

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

№ 4  
2017  
Том 18  
Vol. 18

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», 2017  
Фізико-хімічний інститут, 2017

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.pcass@gmail.com](mailto:journal.pcass@gmail.com)

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

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.pcass@gmail.com](mailto:journal.pcass@gmail.com)

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

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

<b>Композитні термоелектричні матеріали на основі телуридів свинцю та кадмію</b> <i>О.М. Матківський, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, М.А. Пилипонюк, Ю.В. Шемерлюк, Г.Д. Матеїк, Л.Д. Юрчишин, М.Й. Нагорняк</i>	395
<b>Квантові ефекти небалістичного транспорту в плівках на основі сполук PbSnAgTe</b> <i>О.Б. Костюк, М.А. Рувінський, Є.В. Івакін, М.Ю. Перегінчук</i>	399
<b>Вплив високодисперсного титанату барію на структуру та електрофізичні властивості плівок на основі полівініліденфториду</b> <i>Л.С. Дзюбенко, С.М. Махно, О.О. Сав'яненко, П.П. Горбик</i>	404
<b>Технологія осадження відкритим випаровуванням у вакуумі фотоелектричних плівок CdTe</b> <i>Р.С. Яворський, Ж.Р. Запхляк, Я.С. Яворський, Л.І. Никируй</i>	410
<b>Вплив витримки на повітрі сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-Al на циклічну стійкість</b> <i>Ю.М. Солонін, О.З. Галій, К.О. Грайворонська, А.В. Самелюк, С.С.Петровська</i>	417
<b>Вплив органічних молекул на люмінісцентні властивості композитів на основі квантових точок CdS</b> <i>В.А. Сминтина, В.М. Скобєєва, К.О. Вергелес, М.В. Малушин</i>	426
<b>Покращення параметрів сорбції іонів нікелю бентонітом внаслідок опромінення його надвисокочастотними хвилями</b> <i>Л.В. Сиса, Л.П. Шевчук, А.З. Концур</i>	431
<b>Вплив температури синтезу на фазовий склад та структуру потрійних сполук, отриманих із порошкових сумішей системи TiH<sub>2</sub>-Al-C</b> <i>Г.А. Баглюк, О.В. Супрун, А.А. Мамонова</i>	438
<b>Перспективний катодний матеріал для літєвих джерел струму LaFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub></b> <i>І.П. Яремій, М.Л. Мохнацький, Л.В. Мохнацька, С.І. Яремій, А.І. Качмар</i>	444
<b>Запалювання та самопідтримуюче горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на платиновому дротикі</b> <i>В.В. Калінчак, О.С. Черненко, О.Н Софронков, А.В. Федоренко</i>	449
<b>Комп'ютерне моделювання динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для кріодеструкції</b> <i>Л.І. Анатичук, Л.М. Вихор, Р.Р. Кобилянський, Т.Я. Каденюк</i>	455

Технічні науки

<b>Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етєленових компресорів надвисокого тиску. 5. Сумісність олів з поліетиленом</b> <i>Г.О. Сіренко, М.І. Мартинюк, В.П. Свідєрський, І.В. Суліма, Р.В. Ільницький, Н.В. Шмальцер, М.І. Кретов, А.М. Завойко, О.В. Кузишин</i>	460
<b>Особливості неінвазивного вимірювання рівня глюкози в крові із застосування ближнього інфрачервоного випромінювання</b> <i>М.В. Котик, І.Т. Козут, Х.Г. Саффури</i>	467
<b>Особливості сигнальної системи автоматизованого проектування перетворювачів частоти систем надвисоких частот</b> <i>С.П. Новосядлий, І.І. Абрамова</i>	472
<b>Комп'ютерне моделювання рекурсивних цифрових фільтрів другого порядку сигнальної системи автоматизованого проектування</b> <i>С.П. Новосядлий, Р.В. Вальтер</i>	484

Персоналії

<b>Пам'яті Дмитрука Миколи Леонтійовича</b>	487
<b>Інформація для авторів</b>	488

О.М. Matkivsky<sup>1</sup>, V.V. Prokopiv<sup>1</sup>, I.V. Horichok<sup>1</sup>, M.A. Pylyponiuk<sup>1</sup>,  
Y.V. Shemerliuk<sup>1</sup>, G.D. Mateik<sup>2</sup>, L.D. Yurchyshyn<sup>1</sup>, M.Yo. Nahornyak<sup>1</sup>

## Composite Thermoelectric Materials Based on Lead Telluride and Cadmium Telluride

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

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ukraine

The results of the researching of thermoelectric properties of samples, which are obtained by compressing mechanical mixtures of microdisperse powders PdTe and CdTe, are presented. It was found that the using of cadmium for telluride as an additional component to the lead telluride contributes to a decrease in the coefficient of thermal conductivity of the materials of the studied system, which can be promising for the creation of thermoelectric converters based on them.

*Стаття поступила до редакції 15.10.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

### Introduction

Lead Telluride is a semiconductor material, which is used to create on its basis thermocouples working in the temperature range 300 - 500 C [1]. The main disadvantage of using PbTe is the relatively low coefficient of efficiency of devices based on it (< 10 %). Therefore, finding ways to increase this value is an urgent task.

The efficiency of the material is determined by the parameter Z - thermionic quality factor:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k}$$

The complexity of the problem of increasing the value of Z lies in, because while increasing the specific electrical conductivity of the material, for example by doping, due to increased carrier concentration, the thermal conductivity of the material increases and the coefficient of thermo-EMF decreases. As a result, the significant improvement in thermoelectric quality isn't observed.

Taking into account the above, it is relevant to study the thermoelectric samples, which are obtained by powder pressing method, which ensures the formation of a large area of intergranular boundaries. In addition to scattering of phonons, such limits can carry out the filtering of current carriers by passing electrons (holes) only with "high" energies, which should increase the coefficient of thermo-EMF of the material. It should be

noted that an important factor is the size of the powder fraction for the pressed samples, which are used for compacting. The use of an additional nano-disperse component of another material can provide the creation of an additional scattering surface for phonons, and, in the case of the use of metallic nanoparticles, to create qualitative conductive contacts for the electrons between the grains [2-6].

In [7], the composite specimens, which are based on the mechanical mixtures of microdispersed PbTe were studied as a base material and nano-dispersed additives ZnO, TiO<sub>2</sub>. However, the predicted decrease in thermal conductivity was not observed. In view of this, the mechanical mixtures of microdispersed PbTe i CdTe were investigated in this paper. The main factor in choosing cadmium telluride is that its thermal conductivity is much smaller in comparison with zinc or titanium oxides.

### I. Experiment methodology

Synthesis of PbTe was carried out in vacuumed quartz ampoules [8]. The resulting ingots were crushed, pressed under pressure (1.0 - 2.0) GPa and annealed at temperatures (200 - 500)<sup>o</sup>C. In the case of mechanical mixtures, the base material powder was mixed with the microdisperse powder CdTe, the particle size was reached (32 - 50) mkm. The phase composition and structure of the synthesized ingots and samples were

investigated by X-diffraction methods on the automatic diffractometer STOE STADI P. Surface morphology was studied using an optical microscope NEXUS 400A. Hall measurements were carried out in constant magnetic and electric fields using a four-zone method. The value of the coefficient of thermo-EMF was calculated by measuring the voltage at the ends of the sample when the temperature gradient was created  $\approx 5^\circ\text{C}$ . The specific electrical conductivity  $\sigma$  was determined by measuring the voltage drop on the sample at the passage of alternating current. The coefficient of thermal conductivity  $k$  was determined by the method of radial heat flux

Synthesis of cadmium telluride to produce the mechanical mixtures was carried out in the sealed quartz ampoules. Additionally, unlike the conditions for the synthesis of compounds IV-VI, the ampoules were grafitized by acetone pyrolysis. The temperature mode of synthesis consisted of several stages of heating and aging, and the direct synthesis was carried out at a temperature of  $1120^\circ\text{C}$ . The resulting ingots were chopped in a ball mill.

## II. Results of the research and their discussion

The chemical analysis of CdTe ingots showed a low content of uncontrolled impurities (Table 1.). The composition and technological parameters of preparation PbTe-CdTe sample are given in Table 2. The optimum pressure of compression for these compositions is 1.5 GPa, the shutter speed under pressure is 15 minutes, the size of the fraction of the base material - (0.05 - 0.5) mm. All samples were annealed at 500 C for 15 minutes. Unlike the mechanical mixtures powder, which was studied in [7], for these samples, an additional

**Table 1**

The chemical composition of the synthesized ingots of CdTe is determined by the method SIMS

Impurity	Relative content, $10^4$ mas. %
B	0.66
Na	0.62
Mg	0.03
Al	0.18
S	0.25
Cl	0.11
K	0.23
Ca	0.26
Fe	0.31
Co	0.13
Ni	2.27
Ag	1.31
Sb	0.15
I	2.68
Ba	0.15
Ta	0.01
W	0.23
Pb	9.23
Bi	0.44

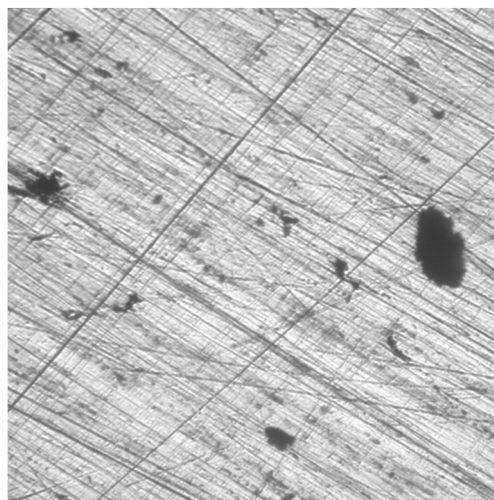
**Table 2**

Composition materials of PbTe-CdTe

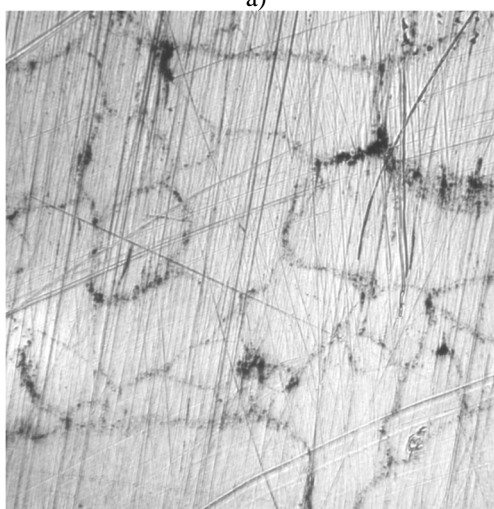
Number of sample	Composition
1a	PbTe
1b	PbTe
2a	PbTe+1mas.% CdTe (32-50) mkm
2b	PbTe +1mas.% CdTe (32-50) mkm
2c	PbTe +1mas.% CdTe (32-50) mkm

component was not used for pressure gauges, and a micrometer size in order to increase the volume of the additional phase, and not the number of additional limits, as in the previous cases.

The parameter of elemental cell of a homogeneous PbTe is 6.4583(2) Å, but for the pressed and annealed composite sample – 6.4566(2). Such an effect may be due to the influence of technological factors (pressing, annealing) [8], and the chemical interaction between the base and additional materials.



a)



b)

**Fig. 1.** Surface structure of the pressed at 1.5 GPa and annealed at a temperature of  $500^\circ\text{C}$  for a sample PbTe (a) and composite sample PbTe-CdTe (1 mas. % CdTe) (b) (the size of the photo is  $460 \times 460 \text{ mkm}^2$ ).

Surface structure of pressed and annealed samples of PbTe-CdTe at 500°C, it turned out to be more porous than in the case of homeless PbTe, but less porous than those investigated in [7] composites. The hardness is HV = 312 MPa, which, unlike those studied in [7] composites, which does not differ significantly from the homogeneous PbTe – HV = 297 MPa (pressure of pressing 1,5 GPa, annealing temperature 500°C).

Based on the Hall effect study, it was found that when added CdTe (1 mas. % CdTe) the temperature dependence of the carrier concentration is decreasing (Fig. 2), however, the change in the value of nH in the measured temperature range is not significant and does not exceed the measurement error.

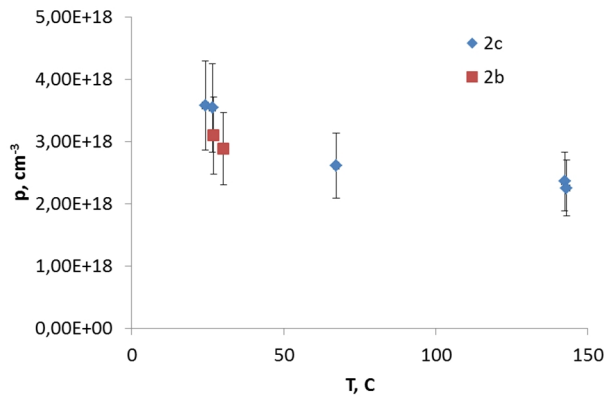


Fig. 2. Temperature dependences of carrier concentration in composite materials PbTe-CdTe.

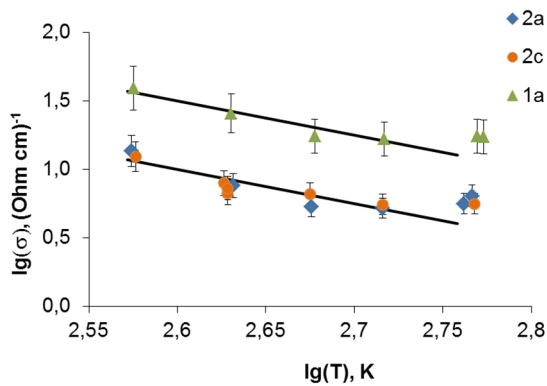


Fig. 3. Dependence of the logarithm of the specific conductivity from the logarithm of the temperature for the annealed samples of PbTe and the composite samples PbTe-CdTe (1 mas. % CdTe). Points - experiment, curves - calculation according to the equation  $\lg(\sigma) = A - 2.5 \lg(T)$ .

It seems logical to reduce the electrical conductivity of the samples and the invariability of the thermo-EMF coefficient when adding CdTe: the additional component reduces the total area of the conducting channels, it practically does not pass the current, and the kinetic parameters of the carriers passing between the cores of the base material have no effect on CdTe. In logarithmic coordinates, the dependence  $\sigma(T)$  is satisfactorily approximated by a straight line, according to the equation  $\lg(\sigma) = A - 2.5 \lg(T)$ . The coefficient 2.5 clearly indicates the dominance of the mechanism of scattering of carriers on acoustic phonons. The deviation

from the linear of dependence for the points, which were obtained at the maximum temperature, most likely, indicates the beginning of the region of its own conductivity. It is important to note that the presence of an impurity does not change the dominant scattering mechanism. In particular, there is no appreciable effect of grain boundaries in the investigated materials.

