mm	$J_3$ , mm	$J_4$	$d_3$ , mm	$J_4^*$
Laprol 2002	0.4425	0.1407	0.1429	0.5122	0.47	0.9915
Laprol 1500	0.4076	0.0848	0.0853	0.2646	0.76	2.2203
Laprol 2500	0.4306	0.0987	0.0997	0.2981	0.66	1.7966
Orites 270 DS	0.4302	0.0897	0.0901	0.2675	0.64	0.7119
Syntheso D 201	0.3870	0.0835	0.0840	0.2768	0.61	0.5847
Syntheso D 201 N	0.4281	0.1049	0.1053	0.3284	0.56	0.3729
Hydropol-200	0.6990	0.3587	0.3629	1.0492	0.78	2.3051
Proxanol CL-3	0.3769	0.0550	0.0563	0.1943	0.83	2.5169
Risella-33	0.4680	0.1820	0.1882	0.6907	0.85	2.6017
5350	0.3278	0.0470	0.0471	0.1730	0.55	1.3305
PVBE (100%)	0.4816	0.1503	0.1728	0.4674	0.56	1.3730
Risella-33+ 50% of PVBE	0.4910	0.2010	0.2230	0.7147	0.63	1.6690

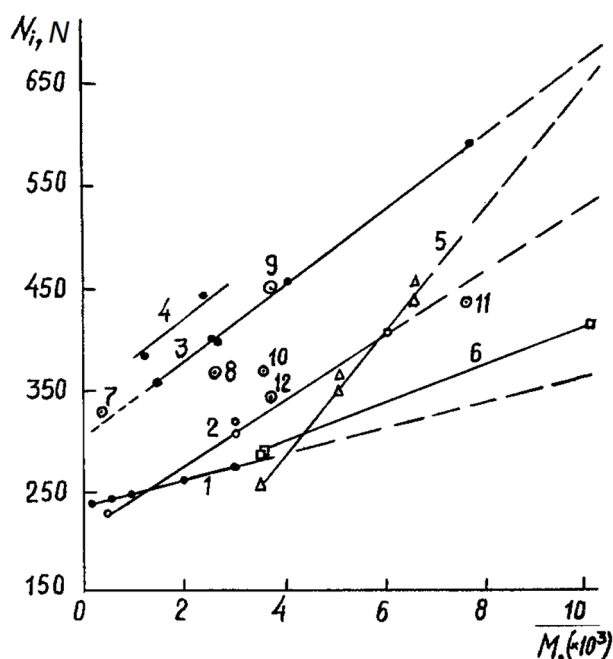
**Table 9**

Comparable characteristic of antiwear properties of oils based on the criterions  $d_w$ ,  $J_1-J_4$

Oil	$\tau=60s$ ; step-by-step loading				$\tau=4$ hours; $N=200$ $N=const$	
	$J_1 / J_1'$	$J_2 / J_2'$	$J_3 / J_3'$	$J_4 / J_4'$	$d_3 / d_3'$	$J_4^* / J_4'^*$
Risella-33/5350	1.428	3.872	3.996	3.992	1.545	1.955
Syntheso D201 N/ Syntheso D 201	1.106	1.256	1.254	1.1867	0.918	0.866
Laprol 2502 / Laprol 1502	1.056	1.164	1.169	1.127	0.868	0.809
Risella-33+50% PVBE / Risella-33 (100%)	1.049	1.104	1.185	1.035	0.741	0.642
Risella-33+50% PVBE /PVBE(100%)	1.020	1.337	1.291	1.529	1.125	1.216



**Fig. 11.** Relations of wear spot ( $d$ ) with loading ( $N$ ) on one ball in theoretical point of contact of polyglycol oils: 1 – Syntheso D-201 N; 2 – Syntheso D 201.



**Fig. 12.** Relation of loading capacity with molecular mass of polyglycols during testing on four-ball friction machine: 1 – linear polypropylene; 2 – ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin; 3- statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (70%) Laprol; 4 – statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (%) Orites; 5 – blockcopolymer of propylene oxide and ethylene oxide (6-8%) on the base of glycerin; 6 – statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (70%) on the base of glycerin; 7 – polyethyleneglycol PEG-400; 8 – copolymer of propylene oxide (30%), ethylene oxide (67%) and glycerin residua with the star structure of molecule; 9 – Syntheso-202; Syntheso-201 N; 11 – Hydropol- 200; 12 – Proxanol CL-3.

## Conclusions

1. Analysis of literature shows that solubility of oils in ethylene and of ethylene in oils at high pressure decreases when molecular mass and viscosity increase, when physic-chemical properties of hydrocarbon oils are not similar with ethylene, more over hydrocarbon oils with normal structure are less soluble in the ethylene than ramified.

2. Wearing of specimens from bronze during lubrication with polyglycol oils 1,31-5,86 time in friction on BK-11 and 1,11-4,84 time in friction on BK-6 is bigger than with naphthene oil.

3. Results of recurring tests on four-ball friction machine of oils: a) Risella-33[(1)], Risella-33[(2)], Orites-270 DS, Laprol-2002, Syntheso-D 201 (1 ser.) 6) Risella-17, Risella-33, NKM-40, NKM-70, 5350, Vitorex-334, Esso-Christo, Orites-270 DS (3 ser.) (n=5); b) oils EBPE, Risella-33+5% of Orites-270 DS, Laprol-2502 +20% of EBPE, Laprol-2502 +20% of EBF, Laprol-2002+20% of EBF, Laprol-2002 +20% of EBPE (2 ser.) are showed homogeneous ( $\alpha=0.05$ ) dispersion of this row and data proxy intervals for average value are  $\pm 0.0097$ ;  $\pm 0.0177$ ;  $\pm 0.0164$ ;  $\pm 0.0113$ .

4. The increasing of moisture in polyglycol oils decreases antiwear properties of oils and quality indexes of polyethylene.

5. Testing of mixtures of polyglycol oil and glycerin shows, that antiwear properties of such mixtures substantially become worse when content of glycerin is more than 3% in polyglycol oil. Input of viscous polybutene additives to naphthene oils up to 5% decreases wear of steel, and input of more than 5% – not substantially influences on wear.