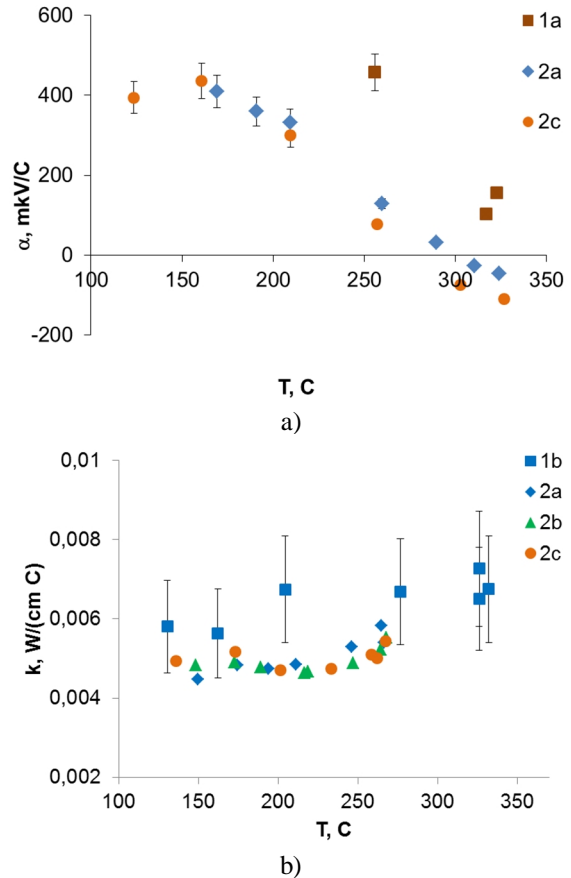


Fig. 4. Temperature dependences of coefficients of thermo-EMF (a) and thermal conductivity (b) for composite specimens PbTe-CdTe with the contents of the microdisperse component CdTe 1 mas. %.

In contrast to the nanocomposites PbTe- ZnO (TiO<sub>2</sub>), studied in [7], for samples PbTe-CdTe, a certain decrease of the coefficient of thermal conductivity is recorded (Fig. 4). That is, on the one hand, the electrical conductivity of the samples and their thermal conductivity decrease as a result of the addition of the microdisperse CdTe, and on the other - scattering in the composite materials is determined only by the interaction of current carriers with acoustic phonons. In view of the above, we can assume that responsibility for reducing of the quantities  $\sigma$  is not additional grain of boundaries, since the slope of the curves  $\sigma(T)$  in logarithmic coordinates for homogeneous and composite samples does not change, but a decrease in the effective cross section of the sample, which is carried out by the current transfer. In the case of phonons, it is most likely that the additional of boundaries are the main factor in reducing the intensity of their dissipation. Comparing the obtained data with the results, which are presented [7], it can also be argued that it is equally important that the thermal conductivity of the additional component is no less

important. It is the fact that the thermal conductivity ZnO or TiO<sub>2</sub> is much higher than the thermal conductivity of the base material; in [7], it was not achieved to reduce the value of k.

Microdispersion component CdTe is the promising material for creating composites PbTe-CdTe with a lower coefficient of thermal conductivity.

## Conclusions

Creation of composite materials, which are based on the mechanical blends of base thermoelectric material PbTe and micro or nano-dispersed additives of other materials is the promising direction of optimization of the thermoelectric properties. In this case, the thermal conductivity of the material is an additional component, which is no less important factor than the total area of interspecies grain of boundaries, which is created by the addition of a nanodisperse component.

*Matkivsky O.M.* – researcher;

*Prokopiv V.V.* – PhD of physical and mathematical sciences, Professor, head of Department of physics and chemistry of solids;

*Horichok I.V.* – PhD of chemical sciences, senior scientific researcher;

*Pylyponiuk M.A.* - postgraduate

*Shemerliuk Y.V.* - student

*Mateik G.D.* – PhD of physical and mathematical sciences, docent;

*Yurchyshyn L.D.* – PhD of chemical sciences, editor of the journal;

*Nahornyak M.Yo.* - master's degree.

- [1] L.I. Anatyshchuk, Thermoelectricity.V.1. Physics of Thermoelectricity (Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, Kyiv, 1998).
- [2] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis, Energy Environ. Sci. 7, 251 (2014).
- [3] A.B. Дмитриев, И.П. Звягин, УФН 180(8), 821 (2010).
- [4] S. Hwang, S. Kim, K. Ahn, J. W. Roh, D.-J. Yang, S.-M. Lee, K.-H. Lee, Journal of Electronic Materials, DOI: 10.1007/s11664-012-2280-6.
- [5] M. Scheele, N. Oeschler, I. Veremchuk, Sv.-Ol.Peters, A. Littig, A. Kornowski, Ch. Klinke, H. Weller, ACS Nano 5(11), 8541 (2011).
- [6] O. Falkenbachr, A. Sc., D. Hartung, T. Dankworf, G. Koch, L. Kienlea, P. J. Klar, E. Muellerr and S. Schlechtr, The 2014 International Conference on Thermoelectrics, July 6-10, 2014ю. (Nashville, Tennessee, USA).
- [7] I.V. Horichok, M.O. Galushchak, O.M. Matkivskyj, I.P. Yaremij, R.Ya. Yavorskyj, V.S. Blahodyr, O.I. Varunkiv, T.O. Parashchuk, JNEP. 9(5), 05022 (2017).
- [8] I.B. Горічок, I.M. Ліщинський, С.І. Мудрий, О.С. Оберемок, Т.О. Семко, I.M. Хацевич, O.M. Матківський, Г.Д. Матеїк, Р.О. Дзумедзей, SEMST 14(3), 53 (2017).

O.M. Матківський<sup>1</sup>, В.В. Прокопів<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, М.А. Пилипонюк<sup>1</sup>,  
Ю.В. Шемерлюк<sup>1</sup>, Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>, Л.Д. Юрчишин<sup>1</sup>, М.Й. Нагорняк<sup>1</sup>

## Композитні термоелектричні матеріали на основі телуридів свинцю та кадмію

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: HorichokIhor@gmail.com

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей зразків отриманих шляхом пресування механічних сумішей мікродисперсних порошоків РbТе та CdTe. Встановлено, що використання кадмій телуриду як додаткового компоненту до плюмбум телуриду сприяє зменшенню коефіцієнта теплопровідності матеріалів досліджуваної системи, які можуть бути перспективними для створення на їх основі термоелектричних перетворювачів.

**Ключові слова:** термоелектрика, телурид свинцю, композитні матеріали.



О.Б. Костюк<sup>1</sup>, М.А. Рувінський<sup>1</sup>, Є.В. Івакін<sup>2</sup>, М.Ю. Перегінчук<sup>1</sup>

## Квантові ефекти небалістичного транспорту в плівках на основі сполук PbSnAgTe

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

<sup>2</sup>Інститут фізики імені Б.І. Степанова НАН Білорусі, пр. Незалежності, 68, Мінськ, 220072, Білорусь

На основі теорії слабкої локалізації з врахуванням механізму спин-орбітального розсіювання розглянуто закономірності зміни магнетопровідності плівок PbSnAgTe. Досліджено залежності магнетоопору плівок PbSnAgTe від складу в перпендикулярному до поверхні плівки магнітному полі.

Показано, що для полікристалічних плівок на підкладках зі слюди-мусковіт час спин-орбітальної взаємодії залежить від складу та може змінювати знак магнетоопору.

**Ключові слова:** розмірні ефекти, тонкі плівки, п्लомбум телурид, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 15.10.2017; прийнята до друку 15.12.2017.

### Вступ

Пломбум телурид вже досить добре відомий матеріал для джерел та детекторів інфрачервоного випромінювання оптичного спектру [1,2]. Напівпровідникові матеріали, такі як PbTe, також підходять для дослідження балістичних ефектів. Завдяки достатньо високій діелектричній проникності  $\epsilon=1350$  при 4,2 К в PbTe та малій ефективній масі  $m^*=0.024m_0$ , що спричиняє ефективне екранування від іонізованих домішок і дефектів. Результатом цього є дуже висока рухливість об'ємних зразків, яка може перевищувати  $10^2 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при низьких температурах [2]. Завдяки цим властивостям PbTe може бути використаний у новій галузі – спінтроніці. Одним з можливих застосувань PbTe є використання його в якості спінового фільтра [3], завдяки високому значенню фактора Ланде.

Від'ємний магнетопір, що часто спостерігається в напівпровідниках пояснюється в рамках теорії слабкої локалізації та спин-орбітальної взаємодії [4]. Ці ефекти є суто квантовими ефектами в результаті інтерференції електрона з самим собою та взаємодії електрона зі своїм спіном в магнітному полі. В даному випадку використовуються квантові поправки до магнетопровідності.

Для плівок чистого PbTe від'ємні значення магнетоопору спостерігалися в роботі [5]. Проте, переважна більшість досліджень показує, що явище магнетоопору для PbTe описується класичними

закономірностями. У роботі [6] досліджено поведінку магнетоопору від температури для одновимірного матеріалу у вигляді нанодротів. Але навіть для 1d структури не спостерігається прояву ефекту небалістичного транспорту. Введення домішок, тобто модифікація електронної підсистеми, та отримання полікристалічних плівок може вплинути на процеси переносу заряду. У роботі [7] представлено магнето транспортні вимірювання для плівок р-типу провідності  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  для різного складу в залежності від температури. Виявляється внесення парамагнітної домішки впливає на взаємодію носіїв струму та призводить до виникнення слабкої локалізації, сильної спин-орбітальної взаємодії за рахунок ефекту Зеємана.

В даній роботі отримано експериментальні залежності магнетоопору плівок PbSnAgTe від складу в перпендикулярному до поверхні плівки магнітному полі. Проаналізовано їх пояснення на основі теорії квантових поправок до провідності, пов'язаних з слабкою локалізацією та спин-орбітальною взаємодією. Варто зазначити, що легування станутом в досліджуваних складах суттєво змінює електричні властивості, а також тип провідності. Досліджувані склади мають різний тип провідності:  $\text{Pb}_{14}\text{Sn}_4\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  і  $\text{Pb}_{16}\text{Sn}_2\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  – р-тип,  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  – n-тип. Це підтверджують холівські вимірювання рухливості носіїв заряду  $\mu$  (табл. 1).

## I. Методика експерименту

Досліджувані плівки отримували осадженням пари синтезованого матеріалу  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  та  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника складала  $T_v=870$  К, а температура підкладок  $T_p=470$  К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (1-3) хв та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 з використанням методів цифрової обробки зображень.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося при температурах від 77 К до 300 К у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 0 – 1,4 Тл. Вимірювання температури проводили за допомогою платинових терморезисторів. Похибка вимірювань становить не більше 3%.

Теоретичний розрахунок для опису характеру залежності магнетоопору в перпендикулярному магнітному полі проводився з використанням засобів математичного пакета Maple 18.

## II. Елементи теорії

Рух електрона в розупорядкованій електронній системі не балістичний, а дифузний, коли електрон багато раз стикається з домішками і іншими дефектами кристалічної ґратки. Такий квантовий ефект як слабка локалізація для системи невзаємодіючих електронів обумовлений хвиловими властивостями цих квантових частинок. І при розсіянні електронів виникає інтерференція електронних хвиль. Одним з проявів ефекту є поява від'ємного магнетоопору, тобто провідність системи зростає зі зростанням індукції магнітного поля. Тому використовують квантові поправки до провідності, пов'язані з вище зазначеним ефектом. Поправка до провідності обумовлена слабкою локалізацією визначається рівнянням [4]:

$$ds = -\frac{2e^2 D}{p\hbar} t C(r, r', w), \quad (1)$$

де  $C(r, r', w)$  – куперон, що визначає амплітуду розсіяння на домішці,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $e$  – заряд електрона,  $k_B$  – стала Больцмана,  $\mu$  – рухливість носіїв заряду,  $\tau$  – час пружного розсіяння. Функція  $C(r, r', w)$  задовольняє рівнянню [4]:

$$\left[ -i\omega + \frac{D}{\hbar^2} \left( -i\nabla - \frac{2e}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 + t_j^{-1} \right] C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', w) = \frac{d(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{t}, \quad (2)$$

де  $\omega$  – частота зовнішнього поля,  $\mathbf{A}$  – вектор-потенціал магнітного поля.

Для плівок довільної товщини в перпендикулярному до поверхні магнітному полі граничні умови визначаються як

$$\left( \Delta_z - \frac{2ie}{\hbar} A_z \right) \Big|_{z=0} C = 0, \\ \left( \Delta_z - \frac{2ie}{\hbar} A_z \right) \Big|_{z=d} C = 0.$$

Розв'язком диференціального рівняння (1) в рамках дифузійного наближення при  $\omega = 0$  буде [8] вираз:

$$C(r, r') = \hbar \sum_n \frac{y_n(\mathbf{r}) y_n^*(\mathbf{r}')}{4eBD \left( n + \frac{1}{2} \right) + \hbar t_j^{-1} + \hbar D \left( \frac{pm}{d} \right)^2}, \quad (3)$$

$\psi_n(\mathbf{r})$  – нормовані хвильові функції частинки зі зарядом  $2e$  в магнітному полі,  $n, m$  – квантові числа,  $B$  – індукція магнітного поля,  $d$  – товщина плівки,  $\tau_\phi$  – час релаксації фази хвильової функції.

Підставляючи (3) в (1) для магнетопровідності  $\Delta\sigma = \delta\sigma(B) - \delta\sigma(0)$  та врахувавши, що  $d \rightarrow \infty$  отримаємо:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{e^2}{2p^2\hbar} f_2 \left( \frac{4eDB}{\hbar} t_j \right) \quad (4)$$

де  $f_2(x) = \ln x + \Psi \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{2} \right)$ ,  $\Psi(x)$  – дигамма функція, або логарифмічна похідна від  $\Gamma$ -функції.

Спін-орбітальна взаємодія сильно впливає на магнетоопір системи, оскільки вона призводить до релаксації спіна. При цьому може навіть змінюватися знак магнетоопору. Гамільтоніан електронів в зоні провідності для кубічних кристалів має вигляд [4]

$$H = \frac{p^2}{2m^*} + \boldsymbol{\sigma} \left( d \cdot p_x (p_y^2 - p_z^2) \right). \quad (5)$$

де  $\boldsymbol{\sigma}$  – матриця Паулі,  $p$  – квазіімпульс електрона. В результаті куперон буде наступним:

$$C(r, r') = \frac{3}{2} \hbar \sum_n \frac{1}{4eBD \left( n + \frac{1}{2} \right) + \hbar t_j^{-1} + 2\hbar t_{so}^{-1}} - \\ - \frac{1}{2} \hbar \sum_n \frac{1}{4eBD \left( n + \frac{1}{2} \right) + \hbar t_j^{-1}}, \quad (6)$$

де  $t_{so}$  – час релаксації спіна.

Тоді залежність внеску квантової поправки, зумовленої спін-орбітальною взаємодією, як функції магнітного поля, напрямленого перпендикулярно до площини плівки має вигляд:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{e^2}{2p^2\hbar} \left[ \frac{3}{2} f_2 \left( \frac{4eDB}{\hbar} t_j^* \right) - \frac{1}{2} f_2 \left( \frac{4eDB}{\hbar} t_j \right) \right], \quad (7)$$

де  $t_\phi^*$  – модифікований час з урахуванням спін-орбітальної взаємодії,  $(t_j^*)^{-1} = t_j^{-1} + \frac{4}{3} t_{so}^{-1}$ .

Розмірність системи є важливим параметром при розгляді процесів небалістичного транспорту. Вона визначається співвідношенням між найменшим геометричним розміром плівки та довжиною дифузії за час релаксації фази хвильової функції  $L_j = \sqrt{t_j D}$ . Якщо  $L_\phi \gg d$ , то електронна система вважається двовимірною (2D), а при  $L_\phi \ll d$  – тривимірною (3D) в теорії слабкої локалізації. Для того, щоб проаналізувати поведінку магнетоопору для

досліджуваних плівок, потрібно врахувати те, що вони є товстими, тобто квазидвимиірними. Тому в граничному випадку товстої плівки  $d > L_\varphi$  поправку до провідності будемо розраховувати з врахуванням розмірів плівки, подібно як в [8]:

$$\Delta S_{Q2D}(B) = \frac{e^2}{2p^2\hbar} \cdot \frac{d}{l_B} \cdot \left[ \frac{3}{2} f_2\left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j^*\right) - \frac{1}{2} f_2\left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j\right) \right], \quad (8)$$

де  $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$  – магнітна довжина. Вона є часто тим параметром, який характеризує поведінку і розмірність електронної системи по відношенню до теорії слабкої локалізації при  $l_B \ll L_\varphi$ . Тобто, змінюючи магнітне поле, можна змінити розмірність системи.

При слабкій спіно-орбітальній взаємодії ( $t_{so} \gg t_j$ ) з формули (7) магнетопровідність буде додатною, відповідно квантові поправки визначають від’ємний магнетопір. Це є одним з проявів слабкої локалізації. При сильній спіно-орбітальній взаємодії ( $t_{so} \ll t_j$ ) виникає аномальний додатний магнетопір з логарифмічним насиченням в сильних полях. Випадок аномального додатного магнетопору в теорії слабкої локалізації називається антилокалізацією. Це явище спостерігається при існуванні в системі спіно-орбітальної взаємодії, коли спін електрона може перевертатися (змінювати свій напрям) при пружному розсіюванні електрона на домішці або на поверхні. Тоді в формулі (7) визначальним буде другий доданок і вона переходить в наступну

$$\Delta S(B) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{2p^2\hbar} f_2\left(\frac{4eDB}{\hbar} t_j\right), \quad (9)$$

Якщо час спіно-орбітальної взаємодії порівняний з часом релаксації фази хвильової функції електрона  $t_{so} \leq t_j$  крива магнетопору в додатній області проходить через максимум і потім стає від’ємною. Отже, вигляд кривих магнетопольових залежностей провідності або опору дозволяє якісно оцінити співвідношення між  $\tau_\varphi$  та  $\tau_{so}$  та отримати відомості про наявність спіно-орбітальної взаємодії.

### III. Результати та обговорення

На рис. 1 наведені експериментальні залежності відносної зміни питомого опору  $((\rho(B)-\rho(0))/\rho(0))$  від індукції магнітного поля, напрямленого перпендикулярно до площини зразка, для плівок на основі сполук PbSnAgTe (LATT) при температурі  $T=77$  К. По вигляді кривих з рис. 1. можна сказати, що класична залежність магнетопору  $\sim \mu B^2$  виконується тільки для плівки чистого PbTe. Для сполук LATT спостерігається аномальна залежність магнетопору. Для плівки  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  магнетопір від’ємний, для плівки  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  – має максимум в додатній області, а для  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  – додатний з логарифмічною залежністю від магнітного поля. Отже, для опису електронної системи будемо використовувати ефекти локалізації та антилокалізації. Крім того, величина магнетопору плівок на основі сполук PbSnAgTe більша, ніж для

чистого PbTe. Отже плівки PbSnAgTe мають більшу чутливість до зміни магнітного поля і можуть бути використані в якості датчиків магнітного поля.

Слід зазначити, що плівки пльомбум телуриду проявляють також квантово-розмірні ефекти [9], що призводить до осциляції електричних параметрів плівок від товщини. Такі осциляції проявляються при товщині  $d < 300$  нм. В досліджуваному інтервалі товщин ці ефекти можна не брати до уваги. Крім слабкої локалізації та спіно-орбітальної взаємодії вклад інших поправок, пов’язаних з ефектами міжелектронної взаємодії, не враховувався. Оскільки такий вклад є незначним при досліджуваних температурах.

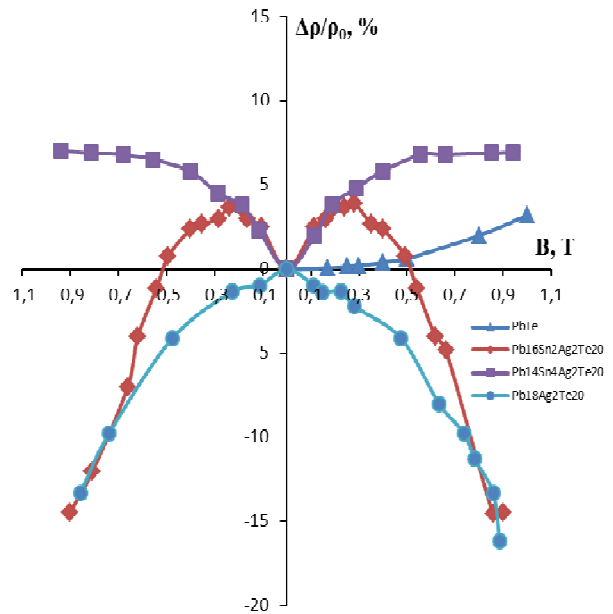


Рис. 1. Експериментальні залежності магнетопору в перпендикулярному магнітному полі при температурі  $T=77$  К для плівок складу:  $\blacktriangle$  – PbTe,  $\blacksquare$  –  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ,  $\blacklozenge$  –  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ ,  $\bullet$  –  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$  на свіжих сколах (0001) слюда-мусковіт.

Концентрація та рухливість носіїв струму в плівках PbSnAgTe були виміряні за даними з холівських вимірювань та наведені в таблиці 2. За цими даними були розраховано значення добутку  $k_F l$ , де  $k_F$  – квазіхвильовий вектор Фермі  $k_F = (3\pi n)^{1/3}$ ,  $l$  – довжина вільного пробігу носіїв струму,  $n$  – концентрація носіїв струму. Для можливості застосування до електронного газу теорії слабкої локалізації потрібно перевірити умову Іоффе-Регеля  $k_F l \gg 1$ . Як видно з таблиці 1 для всіх досліджуваних зразків виконується ця умова, що дозволяє застосовувати теорію небалістичного транспорту для плівок PbSnAgTe.

Результати апроксимації експериментальних залежностей наведені в таблиці 2 та на рис. 2. Коефіцієнт дифузії  $D$  розраховували за формулою

$$D = \frac{mk_B T}{e} [10].$$

Таблиця 1

Електричні властивості для плівок PbSnAgTe на слюді при температурі T = 77К

Склад	Концентрація носіїв струму n,p, см <sup>-3</sup>	Рухливість μ, см <sup>2</sup> /Вс	Довжина дифузії Lφ, нм	k <sub>f</sub>
Pb <sub>18</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	6,25·10 <sup>-16</sup>	-88,5	12,3	12,2
Pb <sub>16</sub> Sn <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	5,9·10 <sup>-17</sup>	126,4	98,1	1135,2
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	2,3·10 <sup>-18</sup>	223,4	266,1	7428,6

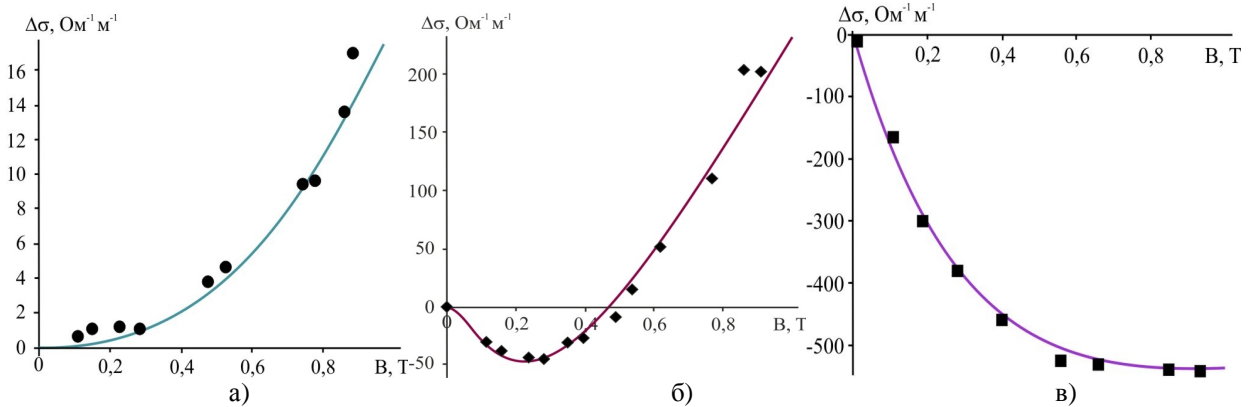


Рис. 2. Залежності питомої магнетоопровідності в перпендикулярному магнітному полі при температурі T=77 К для плівок складу: (а), ● – Pb<sub>18</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>, (б), ◆ – Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>, (в), ■ – Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт. Точки – експеримент, лінії – розрахунок згідно з (8).

Для плівки складу Pb<sub>18</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> при температурі 77 К магнетоопровідність буде додатною, а магнетоопір відповідно – від’ємний. (рис. 1, рис. 2, а). Співвідношення між характерними часами наступне –  $t_{so} \gg t_j$ . Транспорт носіїв заряду визначається в основному ефектом слабкої локалізації, а вплив спин-орбітального розсіювання набагато менший.

Таблиця 2

Характерні часи: час релаксації фази хвильової функції  $\tau_\phi$  та час релаксації спіна  $\tau_{so}$ , пов’язаний зі спин-орбітальною взаємодією для плівок PbSnAgTe

Склад	Товщина плівки d, нм	$\tau_\phi$ , с	$\tau_{so}$ , с
T=77K			
Pb <sub>18</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	540	2,1·10 <sup>-12</sup>	8,86·10 <sup>-11</sup>
Pb <sub>16</sub> Sn <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	810	9,5·10 <sup>-11</sup>	3,85·10 <sup>-11</sup>
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	540	3,9·10 <sup>-10</sup>	1,35·10 <sup>-11</sup>

Для плівки складу Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> магнетоопровідність має максимум у від’ємній області і потім зі збільшенням магнітного поля досягає високих додатніх значень порівняно з Pb<sub>18</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>. (рис. 2,б). Час спин-орбітальної взаємодії для даного складу одного порядку з часом релаксації фази, але  $t_{so} \leq t_j$ . Для плівки Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> магнетоопровідність має високі від’ємні значення з логарифмічним насиченням при магнітному полі B > 0,6 Тл (рис. 2,в). Тобто для даного зразка

спостерігається явище антилокалізації з сильною спин-орбітальною взаємодією. Час спин-орбітального розсіювання на порядок менше часу фазової релаксації.

Як видно з таблиці 2 зі зростанням вмісту стануму спадає час, пов’язаний з спин-орбітальною взаємодією  $\tau_{so}$ . Це свідчить про те, що величина спин-орбітальної взаємодії зростає пропорційно  $\tau_{so}^{-1}$ . Оскільки товщина плівок одного порядку, то в досліджуваних системах зростає кількість зіткнень електрона з домішками. Аналогічні результати отримано авторами [11] на основі дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу в легуваному кремнії. З ростом концентрації легуючої домішки збільшується спин-орбітальна взаємодія при розсіюванні на домішці. Спин-орбітальна взаємодія зростає також з ростом атомного номера домішки. Час релаксації фази хвильової функції  $\tau_\phi$  навпаки зростає на порядки зі збільшенням вмісту легуючої домішки. Введення Ag призводить до появи ефектів слабкої локалізації, а додаткове легування Sn збільшує розупорядкування в системі, що дозволяє спостерігати квантово-механічні інтерференційні ефекти. Теорія про розсіювання електрона за рахунок домішок у надпровіднику була розвинута Абрикосовим та Горьковим [12], де показано, що обертання спіна при розсіюванні на домішці може відбуватися за рахунок спин-орбітальної взаємодії.

*Publications are based on the research provided by the grant support of the State Fund For Fundamental Research (project N F73/38-*

## Висновки

1. Проведено вимірювання магнетоопору для плівок на основі сполук PbSnAgTe від складу та температури.
2. Закономірності зміни магнетопровідності пояснено в рамках теорії слабкої локалізації з врахуванням механізму спіно-орбітального розсіювання.
3. Показано, що вигляд кривих магнетопольових залежностей провідності або опору дозволяє визначити особливості транспорту носіїв в магнітному полі та отримати відомості про наявність

спіно-орбітальної взаємодії.

4. Спостережувані квантові інтерференційні ефекти в плівках PbSnAgTe може бути пояснені спіно-орбітальною взаємодією при розсіюванні на домішках.

*Костюк О.Б.* – аспірант;

*Рувінський М.А.* – професор, доктор фізико-математичних наук;

*Івакін Є.В.* – професор, доктор фізико-математичних наук;

*Перегінчук М.Ю.* – студент.

- [1] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. Gonzalez-Arias, E. Hernandez, J. Ruiz-Garsia, *Thin Solid Films*, 389, 301 (2001).
- [2] D. Khokhlov, *Lead Chalcogenides Physics and Applications* (Taylor & Francis: London: 2003).
- [3] G. Grabecki, *J. Appl. Phys.* 101, 081722 (2007).
- [4] B.L. Altshuler, A.B. Aronov, A.I. Larkin and D.E. Khmel'nitskii, *JETP* 81, 768 (1981);
- [5] А.И. Ларкин *Собрание трудов Т.2(МЦНМО: Москва: 2011).*
- [6] I.P. Krylov, Ya.B. Poyarkov, *JETP Lett.* V. 40, No 1, 721 (1984).
- [7] Dedi, C.-H. Chien, T.-C. Hsiung, Y.-C. Chen, Y.-C. Huang, P.-C. Lee, C.-H. Lee, Y.-Y. Chen, *AIP Advances* 4, 057111 (2014).
- [8] L. Peres Marcelos, V.A. Chitta, Nei F. Oliveira, D.K. Maude, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, and E. Abramof, *Physical Review B*, 79, 085309 (2009).
- [9] O.V. Reukova, V.G. Kytin, V.A. Kulbachinskii, L.I. Burova, A.R. Kaul, *JETP Lett.* 101, No. 3, 207 (2015).
- [10] M.A. Ruvinskii, O.B. Kostyuk, B.S. Dzundza, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 8, No. 2, 02051-1 (2016).
- [11] В.А. Батенков *Электрохимия полупроводников* (Барнаул: Алт. ун-т:2002).
- [12] А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, А.В. Сухоруков, С.А. Попков, *Вестник ННГУ*, 5, 330 (2010).
- [13] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, *ЖЭТФ* 42, 1088 (1962).
- [14] Ю.Ф. Комник, И.Б. Беркутов, В.В. Андриевский, *Физика низких температур*, 31, No 3/4, 429 (2005).
- [15] Ю.Ф. Комник, В.В. Андриевский, И.Б. Беркутов, *Физика низких температур*, 33, No 1, 105 (2007).