6. Testing of wear from loading during long-duration tests, which determine temporary resistance of lubricant to thermomechanical influences shows the advantages of Risella-33 over naphthene oil NKM-40 and advantages of polyglycol oil Laprol over Orites. Input of viscous additives into naphthene oil also decreases wear during long-duration testing, but critical loadings do not change much.

**Sirenko H.O.** – Professor, Doctor of Technical Science, Professor of Department of General and Applied Chemistry;

**Sulyma I.V.** – Masters, Assistant chemist of LLC “Karpatnaftohim”;

**Svidersky V.P.** – Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of General and Applied Chemistry;

**Kuzyshyn O.V.** – Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph.D.), Associate Professor at the Department of General and Applied Chemistry.

**Shmalster N.V.** – Masters, Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry.

- [1] A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A Sirenko and etc, Chemical and petroleum engineering, (1), 19 (1984) (in Russian).
- [2] A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A. Sirenko, A.H. Platonov, On the selection of oils for the production of high-density polyethylene (NiiTechim, Moskva, 1987) (in Russian).
- [3] H.A. Sirenko, R.V. Hrinevych, I.I. Novikov, Thes. of the Rep. of the all-union Scient. and Techn. Confer. "Tribonics and antifricition material science" (NPY, Novochehassk, 1980), p. 156. (in Russian).
- [4] H.O. Sirenko, Science Zb. "Bulletin of the All-Ukrainian scient. and prof. Assoc. of M. Mikhnovsky, (9),1 (1998) (in Ukrainian).
- [5] O. Havryshkiv, O. Zavoyko, Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. Series Chemistry, (III), 142 (2003) (in Ukrainian).
- [6] O. Havryshkiv, Thes. of the fourth regionally conference of young scientists and students for the actually questions of chemistry (Dnipropetrovsk, 27-31 may 2002), p.118 (in Ukrainian).
- [7] O. Havryshkiv, Thes. of the generalized scientific conference of Vasyl Stefanyk Precarpathian National

- University for 2002 year (V. Stefanyk Precarp. Nat. University. Ivano-Frankivsk, 2003 ), p. 27 (in Ukrainian).
- [8] O.V. Kuzyshyn, Thes. of the first internat. Scient. and Techn. Confer. of students and postgraduated students (Dnipropetrovsk, 26-28 may 2003), p.116 (in Ukrainian).
- [9] I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, B.S. Lando Non-lubricated piston seals in compressors (Mechanical Engineering, Lviv, 1981) (in Russian).
- [10] A.A. Tarzimanov, A.V. Maryashev, Proceedings of Kazan Chemical Technologist Institute (90-73). (State registration No. 76036195) (Kazan, 1976), p. 3 (in Russian).
- [11] I.R. Krichevsky Phase equilibrium in solutions at high pressures (Goskhimizdat, Moscow, 1952) (in Russian).
- [12] T.P. Zhuze Compressed gases as solvents (Nauka, Moscow, 1974) (in Russian).
- [13] R.A. Shaghikhmetov Investigation of the viscosity, density of oils and the effect of dissolved gas on the viscosity at pressures up to 100-200 MPa: Abstract. Cand. dis. (Kazan, 1981) (in Russian).
- [14] H.A. Sirenko Machine building and metal working (20), 44, (1977) (in Russian).
- [15] H.A. Sirenko, V.P. Svidersky, V.D. Gerasimov, V.Z. Nikonov, Antifriction heat-resistant polymers (Tehnika, Kyiv, 1978) (in Russian).
- [16] H.A. Sirenko, Antifriction carboplastics (Tehnika, Kyiv, 1985) (in Russian).
- [17] H.O. Sirenko, Creation of antifriction composite materials on the basis of promoters of thermoforming polymers and carbon fibers: Dis. doc. Tech. Sciences: 05:16:06 (In-t Probl. of Mat. Science of the NASU, 1997) (in Ukrainian).
- [18] Polybutene – Polyvis // Bulletin «Cosden Petroleum Corporation». – Translation No. P-121, (VNIINEFTEKHIM, Lviv, 1964), p.3 (in Russian).
- [19] L.M. Rogacheva, A.V. Nemkov Development of technology for the production of additives based on petroleum raw materials and active elements. Studying the properties of copolymers of 2000-3500 molecular weight (GOSNIYNP, Kuybyshev, 1961) (in Russian).
- [20] H.A. Sirenko, I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, A.M. Zavoyko and etc., Grease for high-pressure ethylene compressors: A.S., 1063105 USSR, MKI S 10 M1/28 / - No 3263977; Declaring. 23.03.81, (47), (1983). (in Russian).
- [21] R.M. Matviyevsky Temperature method for estimating the limitability of machine oils (AN SSSR, Moscow, 1956) (in Russian).
- [22] G.V. Vinogradov, J.Y. Podolsky, M.D. Bezbododko Use of machines with point contact of friction bodies for evaluation of wear of metals, antiwear and antifriction properties of lubricants // Methods of wear test. – (Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1962), p.3 (in Russian).
- [23] Sirenko G.A., Smirnov A.C. Questions of the theory of friction, wear and lubrication (Novoherk. Polytechnic Institute, Novoherkassk, 1969) (215) (38) (in Russian).
- [24] H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, F.V. Zavoiko. Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors. 1.Statement of a question of selection of lubricants // Problem of Tribology, (4), 149 (2003).
- [25] R.V. Grinevich, V.V. Tsasyuk, A.S. Smirnov // Application of synthetic materials (Kartya Moldovenyyske, Chisinau: 1975), p. 33 (in Russian).
- [26] H.O. Sirenko, I.V. Sulyma, N.V. Shmaltser. Problems of Selection of Lubricants for Ethylene High-Pressure Compressors. 3. Investigation of Viscous – and – Thermal Properties of Lubricants // Physics and Chemistry of Solidstate, V. 18, N. 3 (2017). p. 365.
- [27] H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, I.V. Sulyma and ect. Problems of Selection of Lubricants for Ethylene High-Pressure Compressors. 5. Compatibility of oils with Polyethylene // Physics and Chemistry of Solidstate, V. 18, N. 4 (2017). p. 460.
- [28] H.O. Sirenko, V.I. Kyrychenko, O.V. Kuzyshyn. Properties of lubricating nanofilms during ultra-high pressures (publish. K.T. Petrash, Ivano-Frankivsk, 2015) p.336 (in Ukrainian).
- [29] H.O. Sirenko, V.I. Kyrychenko, I.V. Sulyma. Physico-chemistry of fuel and lubricants (publish. V.P. Suprun, Ivano-Frankivsk, 2017) p.508 (in Ukrainian).
- [30] V.I. Kyrychenko, H.O. Sirenko, V.V. Kyrychenko. Modern fuel and lubricants: State and progress of development. P.II. The fuel materials (publish. V.P. Suprun, Ivano-Frankivsk, 2017) p.288 (in Ukrainian).

Г.О. Сіренко<sup>1</sup>, І.В. Сулима<sup>1</sup>, В. П. Свідерський<sup>2</sup>, О.В. Кузишин<sup>1</sup>, Н.В. Шмальцер<sup>1</sup>

## **Проблеми вибору мастил для етиленових компресорів високого тиску.**

### **4. Дослідження антифрикційних властивостей нафтових і полігліколевих мастил під час високих навантажень твердих пар тертя**

<sup>1</sup>*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

<sup>2</sup>*Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна*

Досліджено антифрикційні властивості нафтових та полігліколевих олив при невеликих навантаженнях на пари бронзи: вольфрам-карбідного сплаву ВК-6 (ВК-11) – графелон-20-ВК-6 (ВК-11) і великих навантаженнях на пари вальникових високохромованих сталей ШХ-15 – ШХ-15. Нові кореляції в'язкотермічних та антифрикційних властивостей різних полігліколевих олив дозволяють створити ефективні композиції на їх основі. Виявлено залежність величини навантаження від молекулярної маси різних полігліколів, плями зносу від осьового навантаження та граничного навантаження від концентрації добавок в нафтових та мінеральних оливах. Середньоквадратичне відносне відхилення діаметра плями зносу від діаметра за Герцом дає узагальнюючу оцінку протизносних властивостей мастильних масел.

**Ключові слова:** мастильні матеріали, етиленові компресори, чотирикульова машина тертя, властивості, бронза, графелон-20, мінеральні, нафтові, полігліколеві та полібутенові оливи.

Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин, М.М. Кріль

## Особливості часових характеристик дифузійних властивостей полімерних модифікованих плівкових матеріалів технічного застосування

*Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,  
e-mail: nina.domantzevich@gmail.com; bogdan.yatsyshyn7@gmail.com*

Досліджено зміни киснепроникності упаковок із полімерних плівкових матеріалів, призначених для тривалого зберігання металевих виробів. Зафіксовано високі показники початкової киснепроникності з-за ненадійних ізоляційних властивостей зварних швів пакетів, а також встановлено зростання дифузійних характеристик після третього року експлуатації. За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень визначено найбільш характерні структурні дефекти, що виникають у полімерних матеріалах у період тривалого складування поліетиленових модифікованих матеріалів.

**Ключові слова:** полімерні матеріали, поліетилен, киснепроникність, структура поверхні.

*Стаття поступила до редакції 25.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.*

### Вступ

Дифузійні властивості – газо-, паро-, та водопроникнення полімерних плівок (мембран) розглядають відповідно до їх технічного використання, застосовуючи у практиці найбільш придатні матеріали та методи контролю. Дослідження із вивчення полімерних плівкових упаковок технічного призначення утруднене з-за складності проведення досліджень, потребою обов'язкового співставлення результатів із дослідженням окремо взятих плівок, великою розбіжністю у експериментальних методах та одиницях обліку дифузійних характеристик. Експериментальні дані по киснепроникності у плівкових поліетиленових матеріалах, що отримані різними дослідниками, мають розкид, який пов'язується, в основному, із особливостями отримання зразків, а також застосування модифікаторів та наповнювачів при отриманні полімерних матеріалів. Перенесення низькомолекулярних речовин в полімерах визначається структурою і властивостями матриці: форми ланцюга макромолекул, кількості бокових груп і розгалужень, відхилень ланцюга від прямолінійності, можливістю проявляти гнучкість макромолекул при механічному та тепловому

навантаженні тощо. Швидкість дифузійного перенесення зменшувалась з посиленням міжмолекулярної взаємодії, ступенем кристалічності й орієнтації, що зумовлювало зростання щільності упаковки. Використання різних видів наповнювачів, барвників, пігментів, пластифікаторів, стабілізаторів, електромагнітних полів та іонізуючих випромінювань значно змінюють дифузійні характеристики матеріалів. Проте, незважаючи на велику кількість різнопланових і масштабних досліджень, вітчизняних і зарубіжних науковців з питань перебігу дифузійних процесів у полімерних матеріалах, подальшого та докладнішого вивчення потребують питання проходження процесів перенесення у модифікованих полімерних матеріалах та, особливо, їх часові характеристики при довготерміновій експлуатації.

Метою досліджень було вивчення киснепроникності полімерних упаковок із модифікованого плівкового поліетилену, а також порівняння із відповідними дослідженнями для полімерних плівок (мембран).

### I. Методика досліджень

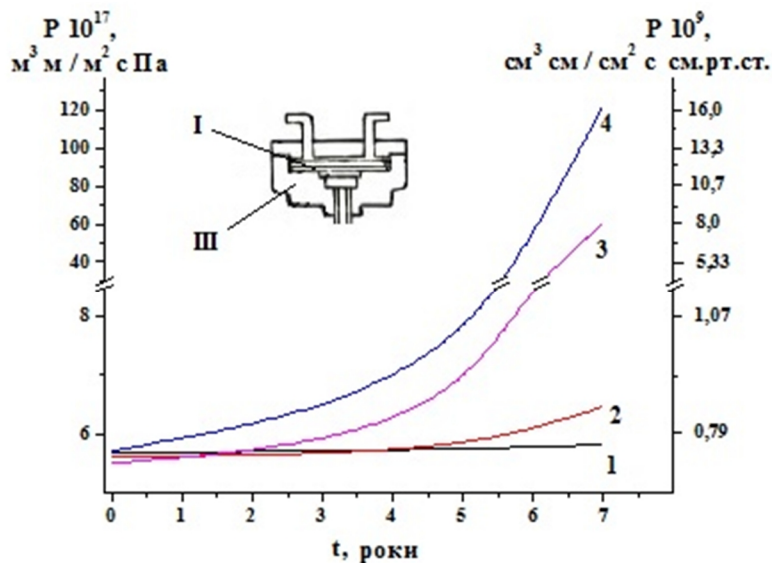
Матрицею об'єкту досліджень вибрано полімерну основу - поліетилен низької густини (ПЕНГ). Як інгібітор вмістом від 1,0 ваг. %

використано дициклогексиламін бензоат (ДЦГАБ), як пластифікатор - дибутилфталат (ДБФ). Введення пластифікатора до складу полімерної композиції знижувало температуру переробки і полегшувало суміщення інгібіторів з матрицею. Зразки плівок виготовляли на екструдері моделі 4П 35x18 та промислового рукавно-плівковому агрегаті типу ЛРП. Інгібітори вводили в полімерну матрицю на стадії роздування в зоні виходу плівкового рукава із формуючої голівки. Товщина плівок складала  $h = 170 \pm 5$  мкм.