О.Б. Костюк<sup>1</sup>, М.А. Рувінський<sup>1</sup>, Є.В. Івакін<sup>2</sup>, М.Ю. Перегінчук<sup>1</sup>

## Quantum Effects of Non-Ballistic Transport in Films Based on Compound PbSnAgTe

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Based on the theory of weak localization, taking into account the mechanism of spin-orbit scattering, the patterns of change in the magnetic conductivity of films PbSnAgTe are considered. The dependences of the magnetoresistance of PbSnAgTe films in magnetic field perpendicular to the surface of the film are studied.

It is shown that for polycrystalline films on mica-muscovite substrates, the time of spin-orbital interaction depends on the composition and may change the sign of the magnetoresistance.

**Keywords:** quantum effects, weak localization, thin films, lead telluride, kinetic phenomena.

Л.С. Дзюбенко, С.М. Махно, О.О. Сап'яненко, П.П. Горбик

## Вплив високодисперсного титанату барію на структуру та електрофізичні властивості плівок на основі полівініліденфториду

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ-164, e-mail: ryash@i.ua*

З метою створення ефективних електретних матеріалів одержано композитні плівки на основі полівініліденфториду (ПВФ) із сегнетоелектриком титанатом барію ( $\text{BaTiO}_3$ ) в інтервалі концентрацій 0,5 - 5,0 об. %. Встановлено, що присутність  $\text{BaTiO}_3$  за низького вмісту (0,5 об. %) призводить до зростання ступеню кристалічності і практично не впливає на нього за вмісту 1,0 - 5,0 об. %. За низьких концентрацій (0,5 - 1,0 об. %) звужується температурний інтервал плавлення ПВФ, що вказує на формування більш однорідних за розмірами кристалітів. За високого вмісту (5,0 об. %)  $\text{BaTiO}_3$  спостерігається зростання температури кристалізації на  $5^\circ\text{C}$  та розширення температурного інтервалу цього процесу, що вказує на формування крупніших, але менш однорідних за розмірами кристалітів. Визначено, що поверхневий заряд в композитних плівках ПВФ- $\text{BaTiO}_3$  найбільш стабільний за вмісту  $\text{BaTiO}_3$  4,0 об. % і досягає значення  $10^{-6}$  Кулон/ $\text{м}^2$  при обробці за напруженості електричного поля коронного розряду зарядки плівок 500 кВ/м. Нелінійна залежність діелектричної проникності як на низьких, так і на надвисоких частотах може бути пов'язана із впливом високодисперсної добавки на формування кристалічної структури, а також на будову приповерхневих шарів полімеру.

**Ключові слова:** полівініліденфторид, титанат барію, ступінь кристалічності, електрет, діелектрична проникність, поверхневий заряд

*Стаття постуила до редакції 15.09.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

### Вступ

Останнім часом суттєво зростає обсяг застосування полімерних електретів – діелектриків, які створюють в навколишньому просторі сильне електричне поле. Застосовуються вони в багатьох сферах життя: від побуту до техніки спеціального призначення, таких як електроакустичні прилади (електретні мікрофони, сурдотелефони), електромеханічні перетворювачі (електретні звукознімачі, сенсорні перемикачі, ударні датчики), електретні повітряні фільтри і інше. Актуальним є підвищення електретних властивостей плівкових полімерних матеріалів. Відомо кілька способів впливу на електрофізичні, в тому числі і електретні, властивості полімерів. Це введення в полімер дисперсних наповнювачів [1, 2], модифікування поверхні полімеру різними методами [3], змішування різних полімерів [4]. Модифікування полімерів шляхом введення наповнювачів різної природи,

пластифікаторів, інших цільових добавок дає змогу відносно легко керувати властивостями композитів, в тому числі надавати їм сегнето- чи п'єзоелектричних властивостей [5]. Метою роботи є встановлення особливостей формування та утримання поверхневого заряду композитних плівок на основі полівініліденфториду залежно від вмісту високодисперсної добавки барію титанату.

### I. Експериментальна частина

Як полімер для одержання електретних композиційних плівок вибрали полівініліденфторид-2М(Е) виробництва Кірово-Чепецького хімічного комбінату, Росія. Як добавку використовували порошкоподібний титанат барію фірми Fluka (вміст  $\text{BaTiO}_3$  98,0 %) з розмірами частинок 3 мкм.

Полімерні композиції на основі ПВФ-2М(Е) з титанатом барію  $\text{BaTiO}_3$  готували суміщенням

Таблиця 1

Температурні характеристики плавлення та ступінь кристалічності для композитних плівок полівініліденфторид – титанат барію

Вміст BaTiO <sub>3</sub> в композиції, об. %	Плавлення, T °C				
	T <sub>1</sub>	T <sub>пл</sub>	T <sub>2</sub>	ΔT <sub>пл</sub>	СК, %
0	126	158	182	56	17,9
0,5	128	162	182	54	19,3
1,0	126	161	180	54	17,8
2,0	125	161	183	58	17,4
3,0	128	160	187	60	17,6
4,0	127	160	186	59	17,6
5,0	128	160	187	59	17,6

Таблиця 2

Температурні характеристики кристалізації та ступінь кристалічності для композитних плівок полівініліденфторид – титанат барію

Вміст BaTiO <sub>3</sub> в композиції, об. %	Кристалізація, T °C				
	T <sub>3</sub>	T <sub>кр</sub>	T <sub>4</sub>	ΔT <sub>кр</sub>	СК, %
0	127	122	111	16	22,8
0,5	128	124	113	15	23,3
1,0	128	124	113	15	23,1
2,0	129	124	112	17	22,2
3,0	129	125	112	14	22,8
4,0	130	125	113	17	20,5
5,0	133	127	114	19	21,1

порошків полімеру та дисперсної добавки через суспензію в етиловому спирті за перетирання в фарфоровій ступці впродовж 30 хв. Вміст BaTiO<sub>3</sub> складав 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 та 5,0 об. %. Суміші висушували на повітрі за кімнатної температури 23 °C впродовж 12 год, після чого досушували в сушильній шафі за температури 80 °C впродовж 5 год. Зразки пресували за температури 200 °C та тиску 30 МПа протягом 5 хв з наступним охолодженням на повітрі зі швидкістю 9 град/хв. Товщина зразків складала біля 200 мкм.

Криві ДТА, ТГ та ДТГ реєстрували на дериватографі Q-1500 D фірми MOM, Будапешт. Використовували платинові тиглі, як еталон використовували Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Плівки подрібнювали, досліджувана проба складала біля 200 мг. Термограми процесу плавлення реєстрували за швидкості нагрівання 5 град/хв в інтервалі температур від кімнатної до 200 °C, а потім записували криві кристалізації за швидкості охолодження 1,5 град/хв. З термограм визначали температури початку плавлення (T<sub>1</sub>), плавлення (T<sub>пл</sub>), температурний інтервал плавлення (ΔT<sub>пл</sub>), а також температури початку кристалізації (T<sub>3</sub>), кристалізації (T<sub>кр</sub>), температурний інтервал кристалізації (ΔT<sub>кр</sub>). Похибка визначення температур плавлення та кристалізації складала 2 °C. За відомою методикою [5] визначали ентальпію плавлення. Для її розрахунку проводили калібрування площі піків за *n*-амінобензойною кислотою, ентальпія плавлення

якої складає 36,3 кал/г.

Ступінь кристалічності (α, %) розраховували, виходячи з ентальпії плавлення повністю закристалізованого полімеру за рівнянням:

$$\alpha = \Delta H / \Delta H_{кр} \cdot 100,$$

де ΔH<sub>кр</sub> – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру, яка складає для ПВФ 25 кал/г [6]; ΔH – теплота плавлення даного зразка.

Дослідження дійсної (ε') та уявної (ε'') складової комплексної діелектричної проникності композитів проводили в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8 - 12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом [7], а на низьких частотах, 0,1, 1 і 10 кГц, [8] – двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14. Похибка визначення ε' не перевищувала 5 %.

Поверхневу густину зарядів σ визначали безконтактним індукційним методом (коливання електрета в ємнісному зазорі) [9]. Установка складалась із двох плоских статичних конденсаторів із нерухомими обкладинками. В зазор одного конденсатора поміщували електрет з відомим σ, а в інший – зразок для визначення. Обидва зразки фіксували на рамках, які прикріплені до механічного вібратора, що здійснював гармонічні коливання зразків у напрямку до нормалі обкладинок конденсаторів. Поверхневий заряд зразків визначали шляхом порівняння амплітуд напруги на зразку та

відомому каліброваному електреті. За допомогою цього методу визначено поверхневий заряд плівок ПВФ та композитів з ВаТіО<sub>3</sub> на його основі.

## II. Результати та їх обговорення

В табл. 1 та 2 наведено температурні характеристики процесів плавлення і кристалізації відповідно та ступеню кристалічності залежно від вмісту ВаТіО<sub>3</sub>.

Як видно з табл. 1, присутність ВаТіО<sub>3</sub> за низького вмісту (0,5 об. %) призводить до зростання ступеню кристалічності і практично не впливає на цей показник за вмісту 1,0 - 5,0 об. %. За концентрацій 0,5 - 1,0 об. % звужується температурний інтервал плавлення ПВФ, що вказує на формування більш однорідних за розмірами кристалітів, що пояснюється зародкотвірним впливом поверхні частинок добавки за рівномірного розподілу частинок за низького її вмісту. За підвищеного вмісту добавки (2,0 - 5,0 об. %) спостерігається розширення температурного інтервалу плавлення, що вказує на те, що були сформовані менш однорідні за розмірами кристаліти ПВФ.

За високого вмісту (5,0 об. %) ВаТіО<sub>3</sub> (табл. 2) спостерігається зростання температури кристалізації на 5°C порівняно з вихідним ПВФ та розширення

температурного інтервалу цього процесу, що вказує на формування крупніших, але менш однорідних за розмірами кристалітів. Це може бути пов'язано із зростанням частки макромолекул полімеру, що контактують з поверхнею дисперсної добавки, і мають понижено рухливість, тому кристалізація відбувається за підвищеної порівняно з вихідним полімером температури, а значить, за умов, більш наближених до рівноважних. Взагалі, слід зазначити, що введення твердої високодисперсної добавки ВаТіО<sub>3</sub> несуттєво впливає на ступінь кристалічності ПВФ-2М(Е).

Методом ДТГА досліджено також термостійкість плівок на основі ПВФ-2М(Е) із ВаТіО<sub>3</sub> за швидкості нагрівання 10 град/хв. Ця характеристика є важливою для вибору температурного інтервалу електретування.

Як видно з табл. 3, присутність ВаТіО<sub>3</sub> понижує температурні показники термостійкості полімеру в композиті, проте температура початку інтенсивного розкладу полімеру в композиті (390°C) значно перевищує  $T_{пл}$  полімеру (160°C), а значить електретування можна проводити за температури, вищої за  $T_{Кюрі}$  сегнетоелектрика ВаТіО<sub>3</sub> (120 °C) та  $T_{пл}$  полімеру.

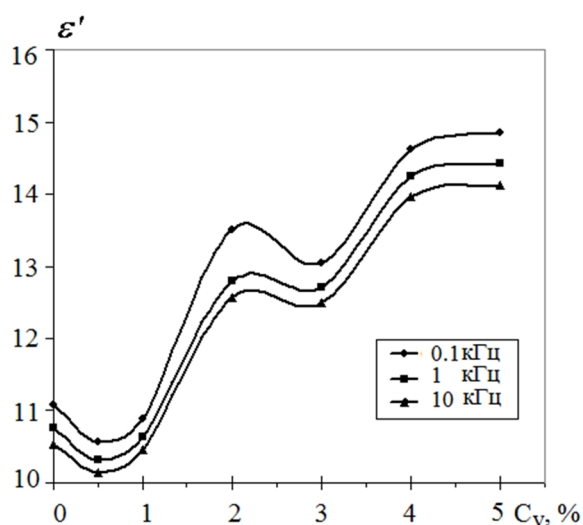
На рис. 1 зображено залежності дійсної складової комплексної діелектричної проникності від об'ємного вмісту ВаТіО<sub>3</sub> для композитних плівок

Таблиця 3

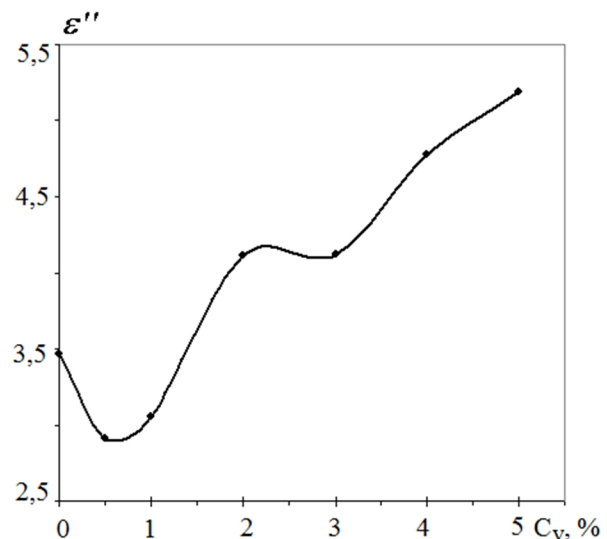
Термостійкість плівок на основі полівініліденфториду

Вміст ВаТіО <sub>3</sub> в композиції, об. %	Температурні характеристики, Т °C			
	$T_{поч}$	$T_1$	$T_2$	$T_{10\%}$
0	400	485	575	460
0,5	390	480	575	450
5,0	390	440	560	440

$T_{поч}$  – температура початку інтенсивного розкладу;  $T_1$  – температура основного ДТГ піку розкладу;  $T_2$  – температура другого ДТГ піку розкладу;  $T_{10\%}$  - температура втрати 10 % маси полімеру.