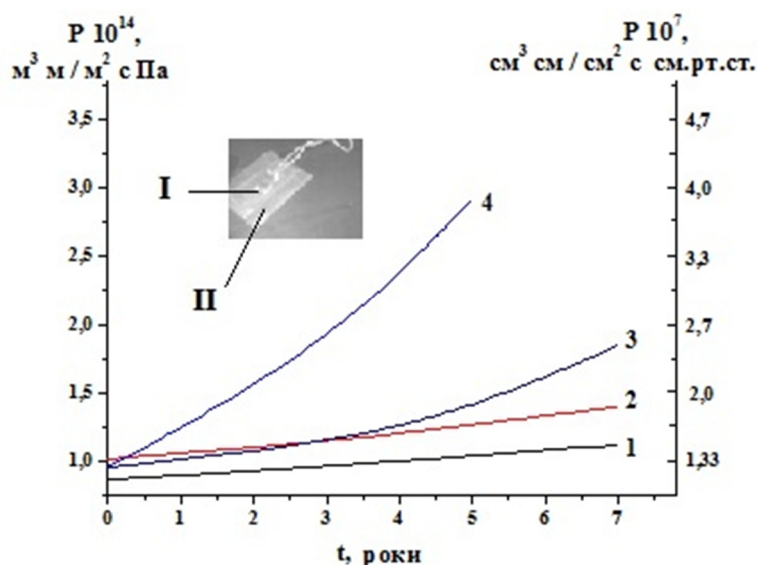
Киснепроникність поліетиленового плівкового матеріалу визначали манометричним методом згідно вимог міжнародних нормативних документів [1, 2].

Киснепроникність поліетиленових пакетів визначали за 6-ти добової витримки, керуючись зміною струму датчиків кисневої деполяризації, поміщених всередину одношарового пакету. Датчик кисневої деполяризації являв собою два електроди - вугільний і цинковий, між якими прокладено шар фільтрувального паперу, просоченого 1 н. розчином хлористого амонію. У дослідженнях використовували пакети стандартних розмірів площею  $50 \times 100$  мм<sup>2</sup>, сторони якого заварювались на зварювачі пакетів і плівок типу Nanato NI.

Електронномікроскопічні дослідження проводились на електронному мікроскопі Tesla-250.



**Рис. 1.** Часові зміни показника киснепроникності полімерних плівок в різних умовах складування (манометричний метод вимірювання): 1 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ + 1 ваг. % ДБФ (закрите складування); 2 – ПЕНГ (закрите складування); 3 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ (закрите складування); 4 – ПЕНГ + 1 ваг. % ДЦГАБ (відкрите складування). На вставці – вимірна голівка (III) приладу манометричного методу вимірювання киснепроникності для полімерних мембранних матеріалів типу (I).



**Рис. 2.** Часові зміни показника киснепроникності полімерних плівок в різних умовах складування (вимірювання за допомогою датчиків кисневої деполяризації): позначення матеріалу пакетів – відповідні до рис. 1. На вставці – датчик кисневої деполяризації (I) у герметично закритому полімерному пакеті (II).



## II. Експериментальні дані

Початкова киснепроникність модифікованих та немодифікованих плівок незначно відрізняється – у неінгібованих плівок показник киснепроникності ( $P$ ) вищий порівняно з інгібованими плівками (рис. 1, 2). Після 3-4-х років закритого складування дифузійні характеристики досліджуваних матеріалів зростають у межах допустимих норм. Проте, у плівках відкритого складування та таких, які містили інгібітор, що активно взаємодіяв з полімерною матрицею, величина відхилень перевищувала 15 % від першопочаткового значення (рис. 1). Саме у таких плівках на 5-6-ий рік складування проявлялась дефектність, яка спричиняла різке підвищення показника киснепроникності.

Вимірюванням киснепроникності полімерних плівок у вигляді пакетів встановлено значно вищі показники дифузійних характеристик. Значне підвищення проникнення пенетранту спостерігається вже після трьох років зберігання, що особливо помітно на плівках, які перебували в умовах відкритого складування (рис. 2).

Інгібітор ДЦГАБ суттєво знижував початковий показник киснепроникності. Проте у наступному киснепроникність інгібованих плівок зростає значно швидше, чим у неінгібованих. Додатки пластифікатора ДБФ сприяють як початковому зниженню, так і стабілізації процесу перенесення пенетранту крізь полімерне пакування.

## III. Обговорення результатів досліджень

Існуючі розбіжності між визначеними показниками киснепроникності  $P$  зумовлені кількома факторами, серед яких слід виділити два основні – об'єкти, які обумовили використання різних методів досліджень, та матеріали, отримання яких має широкий розкид по структурі та властивостях.

У деяких випадках використовують непрямі, дотичні методи досліджень, оскільки є потреба отримати загальну характеристику комбінованого захисного засобу. Так, використання вагових методів досліджень або датчика кисневої полімеризації для визначення газопроникності поліетиленових упаковок або медичної полімерної тари можна інколи застосовувати лише для встановлення загальних динамічних характеристик процесу проникнення. Такі дослідження є також необхідними для встановлення пропускних характеристик окремих частин упаковки [3]. Манометричні дослідження використовуються як класичні, які допомагають оцінити проникні характеристики головного елементу пакування – полімерної бар'єрної плівки.

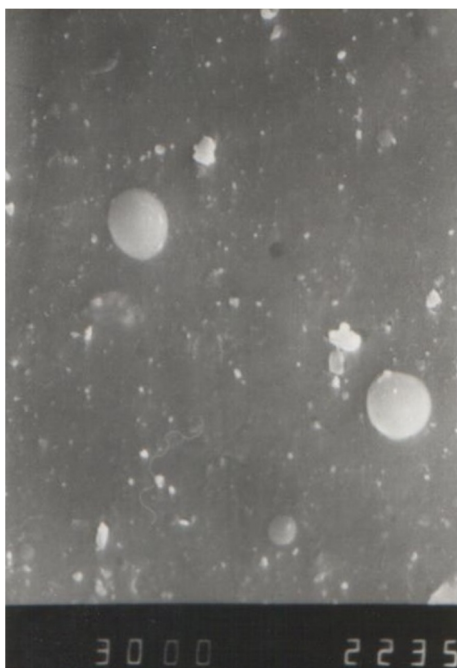
Відомо [4, 5, 6], що перенесення низькомолекулярних речовин в полімерах визначається гнучкістю та своєрідним характером теплових рухів ланцюгових молекул матриці, зміною симетрії молекул полімеру, підвищенням щільності, утворенням додаткових зв'язків, формуванням

складчастих та спіральних структур. Показник проникності полімерної плівки також залежний від ступеню дисперсності полімеру за наявності низькомолекулярних фракцій та від форми ланцюга макромолекул (збільшення числа бокових груп, розгалужень і відхилень ланцюга від прямолінійності) [7, 8].

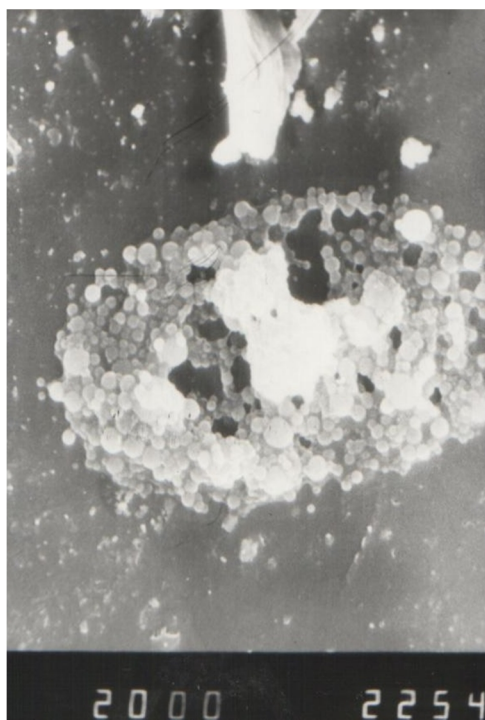
Параметри проникності полімерних плівок завжди перебувають у залежності від виду полімеру (структури, орієнтації та щільності укладки фібрил, що передбачає також і питому густину матеріалу, фізичний стан, тобто ступінь кристалічності, наявності зв'язків, зшивок чи спряженості між полімерними ланцюгами тощо) [9, 10]. На проникність впливають також склад та характеристики речовин-пенетрантів (особливо сорбційні характеристики по відношенню до матеріалу мембрани), їх концентрації та різниця тисків, які виникають у процесі проникності через полімерну перегородку. Крім цього, вимірні параметри проникності полімерних матеріалів значною мірою коригуються методами вимірювань та характеристиками апаратури, яка для цього застосовується, а також зовнішніми умовами проведення експериментів (температура, вологість, деформаційні зусилля тощо).

Манометричними дослідженнями встановлено, що окремі тонкі полімерні плівки, що використовувались для упаковки, мали початкові показники проникності, які відповідали дослідженням інших науковців [4, 6, 11]. При цьому, початкові значення  $P$  плівок з інгібіторами були незначно нижчими, що пов'язувалось із збільшеною кристалічністю полімерної матриці під впливом інгібіторів. Введення пластифікатора у склад такої матриці ще більше понижувало проникність, хоча очікувалось зростання проникності за рахунок збільшення рухливості полімерних ланцюгів. Очевидно процеси зростання кристалічності під впливом інгібітора на початковій стадії утворення плівки переважають над процесами збільшення аморфізації матриці під дією пластифікатора. Частина пластифікатора при цьому може відігравати роль ліквідатора дефектів, заповнюючи пори та каверни, і зменшуючи показник проникності.

При старінні інгібованих плівок протягом 1-2-х років у матриці відбувалось прискорене кристалоутворення, що сприяло зменшенню киснепроникності. Проте, деструкційні процеси, активізовані на 3-4-му році на межі розділу "аморфна - кристалічна фаза", призвели до посилення дефектності матриці і, звісно, газопроникності. Це підтверджено спектроскопічними вимірюваннями [12] оптичної густини метильної смуги  $1378 \text{ см}^{-1}$  в інгібованих захисних покриттях, коли виявлено збільшення кількості метильних груп ( $\text{CH}_3$ ). Подальше старіння таких плівок проходило із активізацією процесів кристалізації, які характеризувались структурою із значним вмістом дрібнокристалічної фази. У свою чергу, дефектність на межі розділу аморфної та кристалічної фаз таких плівок більша порівняно з неінгібованими плівками, що особливо відчутно при



**Рис. 3.** Мікрофотографія поліетиленової плівки, модифікованої інгібітором ДЦГАБ (1ваг. %) та пластифікатором, на початкових термінах зберігання (x 3000).



**Рис. 4.** Квазікристалічні нарости на кристалічній ділянці модифікованої інгібітором ДЦГАБ та пластифікатором полімерної плівки, підданій старінню до 10 років (x 2000).

подальших термінах експлуатації [13]. Особливо це було помітно на інгібованих плівках відкритого складування, прояв масової дефектності яких виявлявся у повній втраті захисних властивостей (рис. 1).

Пластифікація поліетиленових неінгібованих

плівок привела до несподіваного результату – процеси газопроникності були фактично зафіксовані на вихідному рівні протягом всього часу досліджень, що було пов'язано із стабілізацією структури [14]. Недоліком пластифікації поліетиленових плівок при тривалому зберіганні були втрати прозорості та естетичного виду. Плівки ставали масними на дотик з-за дифузії пластифікатора на поверхню покриття (рис. 3). Така поведінка могла мати місце вже через півроку закритого складування – на поверхні плівки спостерігали велику кількість дрібних сферолітів діаметром  $d \gg 2 \cdot 10^{-7}$  м, а загальна дефектність (пори, тріщини, крейзи) була значно менша (рис. 3).