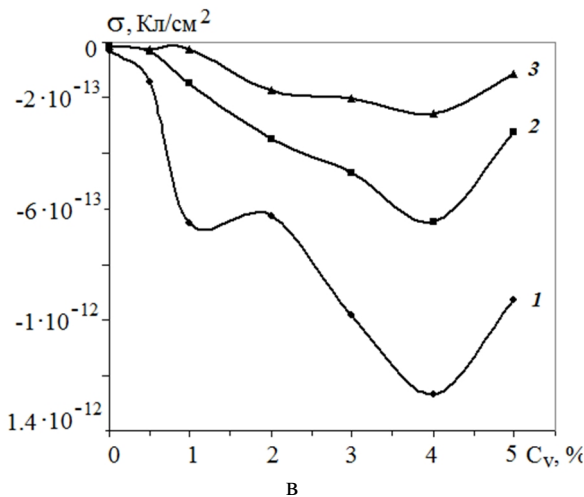
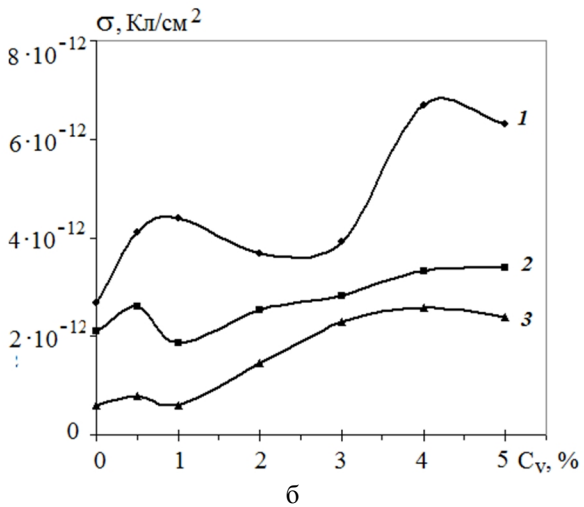
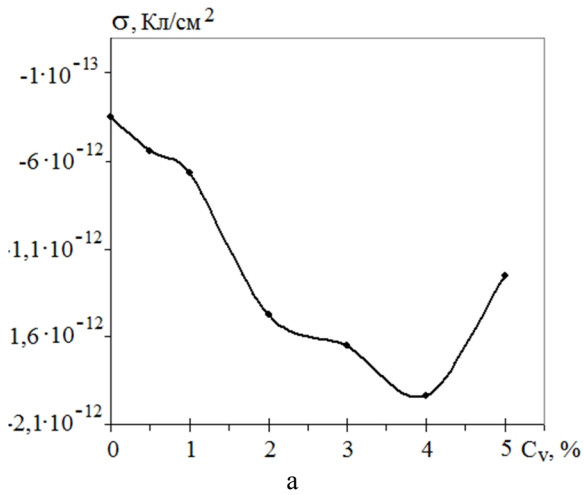
а



б

Рис. 1 Залежність дійсної складової комплексної діелектричної проникності від об'ємного вмісту ВаТіО<sub>3</sub> для плівок ПВФ-ВаТіО<sub>3</sub> на низьких частотах (а) та надвисоких 9 ГГц (б).

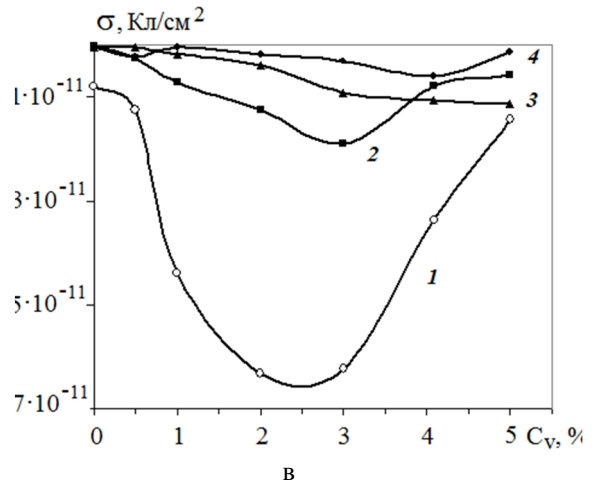
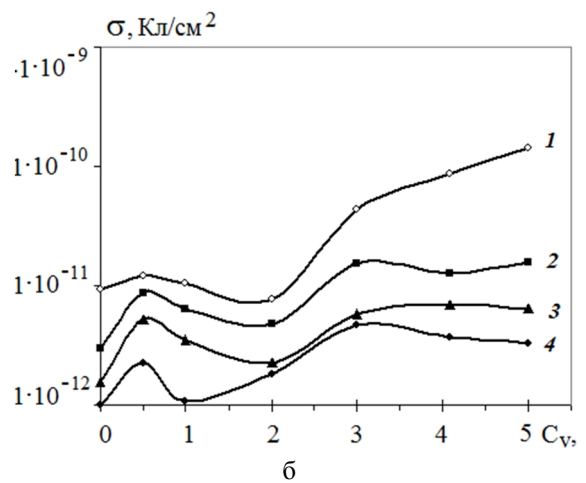
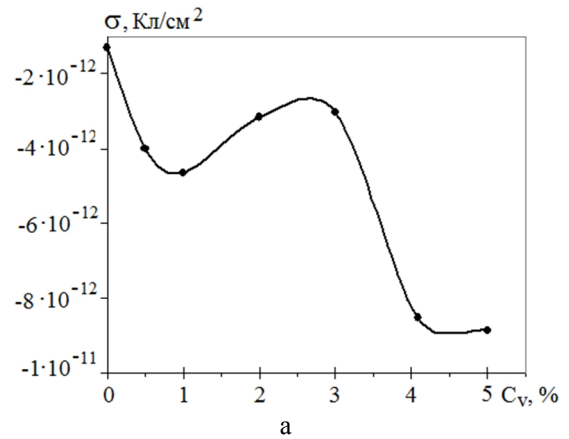




**Рис. 2.** Залежність поверхневого заряду  $\sigma$  плівок ПВФ- $\text{BaTiO}_3$  від вмісту  $\text{BaTiO}_3$  до дії зовнішнього електричного поля (а) та після обробки коронним розрядом 0,5 кВ/см позитивним (б) та негативним потенціалом (в) за температури 22°C через 5 (1), 10 (2) та 15 хв. (3) після зарядки.

ПВФ –  $\text{BaTiO}_3$  на низьких (а) та надвисоких (б) частотах.

Видно, що за низького вмісту твердої добавки в композиті (до 1,0 об. %) спостерігається зменшення  $\epsilon'$ , що можливо, пов'язано, із більш дрібнокристалічною структурою композитних



**Рис. 3** Залежність поверхневого заряду плівок ПВФ –  $\text{BaTiO}_3$  від вмісту  $\text{BaTiO}_3$  до дії зовнішнього електричного поля (а) та після обробки коронним розрядом 5 кВ/см за температури 90°C позитивним (б) та негативним потенціалом (в) через 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 хв. (4) після зарядки.

плівок. Подальше зростання  $\epsilon'$  за підвищення вмісту  $\text{BaTiO}_3$  до 2,0 об. % пов'язано, ймовірно, зі змінами структури на молекулярному рівні в аморфних областях. Лінійна залежність за подальшого зростання вмісту добавки (3,0 - 5,0 об. %) викликана вкладом самої добавки, оскільки  $\text{BaTiO}_3$  має значно вищі значення  $\epsilon'$ .

З наведених даних видно, що самі вихідні зразки

мають поверхневий заряд без попередньої обробки електричним полем (рис. 2, а). Найнижчі значення поверхневого заряду  $\sigma$  має вихідний полімер, а від введення ВаТіО<sub>3</sub>  $\sigma$  зростає, можливо, за рахунок утворених позитивних і негативних зарядів у композитах. Після перебування зразків у електричному полі коронного розряду впродовж 1 хв їх поверхня була заряджена як позитивним (рис. 2, б), так і негативним (рис. 2, в) потенціалами. За кімнатної температури обробки зразків у електричному полі найбільш стійко зберігаються заряди у композиті ПВФ – 3,0 об. % ВаТіО<sub>3</sub> за позитивного потенціалу.

За обробки зразків в електричному полі за температури плівок 90°C тенденція по стійкості заряду після охолодження залишається такою ж (рис. 3 б, в), а рівень значень  $\sigma$  збільшується порівняно з попередніми вимірами більш, ніж на порядок величини. Підвищення температури формування поверхневих зарядів у коронному розряді підвищує стабільність і величину питомого заряду в полімерному композиті завдяки фіксації наведених зарядів після охолодження.

Для досягнення більш стабільних електретних властивостей одержаних композицій, температура попереднього нагрівання повинна бути вищою за температури плавлення полімеру та точки Кюрі сегнетоелектрика, а охолодження повинно проводитись у полі коронного розряду. Така методика дасть змогу одержувати композиції на основі полімерів з дисперсними сегнетоелектричними наповнювачами зі стабільними електретними властивостями.

## Висновки

Одержано композитні плівки на основі

полівініліденфториду із сегнетоелектриком барію титанатом в інтервалі концентрацій 0,5 - 5,0 об. %. Встановлено, що присутність ВаТіО<sub>3</sub> за низького вмісту (0,5 об. %) призводить до зростання ступеню кристалічності і практично не впливає на цей показник за вмісту 1,0 - 3,0 об. %. За низьких концентрацій (0,5 - 1,0 об. %) звужується температурний інтервал плавлення ПВФ, що вказує на формування більш однорідних за розмірами кристалітів. За високого вмісту (5,0 об. %) ВаТіО<sub>3</sub> спостерігається зростання температури кристалізації на 5°C та розширення температурного інтервалу процесу, що вказує на формування крупніших, але менш однорідних за розмірами кристалітів. Виявлено, що поверхневий заряд в композитних плівках ПВФ–ВаТіО<sub>3</sub> найбільш стабільний за вмісту 4,0 об. % ВаТіО<sub>3</sub> і досягає значення 10<sup>-6</sup> Кулон/м<sup>2</sup> за напруженості електричного поля коронного розряду зарядки плівок 500 кВ/м. Нелінійна залежність діелектричної проникності як на низьких, так і на надвисоких частотах може бути пов'язана із впливом високодисперсної добавки на кристалічну структуру, а також на будову приповерхневих шарів полімеру.

*Дзюбенко Л.С.* - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

*Махно С.М.* - кандидат фізико-математичних наук, завідувач лабораторії електрофізики нанооб'єктів;

*Сап'яненко О.О.* - молодший науковий співробітник;

*Горбик П.П.* – професор, доктор фізико-математичних наук, головний науковий співробітник.

- [1] М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.В. Борисова, Р.Я. Дебердеев, Изв. вузов. Химия и хим. технология, 48(5), 89 (2005).
- [2] М.Ф. Галиханов, Материаловедение 12, 47 (2004).
- [3] А.А. Рычков., Ю.А. Гороховатский, Д.А. Рычков, А.Е. Кузнецов, Перспективные материалы 2 (Интерконтакт Наука, Москва, 2006).
- [4] А.А. Алиев, Проблемы энергетики 5, 53 (2003).
- [5] М.Ф. Галиханов, А.А. Козлов, Е.А. Карабаева., Р.Я. Дебердеев, Д.Э. Темнов, Е.И. Бобрицкая, И.В. Кришталь, Изв. вузов. Химия и хим. технология 52(4), 91 (2009).
- [6] В.П. Привалко, Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии (Наукова думка, Київ, 1984).
- [7] Л.М. Ганюк, В.Д. Ігнатков, С.М. Махно, П.М. Сорока, Український фіз. журнал 40(6), 627 (1995).
- [8] Л.П. Павлов, Методы определения параметров полупроводниковых материалов (Высшая школа, Москва, 1987).
- [9] Г.А. Лушейкин, Методы исследования электрических свойств полимеров (Химия, Москва, 1988).

L.S. Dzubenko, S.M. Makhno, O.O. Sapyanenko, P.P. Gorbyk

## The Influence of Finely-Dispersed Barium Titanate on Structural and Electrophysical Properties of Polyvinylidene Films Based On

*O.O.Chuiko Institute for Surface Chemistry, NAS of Ukraine, 17, Generala Naumova Str., 03164, Kyiv, Ukraine, e-mail: ryash@i.ua*

There were composite films based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and barium titanate as segnetoelectric, with purpose of effective electrets creation, in concentration range of 0.5 – 5.0 % vol. prepared. It is established, that BaTiO<sub>3</sub> presence at low content of 0.5% vol. leads to increasing of crystallinity degree, and, practically, not has influence on at addition content of 1.0 – 5.0 % vol. There were PVDF's temperature range of melting becomes narrow one, at low addition concentration of 1.0 – 5.0 % vol., showing on more homogeneous crystallite formation by dimensions. There were increase of crystallization temperature on 5 °C of process given observed, and one's temperature range dilation of, showing on larger and less homogeneous crystallites by dimensions. It is established, that in the composite films of PVDF – BaTiO<sub>3</sub>, surface charge is much stabile at addition content of 4.0 % vol., and reach value of 10<sup>-6</sup> Koulon/m<sup>2</sup> and, at conditions of crown discharging electrical field treatment of intensity at value of 500 kV/m. There is nonlinear permittivity dependence observed, at low as well as ultra-high frequencies, and may be related with influence of finely-dispersed addition on crystal structure forming, and in the same way, on the top polymer layers structure.

**Key words:** poly(vinylidene fluoride) (PVDF), barium titanate, crystallinity degree, the electret, permittivity, surface charge.

R.S. Yavorskyi<sup>1,2</sup>, Z.R. Zapukhlyak<sup>1,2</sup>, Ya.S. Yavorskyi<sup>1</sup>, L.I. Nykyruy<sup>1</sup>  
**Vapor Phase Condensation for Photovoltaic CdTe Films**

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, T. Shevchenko, 57, 76018, Ukraine,  
e-mail: roctyslaw@gmail.com

<sup>2</sup>Rzeszow University, Rejtana 16C, 35959 Rzeszow, Poland

Thin films of CdTe were obtained by vapor phase condensation, namely by open vacuum evaporation, using different technological factors, in particular, different thickness (different time of deposition  $t$ )  $d = (540 - 2835)$  nm, deposition temperature  $T_v = 200^\circ\text{C}$  and evaporator temperature  $T_e (500 - 600)^\circ\text{C}$ . The films were deposited on silicon substrates. The morphology of thin film condensates is determined on the basis of ASM and SEM studies analysis. Were received dependences of average roughness and root mean square roughness from the material of substrate and film thickness. It was established that the growth of surface nanostructures is determined by Stranki-Krastanov mechanism.

**Keywords:** cadmium telluride, thin films, nanostructures, growth processes.

*Стаття постулила до редакції 15.09.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

## Introduction

Cadmium Telluride (CdTe) is recognized as a very promising material for thin-film solar cells. CdTe is a semiconductor of groups II-VI with a band gap  $E_g = 1.5$  eV, and is widely used for photovoltaic converters of solar energy. It has also a high absorption coefficient  $> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , which means that 99 % of photons with energy greater than the band gap width ( $E_g$ ) can be absorbed within 2  $\mu\text{m}$  of CdTe film [1-2].

The solar cells on the basis of CdTe take up from the middle of the last century. In 1956 J. Lohorsky theoretically verified the application of InP, GaAs, and CdTe in solar cells as semiconductors with a higher efficiency of photoelectric converting than CdS, CdSe, AlSb and Si [3]. The effectiveness of such laboratory samples of solar cell with p-n-junction on monocrystalline CdTe, first produced in 1959, was only 2 % [4] and barely 20 years later it slightly exceeded 7 %, and subsequently even is 10 % [5, 6].

Technological difficulties to create a perfect p-n-junction with a thin front layer and significant losses due to surface recombination were main reasons for the low efficiency of such devices. Therefore, further efforts were made to find an appropriate heterojunction, first of which was a junction of p-Cu<sub>2</sub>Te/n-CdTe with photovoltaic efficiency  $\sim 7$  % and which, due to the diffusion of copper, was too unstable [7]. Were investigated the possibility of other materials using as hetero-junction partners for p-CdTe: ITO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO

(materials with n-type conductivity and a comparable band gap to CdTe), which performed the role of "window", through which radiation reaches a photovoltaic active absorbing cadmium telluride layer [8].