Пластифікації полімерних плівок відповідає специфічна особливість – постійне витіснення та виділення пластифікатора та інших зв'язаних з ним компонент з полімерної матриці. Дослідженнями встановлено, що самі виділення можуть мати подвійне походження – через аморфні ділянки дифундує незв'язаний пластифікатор (легко змивається знежирювачем при очищенні плівки), а в межах кристалічних утворень витісняється на поверхню та формує квазікристалічні утворення, зв'язані з інгібітором та поліетиленом (рис. 4).

Вимірюваннями киснепроникності поліетиленових тонкоплівкових матеріалів у вигляді пакетів за зміною струму датчиків кисневої деполяризації зафіксовані такі ж часові терміни змін у проходженні процесів газопроникності, що й у вимірюваннях манометричним методом. Утім, активність проникнення пенетранту у виріб на два порядки вища, що пов'язано із недосконалістю проведення зварювання та виникненням значної дефектності під впливом високих температур у місцях зварювання (рис. 2). Вироби із інгібованих полімерних покриттів з додатками пластифікаторів характеризувались підвищеною газопроникністю протягом всього періоду старіння, порівняно із окремими плівками, хоча процеси газоперенесення у них понижені порівняно з окремими виробами із інших матеріалів. Головним чином, це пов'язано з проходженням двох зв'язаних, протилежних за впливом процесів, зумовлених введенням інгібітору та пластифікатора. Підвищення кристалічності на початковій стадії старіння при введенні інгібітора компенсувалось впливом пластифікатора, що зрештою зумовило дрібнокристалічність матриці. У подальшому, виникала метастабільна структура, яка за обмеженої дії зовнішніх факторів (УФ-опромінення, вимивання тощо) характеризувалась зниженим показником газопроникності.

Слід зазначити, що застосування різних методів вимірювання проникності полімерних плівок є оправданим у випадку досліджень складних захисних пристроїв та упаковок.

## Висновок

Встановлено необхідність застосування різнопланових досліджень при визначенні параметрів газопроникності складних захисних пристосувань та упаковок. Використання різних методів вимірювання

та додаткові дослідження дають змогу передбачити часові зміни у властивостях матеріалів захисних пакувань та спрогнозувати напрямки модифікацій для тривалого покращення їх бар'єрних функцій.

Введення у склад покриття компонент-інгібіторів газової корозії підвищувало антикорозійний захист металовиробів в упаковках, проте приводило до збільшення кристалічності полімерної основи, початкового пониження інтенсивності дифузійного перенесення кисню крізь плівку, при тривалих термінах експлуатації пакувань – активізації деструктивних процесів, утворення наскрізних пор та

руйнування цілості покриття.

Одночасне введення в полімерну матрицю при виготовленні пластифікатора та інгібітора стабілізувало дифузійні процеси у матеріалі протягом всього терміну експлуатації.

**Доманцевич Н.І.** - професор, д.т.н., професор кафедри товарознавства та технології непродовольчих товарів;  
**Яцишин Б.П.** - професор, д.т.н.;  
**Кріль М.М.** – аспірант.

- [1] ISO 2556:2001 (2016). Plastics. - Determination of the gas transmission rate of films and thin sheets under atmospheric pressure. - Manometric method.
- [2] ASTM D 1434-82 (2003). Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting.
- [3] W. Dirk. Інформаційний ресурс: [www.pharmtech-expo.ru/.../325885b1-2ab8-48e3-9cf7-9d9](http://www.pharmtech-expo.ru/.../325885b1-2ab8-48e3-9cf7-9d9).
- [4] L.K. Massey, Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials (Plastics Design Library, William Andrew Publishing, 2003).
- [5] V. Siracusa, International Journal of Polymer Science, V 2012, 11 (2012).
- [6] L. W. McKeen, Permeability properties of plastics and elastomers (Elsevier, Amsterdam - Tokyo, 2017).
- [7] D.H. Weinkauff, D.R. Paul, Barrier Polymers and Structures (Chapter 3) 423, 60 (1990).
- [8] J.G.A. Bitter, Desalination 51, 19 (1984).
- [9] P. Dias, Y.J. Lin, A. Hiltner et al., Applied Polymer Science 107(3), 1730 (2008).
- [10] C.M. Laot, Diss. D.Ph. (Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (Virginia), 2001).
- [11] Plastic Packaging (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008).
- [12] Н.І. Доманцевич, Фізика і хімія твердого тіла 1(2), 273 (2000).
- [13] В. Генель, А.П. Патракий, С.Ш. Комар и др., Пласт. массы 12, 63, (1965).
- [14] Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин, Фізика і хімія твердого тіла 4(2), 323 (2003).

N. I. Domantsevych, B. P. Yatsyshyn, M. N. Kril'

## Features of Time Characteristics of Diffusion Properties of Polymer Modified Film Materials for Technical Application

*Lviv University of Trade and Economics, 79008, Ukraine, Lviv, Tugan-Baranjwsky str. 10, e-mail: [nina.domantzevich@gmail.com](mailto:nina.domantzevich@gmail.com); [bogdan.yatsyshyn7@gmail.com](mailto:bogdan.yatsyshyn7@gmail.com)*

The changes of the oxygen permeability of packings from polymeric film materials intended for prolonged storage of metal products have been investigated. High indexes of initial oxygen permeability were recorded due to insecure insulating properties of weld seams, as well as increased diffusion characteristics after the third year of exploitation. The most characteristic structural defects, which emerging in polyethylene modified materials during the period of prolonged storage, have been identified by means of electron microscopic studies.

**Key words:** polymer materials, polyethylene, oxygen permeability, surface structure.

**Климишину**  
**Івану Антоновичу**  
*заслуженому працівнику освіти України,  
академіку Академії наук Вищої школи України,  
дійсному члену Наукового товариства імені Тараса Шевченка,  
члену Міжнародного астрономічного союзу,  
почесному члену «Просвіти»,  
доктору фізико-математичних наук,  
професору кафедри теоретичної і експериментальної фізики,  
почесному професору Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника*



**85**

## ***Вельмишановний Іване Антоновичу!***

*Від щирого серця бажаємо з цікавістю і натхненням вхідити в новий день, щоб усі Ваші справи вченого, педагога, сім'янина  
були невідкладні плину часу та зміні поколінь.*

*Вас поважають як людину, цінують як професіонала, бо Ви володієте великою витримкою, рідкісним даром спілкування з  
людьми, вмінням іти до високих цілей.*

*Нехай оптимізм, віра, надія допомагають Вам долати всі труднощі.*

*Сила зерна в його врожайності, а сила людини в її вмінні працювати. Усім нам відомі Ваша працьовитість, наполегливість,  
творчий пошук та відданість справі.*

*Нехай у майбутньому на Вас чекає ще багато наповнених  
корисними справами і земними радіщами років.*

*Щож многих Вам літ, вельмишановний Іване Антоновичу, і хай Ваша професійна майстерність та життєвий досвід,  
справедливість і доброзичливість надалі служують Незалежній і соборній Україні! Щастя Вам у всьому!*

*З роси і води Вам, Іване Антоновичу!*

Редакційна колегія,  
друзі, колеги

## Климишин Іван Антонович

Всесвітньо відомий астроном, народився у с. Кутиска (Тернопільської обл.).

1955 року закінчив Львівський університет, 1958 – аспірантуру при цьому університеті. 1958 – 1974 роки працював у обсерваторії Львівського університету (з 1961 – завідувач відділу, 1962 – 1970 роки – заступник директора з наукової роботи). Був головою Комісії з астрономії при Міносвіти СРСР (1980 – 1981), віце-президентом ради з підготовки астрономічних кадрів при АН СРСР (1976 – 1983), президентом Комісії з історії астрономії при АН СРСР (1981 – 1986). Дійсний член Наукового товариства імені Тараса Шевченка. 1974 – 1993 роки – професор Івано-Франківського педагогічного інституту (тепер Прикарпатського університету імені Василя Стефаника). 1993-1996 роки – завідувач кафедри теоретичної фізики. З 1996 по 1998 – завідувач кафедри релігієзнавства. Одночасно з 1991 року – професор Духовного інституту, тепер – Теологічної Академії УГКЦ.

Основні наукові роботи відносяться до радіаційної космічної газодинаміки. Для характеристики стану газу з урахуванням ізотропного поля випромінювання ввів газодинамічний показник адіабати, що істотно спростило визначення стрибків параметрів на фронті ударної хвилі. Отримав наближені рішення задачі про структуру зоряних ударних хвиль, дав оцінку протяжності зони іонізаційної релаксації за фронтом і зони прогріву перед фронтом ударної хвилі, що рухається в зоряній атмосфері. Вивів формулу для шкали висот, яка встановлюється в атмосфері зірки під дією періодичної ударної хвилі. Спільно з В.І. Гнатиком отримав асимптотичну формулу, яка описує зміну швидкості руху ударної хвилі в неоднорідному середовищі з довільним розподілом щільності, вивчив межі застосовності наближених методів космічної газодинаміки. Виконав аналіз ефективності теплових хвиль як можливого механізму перенесення енергії, що звільнилася під час вибуху в надрах зірки. Спільно з С.А. Капланом отримав ряд рішень теорії нестационарного розсіювання світла в середовищі з рухомою границею.

Автор низки монографій і науково-популярних книг, серед яких «Ударні хвилі в неоднорідних середовищах», «Астрономія наших днів», «Астрономія вчора і сьогодні», «Релятивістська астрономія», «Календар і хронологія», «Ударні хвилі в оболонках зірок», «Перлини зоряного неба», «Нариси з історії астрономії», «Астрономія», «Актуальні проблеми календаря, хронології і пасхалії», «Зоряне небо України», «Основи космічної газодинаміки», «Астрономія класична і нобеліанська», «Формула Творця крізь призму теореми Гьоделя», «Про космічне, земне, світоглядне», «Крізь хащі сумнівів до віри» та ін. Очолював спеціальну проблемну групу з історії астрономії при Астрономічній раді АН СРСР (з 1980). Брав участь у підготовці словників та довідників з астрономії: «Шкільний астрономічний довідник», «Астрономічний енциклопедичний словник». Як багаторічний член товариства «Знання» (з 1954) для населення Львівської, Тернопільської та Івано-Франківської областей прочитав близько 1400 науково-популярних лекцій. У різних газетах та журналах опублікував біля 150 науково-популярних та публіцистичних статей. В останні роки приділяє велику увагу питанням релігійного бачення та креаціонізму, доповідав з критикою теорії Дарвіна.

Автор 104 монографій, підручників і науково-популярних книг з астрономії.

Відмінник народної освіти України (1982 р.), Заслужений працівник вищої школи УРСР (1988 р.). У серпні 1993 р. ім'я «Климишин» присвоєно малій планеті ч. 3653 (обертається між Марсом і Юпітером). 2000 року нагороджений орденом «За заслуги» III ступеня. 2001 року занесений на районну Дошку Слави «Слава України – гордість Лановеччини». 2003 року нагороджений премією Української Астрономічної Асоціації за вагомий внесок у розвиток астрономії, освіти і науки, багаторічну працю в Україні. 2005 року за вагомий внесок у справу українського національного відродження, розбудову та зміцнення Української держави нагороджений медаллю «Будівничий України». Чотири рази (1994, 1995, 2000, 2011) Американський біографічний інститут визнавав Климишина І.А. «Людиною року» і включив його в число Видатних мислителів початку 21 століття.