In the first years of 21<sup>st</sup> century is managed to improve the technology of obtaining and producing of thin films solar cells based on CdTe, which can compete with silicon analogues. In industry, the efficiency of thin-film CdTe-modules is 10 – 11 % with perspective of increase in the near future by some percent [9]. In laboratory, the efficiency of experimental samples of CdTe thin-film solar cells is 16 - 17 %, and its theoretical limit is 28 – 30 % [10-11]. The costs of modules during last seven years decreased three times and overcome \$ 1 US / W, and the efficiency increased to 22.1 %. The major producers of solar cells are focused on reducing the cost of solar panels. Worth to note, that CdTe thin films have become much cheaper compared to modules on silicon plates.

Consequently, the semiconductor solar energy on the basis of CdTe thin-film is one of the most promising directions on the way of solving energy problems. Today, the main problem is influence of technological factors to obtaining the most optimal parameters of resulting thin films.

## I. Experiment Methodology

For obtaining of semiconductor films and nanostructured materials there are a large number of methods: molecular-beam epitaxy (MBE), metalloorganic vapor phase epitaxy (MOVPE), pulsed laser deposition (PLD), magnetron sputtering (physical vapor deposition - PVD), vapor-phase deposition ("hot wall" method for epitaxial growth, deposition in open vacuum, gas-dynamical stream of steam) and others [12].

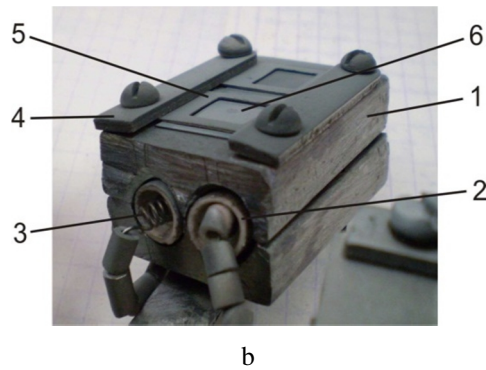
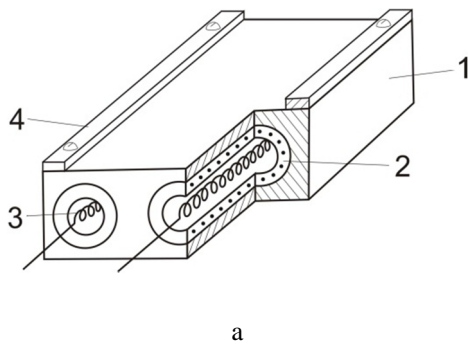
Cadmium Telluride synthesis was carried in vacuum quartz ampoules by mechanical mixtures of initial components. Additionally, in contradistinction to synthesis conditions of IV-VI compounds, ampoules were grafitized by acetone pyrolysis. The temperature mode of synthesis consisted of several stages of heating and withstanding, and namely, the synthesis temperature was 1120°C. Received ingots were ground up in planetary ball mills Pulverisette 6.

To obtain of the CdTe thin film condensates of different thickness by preset deposition temperature was used vacuum heater, which has a special design for films deposition. It consists five microheaters (Fig. 1, a, b) in form of the copper blocks of size 40×20×8 mm<sup>3</sup> [13]. In frame of the copper blocks 1 are drilled holes for ceramic tubes 2, which serve as an electrical insulator between the body of block and heating element 3. The lower block has a pad with holders 4 for the material of substrate 6. To reduce the surface heat losses of the

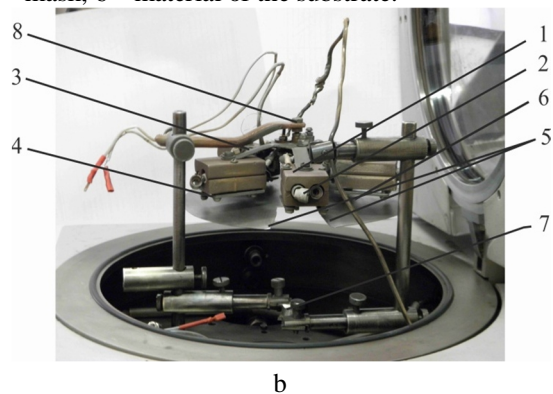
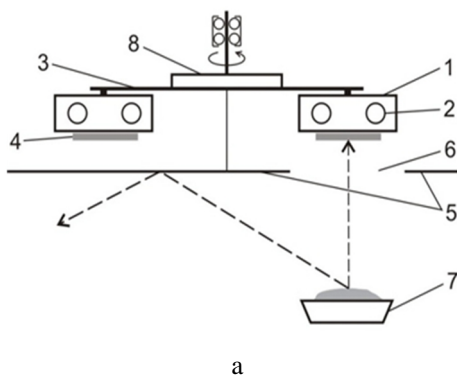
substrates and provide the necessary condensate layout, tantalum screens 5 with a thickness of 0.3 mm were constructed. All microheaters were calibrated to the same temperature by selecting the resistance of a Nichrome wire of 0.3 mm in diameter. The temperatures of microheaters are measured by thermocouples, placed close to the substrates. The system of microheaters is attached diagonally to the rotating cantilever, and the heating elements are connected in parallel (Fig. 2). The obtaining of vapor phase semiconductor condensates is carried out on the next way (Fig. 2) [13]. The evaporator 7 is filled with an investigated substance (pre-synthesized CdTe compound). In advance prepared substrates 4 (for example, glass, silicon, talk) are placed on surface microheater 1. The substrate was pre-purified by chemical etching. After the shutter is blocked, five microheaters 1 with substrates 4 and evaporator with synthesized composite are heated to preset temperature.

One of the microheaters places under the hole 6 in the shutter over the evaporator and provides vapor deposition on the substrate within a fixed time. Then the flow of vapor from evaporator is blocked by shutter, the next microheater with substrate is rotated, the shutter opens, and the deposition is carried out with another time. The process repeats five times for each microheater with a substrate, accordingly.

CdTe thin film nanostructures were deposited by vapor-phase condensation method on silicon substrates under the same process parameters (different samples



**Fig. 1.** Constructive scheme (a) and the image of the vacuum micro-stove (b): 1 – copper block, 2 – ceramic tube, 3 – spiral of the heater, 4 – substrate holders, 5 – mask, 6 – material of the substrate.



**Fig. 2.** Scheme (a) and image (b) of the device for films and two-layer structures deposition: 1 – system of microheaters, 2 – heaters, 3 – radial brackets, 4 – substrate for steam deposition, 5 – shutter, 6 – asymmetric hole, 7 – evaporator, 8 – mechanical system for microheaters rotating.

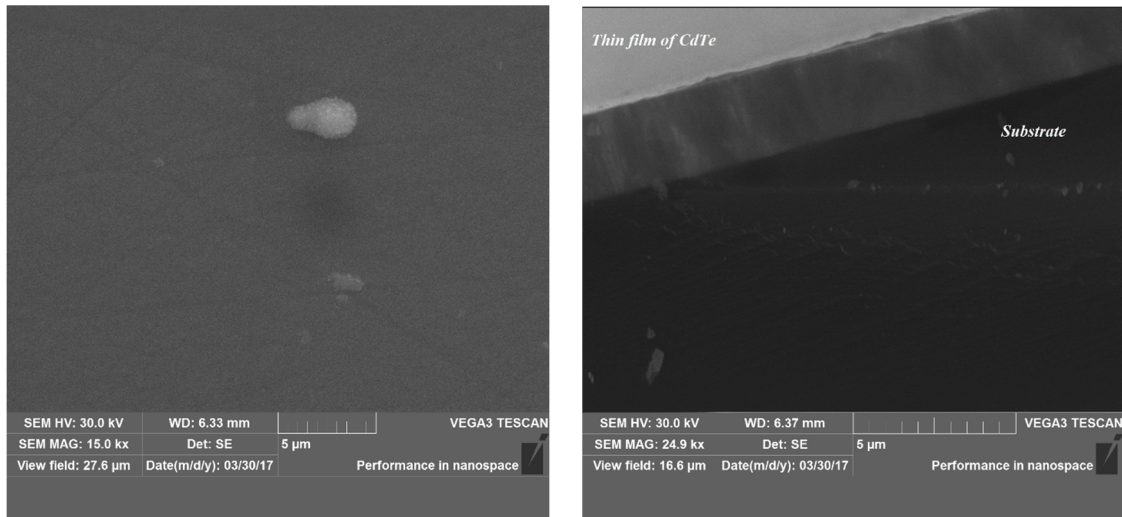


Fig. 3. SEM- image morphology and 5 µm cross-section image of CdTe thin films (sample 6).

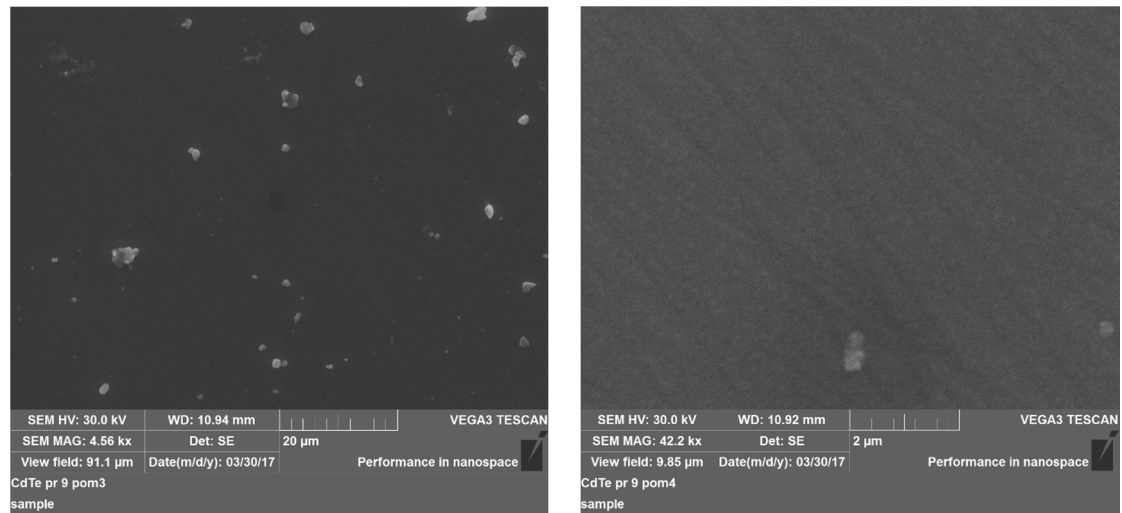


Fig. 4. SEM- image morphology of CdTe thin films (sample 9).

Table 1

Technological factors of cadmium telluride films deposition on silicon substrates

Sample number	Substrate temperature $T_s, ^\circ\text{C}$	Evaporation temperature $T_e, ^\circ\text{C}$	Deposition time $t, \text{sec.}$	Thickness $d, \text{nm}$	Deposition velocity $V, \text{nm/sec.}$
6	200	550	300	2835	7.65
9	200	550	120	540	4.50

thickness) in single technological cycle. Deposition occurs on silicon substrates. The evaporation temperature of pre-synthesized cadmium telluride was  $T_E = 550^\circ\text{C}$ . This temperature was chosen in account of CdTe evaporate features, in particular, Cadmium Telluride in the range  $(500 - 600)^\circ\text{C}$  evaporates congruently with more than 98 % of the CdTe molecules in vapor [1]. The deposition temperature on the substrate was  $T_d = 200^\circ\text{C}$ . The thickness of condensate was determined by time of deposition in the range of (120 - 300) sec. within (540 - 2835) nm (Table 1), using the Bruker Dektak XT profilometer [14].

The morphology of the films was pre-determined by the Nexus 412 hardness meter, which makes it possible to determine the presence of phases of various materials

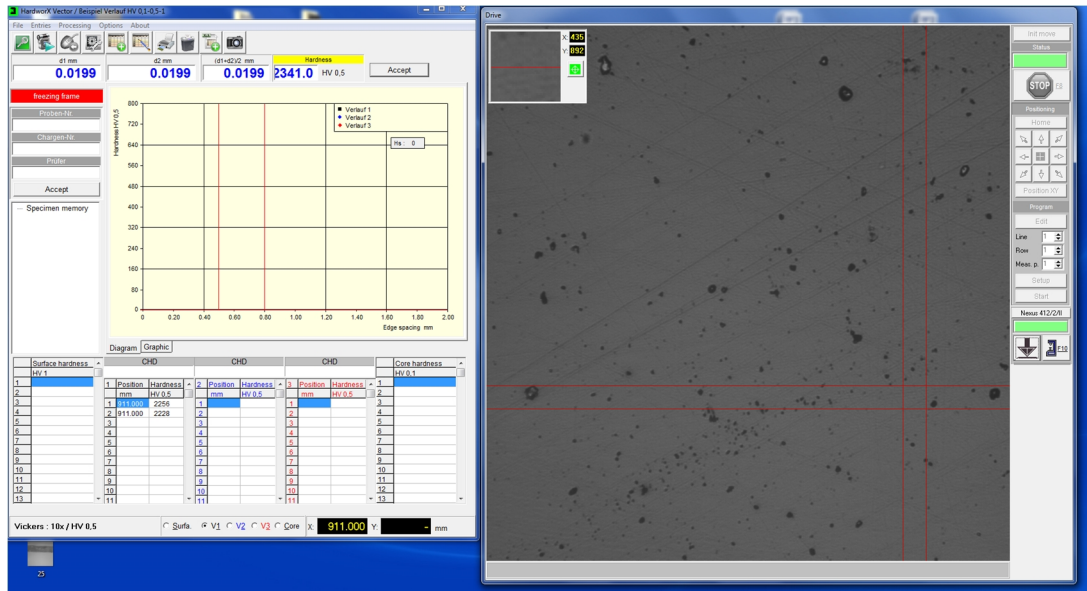
in the base material and to investigate the defect structure. It makes the possibility to determine of the presence of phases of various materials in the base material and to investigate the defect structure. It were received using hardener surface the images of CdTe samples (Fig. 5-6) obtained on silicon substrate with high resolution (camera zoom of 10x, 40x). The scanning was carried out along the X-Y axes, the measuring range on the samples takes 120x120 microns, the analysis was provided with 20x20 microns step. Results were processed using special software HardworX.

The obtained surface morphology of the thin-film structures were investigated by atomic force microscopy (CSM Instruments Swiss made) in the periodic contact mode. Measurements were made in the central part of the

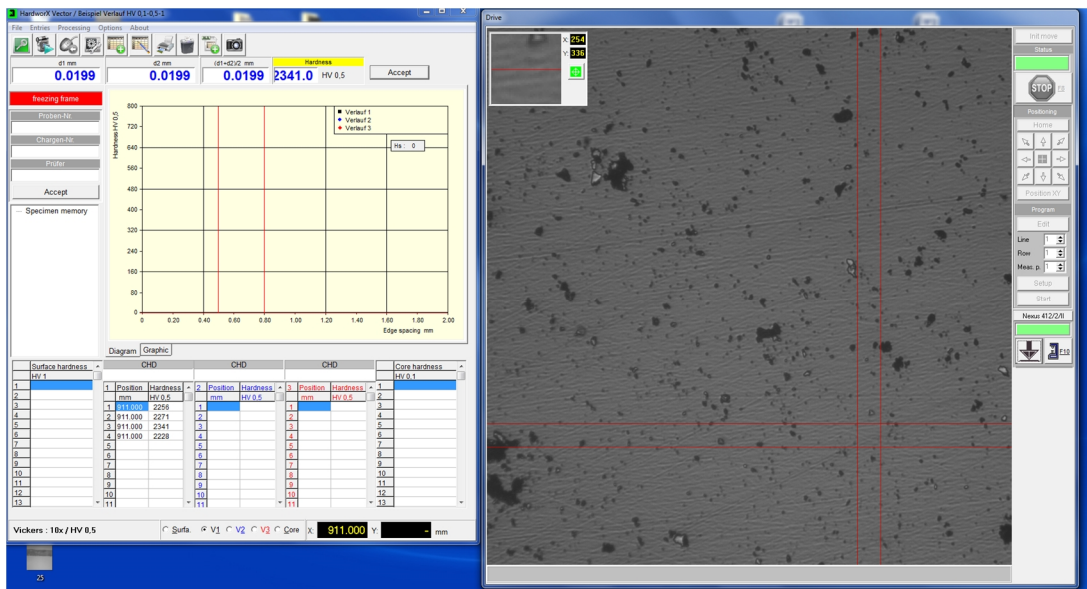
**Table 2**

The basic morphological parameters of CdTe thin films deposited in vacuum by vapor-phase condensation on silicon substrates. Sample numbers and technological parameters of deposition correspond to the data in Table 1

Sample number	Thickness d, nm	Average normal size $h_c$ , nm	Maximum normal size $h_{max}$ , nm	Average roughness $R_a$ , nm	Root mean square roughness $R_q$ , nm
6	2835	24.98	36.17	7.10	8.99
9	540	23.19	31.05	5.62	6.98



**Fig. 5.** Surface image of CdTe/Si thin films on hardener Nexus 412A (sample 6, 10x camera zoom).



**Fig. 6.** Surface image of CdTe/Si thin films on a hardener Nexus 412A (sample 9, 10x camera zoom).

samples using serial silicon probes CSM with a nominal radius of rounding up to 10 nm. According to results of ASM analysis, in addition to surface morphology and profilograms in the software package Gwyddion, the normal sizes of nanocrystals, average roughness and root mean square roughness were determined.

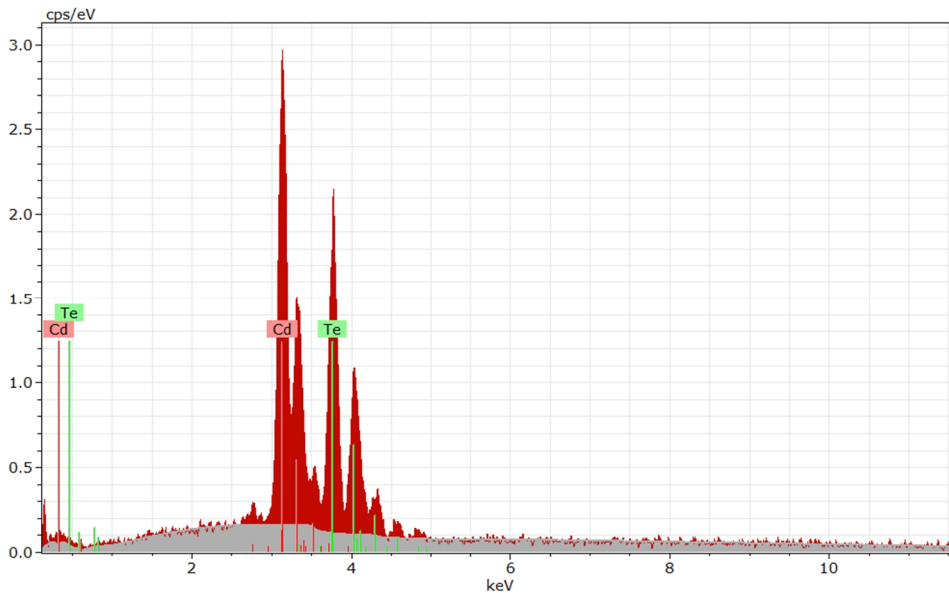
## II. Results and discuss

The influence of technological parameters on deposition process is main specify of formation and growth of vapor phase condensates. It may be due to significant supercooling and steam oversaturation

**Table 3**

The phase analysis data for CdTe/Si thin films (sample 6)

Element	AN	Series	Net	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	[norm. wt.%]	Error in wt.% (3 Sigma)
Cd	48	L-series	11711	41.4825	46.2809	49.4427	46.2809	4.1703
Te	52	L-series	8803	48.1494	53.7190	50.5572	53.7190	4.5827
			Sum:	89.6319	100	100		



**Fig. 7.** The EDS spectrum of CdTe/Si thin films (sample 6).

compared to crystallization conditions of bulk crystals and the numerous physical and technological parameters that make influence to their kinetics formation. In particular, the following parameters can be controlled [15]:

- evaporation temperature  $T_e$  at constant temperature  $T_s$  of substrates and time of deposition  $\tau$ ;
- deposition temperature at constant evaporation temperature  $T_e$  and time of deposition  $\tau$ ;
- deposition time  $\tau$  at constant temperatures of both the substrate  $T_s$  and evaporator  $T_e$ .

Some results of SEM analysis of the CdTe films deposited on silicon substrates are shown in Fig. 3-4. It can be observed that all thin-film condensates are characterized by homogeneous tightly ordered structure, without the presence of distinct macroscopic grains. Here it's mention layered growth of thin films [16], which is of Stranki-Krastanov mechanism of growth typical [17].

The basic morphological parameters of deposited CdTe thin films in vacuum by vapor-phase condensation on silicon substrates are presented in Table 2, where sample numbers and technological parameters of deposition correspond to the data in Table 1.

We observed the uniformly distributed nanoobjects on the surface of deposited films. The experimental factor that affects the change of nanoobjects morphology is deposition time  $\tau$ , which varied with constant values of evaporation and deposition temperatures. As can be seen at Fig. 1, the shape and size of these nanoobjects is

changable. The normal sizes of surface nanoparticles increase with increasing of film thickness (deposition time). Therefore, nanoparticles in normal direction increased from 21 - 25 nm for a film thickness of 540 nm to 22 - 28 nm for film of 2835 nm thickness. At the same time there is observed a sharpening of nanoobjects vertices. For small thicknesses, they have a visible domed shape.

As the increase of deposition time (thickness of the film) causes a slight normal growth of nanoobjects and rounded vertices transforms into more sharped peaks, one can argue about the implementation of Stranki-Krastanov mechanism of growth – at first is layer growth of CdTe on Si-substrate realized, with the subsequent formation of separate uniformly distributed nanoobjects on condensed film.

The Stranky-Krastanov mechanism is realized with some inconsistency between film and substrate lattice parameter ( $a_{Si} \sim 5,430 \text{ \AA}$ ,  $a_{CdTe} \sim 6,481 \text{ \AA}$ ). Therefore, the presence of this mechanism by CdTe vapor-phase condensation is evident both on amorphous glass and silicon substrates.

From the cross-section of the film (Fig. 3) can be noted that inside of investigated samples structure are formed implicitly visible columnar nanofibers. The larger is the diameter of nanofiber, the better film absorbs light rays. The obtained results can be applied for cadmium telluride thin films use in photoelectric converters.

The element or chemical analysis was provided on



Table 4

The phase analysis data for CdTe/Si thin films (sample 9)

Element	AN	series	Net	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	[norm. wt.%]	Error in wt.% (3 Sigma)
Si	14	K-series	4204	21.3176	28.6496	63.2031	28.6496	3.2516
Cd	48	L-series	4701	24.3974	32.7886	18.0725	32.7886	2.6828
Te	52	L-series	3967	28.6930	38.5617	18.7243	38.5617	3.0086
			Sum:	74.4081	100	100		

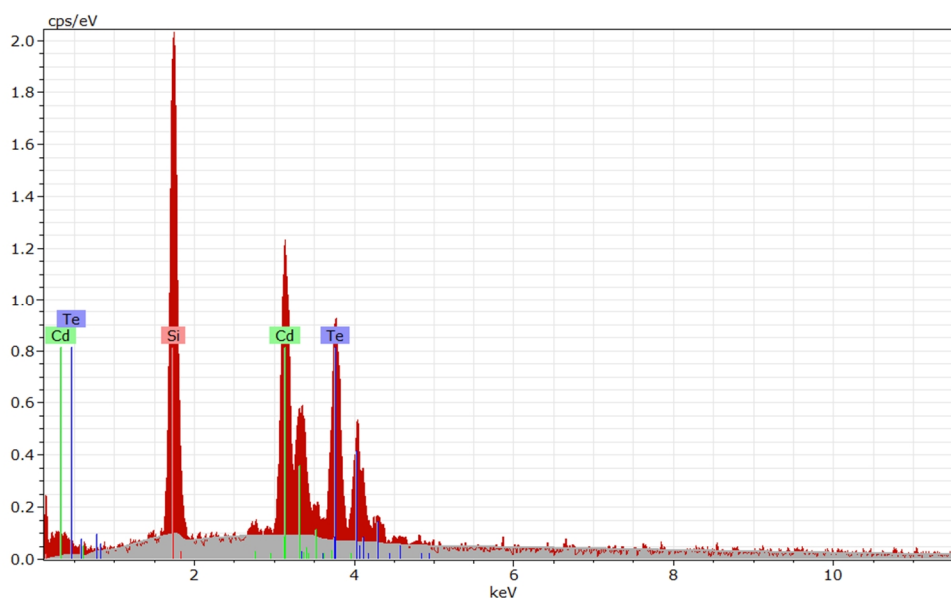


Fig. 8. The EDS spectrum of CdTe/Si thin films (sample 9).

the base of Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) in SEM method. The EDX spectrum for sample 6 and 9 are shown in Fig. 7-8.

For the samples 6 and 9 (CdTe)/Si the chemical composition analysis provided on SEM (Bruker Quantax) used the method of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The assayed EDS analysis was carried out in the low vacuum mode. In particular, the atomic weight percent consist Cd (49.44 %) and Te (50.56 %) for the sample 6.

For the sample 9 the atomic weight percent of Cd (18.07 %), Te (18.72 %), and Si (63.2) as basic element of the substrate was obviously observed in the spectrum. We can determine the condition for the deposition of stoichiometric CdTe semiconductor films using the vapor phase condensation method from sequential experiments result.

## Conclusions

1. It was investigated that method of free vapor-phase condensation in vacuum in a single cycle at preset temperatures of the substrates and the evaporator provides CdTe condensates of different thicknesses.

2. The analysis of SEM results of the CdTe/Si thin-film nanostructures obtained by free vapor-phase condensation for different technological deposition factors was carried out.

3. Were established the regularities of nanostructures normal size change on the surface of condensates, the most probable their normal sizes, as well as the average roughness and root mean square roughness magnitude from the temperature and time of vapor deposition on the substrate and the evaporation temperature.

4. It is shown that prevails Stranki-Krastanov mechanism of nanoobjects growth.

5. The relevance and perspectives of CdTe thin-film condensates applying as solar cells for photovoltaic converters is theoretically substantiated.

**Yavorsyi R.** – Ph.D. student of Physics and Chemistry of Solid State Dept.;

**Zapukhlyak Zh.** – Master's student of Physics and Chemistry of Solid State Dept.;

**Yavorsyi Y.** – Ph.D., Head of Laboratories of Physics and Chemistry of Solid State Dept.;

**Nykyruy L.** – Ph.D. Prof. of Physics and Chemistry of Solid State Dept.

- [1] V.Y. Lytvynenko “ Optical and recommendation losses in CdS-CdTe and CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells ”, PhD Thesis, ChNU, 2015.
- [2] X. Wu. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. Sol. Energy, 77(6), 803 (2004).
- [3] J.J. Loferski, J. Appl. Phys., 27, 777 (1956).
- [4] P. Rappoport, RCA Review, 20, 373 (1959).
- [5] J. Minilya-Arroyo, Y. Marfaing, G. Cohen, and R Triboulet, Sol. Energy Mater., 1, 171 (1979).
- [6] G. Cohen-Solal, D. Lincot, and M. Barbe, Proc. of the 4th International Photovoltaic Solar Energy Conference (Reidel, Stresa, Italy, 1982), p. 621.
- [7] D.A. Cusano, Solid-State Electronics 6, 217 (1963).
- [8] R.D. Vengrenovich, B.V. Ivans'kij, A.V. Moskaljuk. Fizika i himija tverdogo tila, 10(1), 19 (2009).
- [9] F.G. Courreges, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, Appl. Phys., 51, 2175 (1980).
- [10] D. Bonnet, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, edited by T. Markvart and L. Castaner, (Elsevier, New York, 2003), p. 333.
- [11] J. Britt and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett., 62, 2851 (1993).
- [12] P.V. Meyers and S.P. Albright, Prog. Photovolt.: Res. Appl., 8, 161 (2000).
- [13] A.P. Shpak, D.M. Freik, Yu.A. Kynytsky, I.I. Chavyak, Nanosystems, nanomaterials, nanotechnology, 7(4), 1089 (2009).
- [14] D.M. Freik, Ya.S. Yavorskyi, V.Y. Potyak, R.S. Yavorsyi, Physics and Chemistry of Solid State (Ukr.), 13(2), 509 (2012).
- [15] G. Wisz, I.S. Virt, P. Sagan, P. Potera, R. Yavorskyi, Nanos. Research Lett., 12(1), 253 (2017).
- [16] L.S. Palatnik, M.Ja. Fuks, V.M. Kosevich, Mehanizmobrazovaniya i substruktura kondensirovanyh plenok (Nauka, Moskva, 1972).
- [17] Y.P. Saliy, L.I. Nykyruy, R.S. Yavorskyi, & S. Adamiak, The Surface Morphology of CdTe Thin Films Obtained by Open Evaporation in Vacuum. Journal of nano- and electronic physics 9(5), 05016 (2017).
- [18] A.Ja. Shik, L.G. Bakueva, S.F. Musihin, S.A. Rykov? Fizika nizkorazmernih system. Pod red. A.Ja. Shika (SPb. Nauka, Moskva, 2001).

Р.С. Яворський<sup>1,2</sup>, Ж.Р. Запукхляк<sup>1,2</sup>, Я.С. Яворський<sup>1</sup>, Л.І. Никируй<sup>1</sup>

## Технологія осадження відкритим випаровуванням у вакуумі фотоелектричних плівок CdTe

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, 76018, м. Івано-Франківськ, Україна, e-mail: [roctyslaw@gmail.com](mailto:roctyslaw@gmail.com)  
<sup>2</sup>Жешувський університет, вул. Рейтана 16С, 35-959 Жешув, Польща

Методом осадження із парової фази, а саме шляхом відкритого випаровування у вакуумі отримано тонкі плівки CdTe, використовуючи різні технологічні фактори, зокрема, різну товщину (задається часом осадження  $t$ )  $d = (540 - 2835)$  нм, температуру осадження  $T_d = 200^\circ\text{C}$  та температуру випарника  $T_e$  ( $500 - 600$ ) $^\circ\text{C}$ . Плівки осаджували на кремнієві підкладки. Морфологія тонкопліткових конденсатів визначається на основі аналізу ASM та SEM досліджень. Були отримані залежності середньої шорсткості та середньоквадратичного відхилення від матеріалу підкладки та товщини плівки. Встановлено, що ріст поверхневих наноструктур визначається механізмом Странкі-Крастанова.