**Остафійчуку**  
**Богдану Костянтиновичу**

*член-кореспонденту Національної Академії наук України,  
заслуженому діячу науки і техніки України,  
лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки,  
доктору фізико-математичних наук, професору,  
завідувачу кафедри матеріалознавства і новітніх технологій,  
голови спеціалізованої вченої ради по захисту докторських дисертацій,  
редактору наукового журналу "Фізика і хімія твердого тіла"*



**70**

**Вельмишановний Богдане Костянтиновичу!**

*Щиро вітаємо Вас зі славним Ювілеєм.  
Бажаємо Вам міцного здоров'я,  
насаги до плідної творчої роботи ще на довгі роки,  
натхнення у звершенні всього задуманого та запланованого, щирих друзів.  
Зичимо добра та щастя на щодень.*

Колеги по роботі, друзі,  
редакційна колегія

**Будзуляку**  
**Івану Михайловичу**

*доктору фізико-математичних наук, професору  
кафедри матеріалознавства і новітніх технологій,  
заступнику голови спеціалізованої вченої ради по захисту докторських  
дисертацій, члену редколегії наукового журналу  
"Фізика і хімія твердого тіла"*



**70**

**Шановний Іване Михайловичу!**

*Прийміть найщиріші вітання з нагоди Вашого прекрасного ювілею!  
Зичимо Вам міцного здоров'я, великого людського щастя,  
невичерпної енергії, достатку, благополуччя, наснаги і невтомності.  
Нехай родинне тепло, людська вдячність та пошана будуть вірними  
супутниками на довгій дорозі Вашого життя.*

Колеги по роботі, друзі,  
редакційна колегія

## Інформація для авторів

**Увага! Змінено правила оформлення статей!!!**

### ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ

Журнал “*Фізика і хімія твердого тіла*” визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук. Журнал видається один раз на квартал зі статтями українською та англійською мовами.

Журнал індексується у міжнародних базах даних:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- Cross Ref
- Google Scholar
- MIAR
- Український реферативний журнал «Джерело»
- Перелік українських індексованих журналів (<http://usj.org.ua/>)

**Зверніть увагу!!!**

**Починаючи із 2018 року реєстрація всіх матеріалів буде відбуватися тільки автоматично через систему електронної реєстрації:**

**<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>**

**Починаючи з 2017 року, журнал “Фізика і хімія твердого тіла” виходить одночасно у двох версіях:**

**1) Українською мовою з анотацією англійською мовою (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online));**

**2) Англійською мовою (копія української версії) з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online));**

Редакція прагне якнайширше представити Ваші оригінальні наукові результати серед світової наукової спільноти через їх поширення у провідних міжнародних наукометричних базах.

В журналі “*Фізика і хімія твердого тіла*” (ФХТТ) друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

1. Кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
2. Фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
3. Фізика і хімія поверхні;
4. Наноструктури і нанотехнології;
5. Вимірювання властивостей матеріалів;
6. Фазові діаграми рівноваги;
7. Гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
8. Композитні та конструкційні матеріали;
9. Інформаційні та електронні технології;
10. Фізика і техніка НВЧ.

**При подачі статті до розгляду необхідно вказати напрямок (з вище перерахованих), а також до яких наук (фізико-математичних, хімічних чи технічних) відноситься стаття.**

Всі наукові статті, що надійшли до редакції, підлягають обов'язковому рецензуванню. Рецензування проводиться анонімно (детальні умови – на сайті журналу).

### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Структура поданої статті оформляється наступним чином.

1. **Коди PACS** або УДК.

2. **Ініціали та прізвище** (а) автора (ів).

3. **Назва статті** має бути лаконічною і відображати суть статті, відзначається напівжирним шрифтом (16 кегль), у назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.

4. **Установа**, де виконано роботу (повна поштова адреса, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи та електронну адресу кожного автора.

5. **Анотація**: об'єм – до 200 слів (написана мовою статті). Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.



**6. Текст статті.** Послідовність подачі матеріалу у статті - вступ, головна частина (з можливим розбиттям на розділи і підрозділи), висновок. Набирати шрифтом Times New Roman 10 кеглем з одиничним міжрядковим інтервалом (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). а також заголовки підрозділів (11 кегль). Текст набирати в одну колонку. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ).

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор. Текст статті приймається у форматі MS Word (\*.rtf; \*.doc; \*.docx).

Рівняння необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG. Розмір файлу кожного рисунка не повинен перевищувати 1 Мб. Всі графічні зображення подаються окремим файлом із зазначенням підпису до рисунка, шириною до 8 см або до 16 см кожен. Файли з малюнками нумерують згідно з їх появою в тексті статті, наприклад, рис. 1. і т.д. Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Ілюстрації приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані.

**7. Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада та електронна адреса кожного з співавторів. Слід вказати адресу для листування з відповідальним автором поданої статті (бажано вказати мобільний телефон).

**8. Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

[1]. В.К. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

[3]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**9. Анотація англійською мовою.** В кінці статті вказати ініціали та прізвище (а) автора (ів), назву статті, установа, де виконано роботу, а також анотацію з ключовими словами англійською мовою (для статті, що подається англійською мовою – наведені дані вказати українською мовою).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

**10. До статті додаються:**

1. Угода про передачу авторських прав.
2. Перелік можливих 2-х рецензентів, вказавши їх електронну адресу та заклад.

**11. Статті подаються лише через систему електронної реєстрації:**

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>

**12.** Контактні адреси редакції журналу “Фізика і хімія твердого тіла”: [journal.pcss@gmail.com](mailto:journal.pcss@gmail.com); [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)



# Замовляйте наш журнал на 2018 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

**АБОНЕМЕНТ** На \_\_\_\_\_ журнал 22938  
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 _____ рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: \_\_\_\_\_  
(поштовий індекс) (адреса)

Кому: \_\_\_\_\_  
(прізвище, ініціали)

ПВ	місце	літер
----	-------	-------

## ДОСТАВНА КАРТКА - ДОРУЧЕННЯ

На \_\_\_\_\_ журнал 22938  
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

На 200 _____ рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: \_\_\_\_\_

поштовий індекс \_\_\_\_\_ місто/село \_\_\_\_\_  
 код вулиці \_\_\_\_\_ область \_\_\_\_\_  
 буд. \_\_\_\_\_ корп. \_\_\_\_\_ кв. \_\_\_\_\_ район \_\_\_\_\_  
 вулиця \_\_\_\_\_

прізвище, ініціали

### **Перевірте правильність оформлення передплати!**

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

---

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завіреним печаткою)/



Всеукраїнський науковий журнал  
**ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Ukrainian Scientific Journal  
**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE**

**Том 19, № 1**  
**Volume 19, № 1**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:  
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**  
хімічні науки:  
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**  
технічні науки:  
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Комп'ютерна верстка

**Юрчишин Л.Д.**

Підписано до друку 05.03.2018 р. Формат 60×84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 7,1  
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008  
Тел. +38(0342) 58-04-32