**Ключові слова:** телурид кадмію, тонкі плівки, наноструктури, процеси росту.

Ю.М. Солонін, О.З. Галій, К.О. Грайворонська, А.В. Самелюк, С.С. Петровська  
**Вплив витримки на повітрі сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-Al  
на циклічну стійкість**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, Київ,  
03680, Україна, o.galiy87@gmail.com*

Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що сплав  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  має дендритну структуру, а зйомка типової ділянки поверхні шліфа в характеристичних випромінюваннях визначила його хімічну неоднорідність.

Рентгенівським дифрактометричним методом встановлено, що основними фазами сплаву є фази  $C_{15}$  і  $C_{14}$ . Крім того в сплаві містяться вторинні фази  $Ni_{10}Zr_7$  та  $Ni_{11}Zr_9$ .

Методом потенціометричного циклування встановлено, що витримка на повітрі порошку сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  призводить до підвищення електрохімічної стабільності електродів, спресованих з цього порошку і є причиною значного покращення їх циклічної стійкості. Важливо, що покращується циклічна стійкість сплаву  $AB_2$ , легованого хромом і алюмінієм одночасно, що, зазвичай, проводять з метою підвищення циклостійкості за рахунок створення проникливих для водню стійких оксидних плівок.

Сплави з однаковим вмістом фази  $Ni_{10}Zr_7$  мають однакову швидкість активації вихідних електродів. Збільшення вторинної фази  $Ni_{10}Zr_7$  призводить до покращення кінетики гідрування вихідного електроду. Витримка на повітрі порошку сплаву з підвищеним вмістом фази  $Ni_{10}Zr_7$  не прискорює кінетику гідрування, однак призводить до суттєвого покращення його циклічної стійкості. При зменшенні кількості фази  $Ni_{10}Zr_7$  покращення кінетики гідрування відбувається в результаті витримки порошку сплаву на повітрі.

Механізм зародження і поширення корозії сплаву без витримки і з витримкою на повітрі протягом 7 і 15 діб з наступною витримкою в 30 % розчині КОН однаковий. Згідно з дослідженнями, корозія матеріалу зароджується на міжфазній поверхні і починає поширюватися уздовж неї, що свідчить про її пітінговий характер, а поверхня самого пітінга має вигляд чешуєк.

**Ключові слова:** Zr-сплав, гідрування, витримка на повітрі.

*Стаття постуила до редакції 12.10.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

## Вступ

Проблеми з навколишнім середовищем роблять актуальним пошук альтернативних джерел енергії. Вирішення даної проблеми можливо завдяки використанню водню як енергоносія і палива. Зберігання та транспортування водню в чистому вигляді процес складний і небезпечний, тому відкриття вченими здатності інтерметалічних сполук до сорбції - десорбції водню призвело до створення системи «метал-водень» - як надійного і безпечного його сховища [1-3]. З моменту відкриття ІМС розроблено і запропоновано до практичного використання на їх основі багаті приладів, у тому числі акумуляторні батареї. В останні десятиліття все більшого поширення знаходять нікель-металогідридні (НМГ) акумулятори.

Перспективними матеріалами для нікель-металогідридних акумуляторів є сплави типу  $AB_5$ ,  $AB_2$ ,  $AB_{3-4}$  [4-5].

У даній роботі для дослідження обрано сплав типу  $AB_2$  (фази Лавеса). Серед основних недоліків, які ускладнюють більш широке їх застосування - необхідність активації і незначна циклічна стійкість при роботі в лужному електроліті, зниження якої можливо через механічне руйнування внаслідок значного об'ємного ефекту реакції гідрування-дегідрування і корозії.

В результаті численних досліджень встановлено, що поліпшення циклічної стійкості цирконієвих сплавів можливе при їх обробці у фторидвмісних розчинах, при легуванні з метою зниження об'ємного ефекту реакції гідрування і легуванні з метою створення проникливих для водню стійких оксидних

плівок [6-8].

Проведені нами дослідження встановили, що поліпшення циклічної стійкості цирконієвого сплаву ZrMnCrNiV можливе також при його експонуванні на повітрі у вигляді порошку або зливку [9-10]. Експонування сплаву на повітрі призводить до його дозованого окислення, головним чином з поверхні, і сприяє тому, що електрод, спресований з вже частково окисленого порошку, при гідруванні-дегідруванні виявляється більш стійким до подальшого окислення в електроліті, в результаті чого циклічна стійкість підвищується. У даній роботі ми викладемо результати корозійно-електрохімічних досліджень витриманого на повітрі порошку сплаву ZrMnCrNiAl.

## I. Методика експерименту

Методом аргонно-дугової плавки був отриманий сплав ZrMnCrNiAl вагою 7, 15 і 25 г (сплав № 1, 2 і 3 відповідно), склад якого наведено в таблиці 1.

Атестацію зразків сплаву проводили дифрактометричним методом, використовуючи ДРОН-3М з фокусуванням згідно Брегг-Брентано. Напруга і струм на рентгенівській трубці склали 30 кВ і 25 мА, відповідно. Зйомку проводили в Cu K $\alpha$  - монохроматичному випромінюванні в інтервалі кутів 2 $\theta$  від 30 до 80 градусів з кроком сканування 0,05°, час інтегрування становив 10 секунд. В якості монохроматора використовувався монокристал графіту на вторинному пучку.

Морфологію порошків, структуру, хімічну неоднорідність і механізм корозії сплаву досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на

мікроаналізаторі "Superprobe-733" (JEOL, Японія). Зйомка морфології проведена у вторинних електронах (SEI), структури - у відбитих електронах (BEI). Дослідження виконані при прискорюючій напрузі 25 кВ і струмі 1x10<sup>-10</sup> А при електронно-мікроскопічних дослідженнях і 2x10<sup>-7</sup> А при рентгеноспектральних дослідженнях. Робочий вакуум: 1x10<sup>-5</sup> атм.

Вольтамперні характеристики вивчали методом циклічної вольт-амперометрії (ЦВА). Зйомки потенціодинамічних поляризаційних кривих проводили від стаціонарного потенціалу електрода до потенціалу -1,6 В (прямий хід), і від -1,6 В до -0,6 В (зворотний хід) щодо окисно-ртутного електрода порівняння в трьохелектродній коміріці з розділеними електродними просторами в 30% розчині КОН на потенціостаті ПІ-50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу 2 мВ/с. Вимірювання проводили при температурі 20 ± 2<sup>0</sup>С.

Циклічну стійкість зразків вивчали циклуванням в гальваностатичному режимі в двоелектродній коміріці на 4-х каналному автоматичному модулі, обладнаному енергонезалежною пам'яттю, що забезпечує відновлення експериментальних даних при повторних запусках програми. Вимірювання проводили при температурі 20 ± 2<sup>0</sup>С в 30% розчині КОН. В якості протиелектрода використовували електрод системи Ni/Ni(OH)<sub>2</sub>. Заряд електродів проводили струмом 50 мА протягом 1,5 год, розряд - струмом 5 мА до досягнення різниці потенціалів 0,8 В.

Під витримкою на повітрі мається на увазі витримка порошків в лабораторних умовах на відкритому повітрі і природній вологості, при якій можливі зміни порошків в результаті процесів гідролізу, оксигенолізу і гідрогенолізу.

Таблиця 1

Склад Zr- вмістного сплаву

Формульний склад				
Zr - 1	Mn - 0,5	Ni - 1,2	Cr - 0,180	Al 0,1
Ваговий % компонентів у сплаві				
Zr - 45,34	Mn - 13,66	Ni - 35,01	Cr - 4,65	Al - 1,34

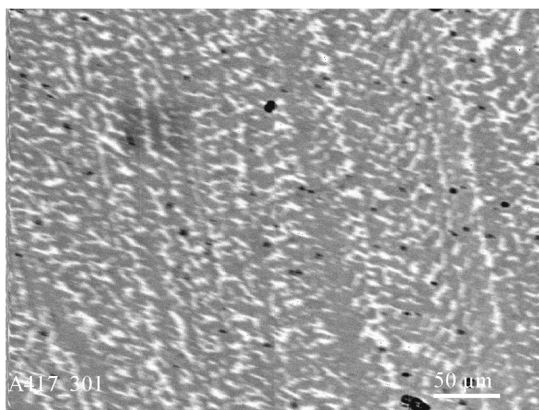
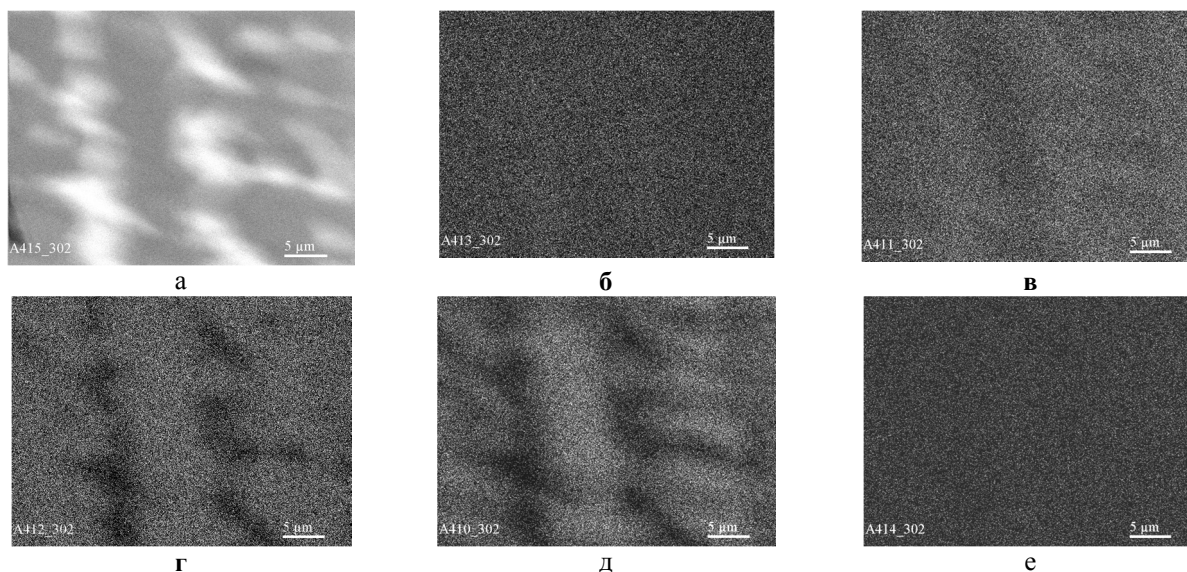


Рис. 1. Типовий вид поверхні шліфа сплаву ZrMn<sub>0,5</sub>Ni<sub>1,2</sub>Cr<sub>0,18</sub>Al<sub>0,1</sub> (x 300, BEI).

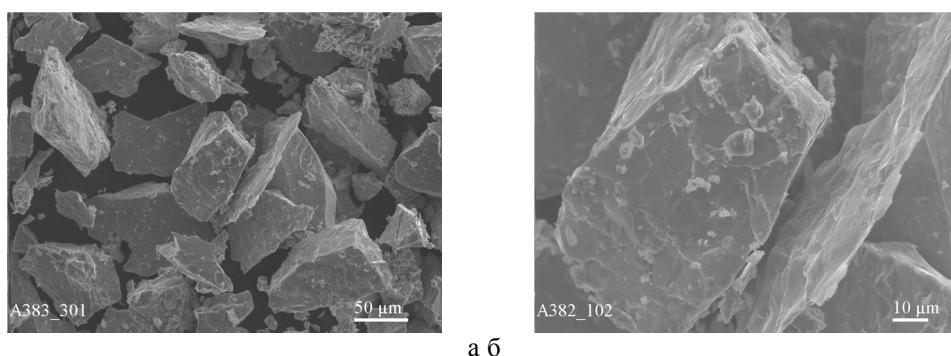
## II. Результати експерименту та їх обговорення

Для визначення структури сплаву ZrMn<sub>0,5</sub>Ni<sub>1,2</sub>Cr<sub>0,18</sub>Al<sub>0,1</sub> проведена зйомка поверхні його шліфа. Встановлено, що матеріал має дендритну структуру і складається з декількох фаз, які відрізняються між собою по контрастності (рис. 1). Світлим фазам відповідає більша середня атомна вага, а темним, відповідно, менша.

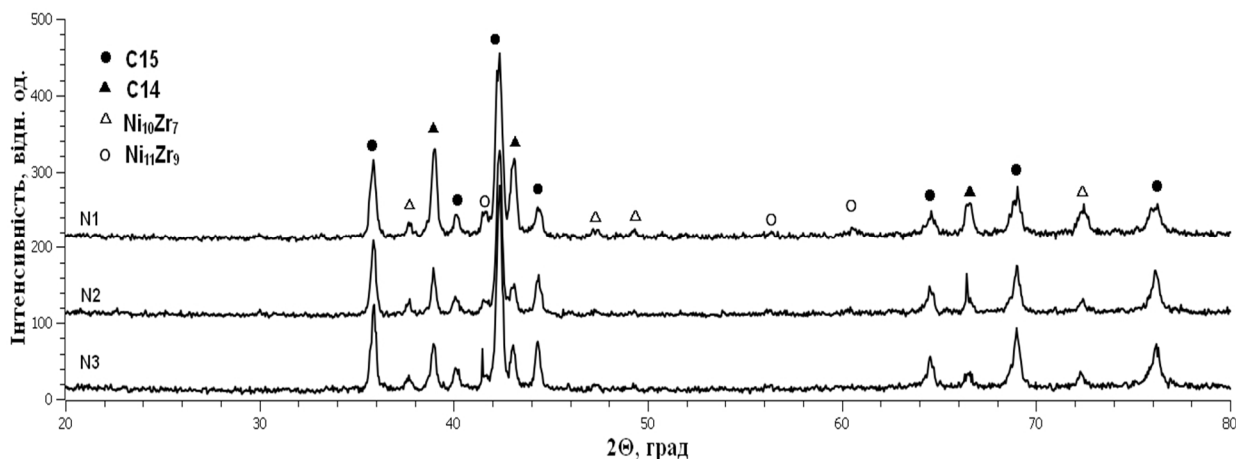
Проведена зйомка типової ділянки поверхні шліфа в характеристичних випромінюваннях всіх елементів, що входять до складу матеріалу (рис. 2) дозволила визначити його хімічну неоднорідність. За результатами зйомки зроблено висновок, що світліша фаза збагачена Ni і Zr, що, згідно рентгенофазового аналізу, діаграм стану і розрахунку середніх атомних ваг, відповідає фазам Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> і Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> і, можливо, ZrNi, Zr<sub>3</sub>Al (середня атомна вага - 72 - 75) Більш темним фазам відповідає ZrMn<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub>, ZrNi<sub>3</sub>, (середня атомна вага - 65 - 67) і, можливо, Zr<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>, Zr<sub>2</sub>Al (середня атомна вага - 59 і 70, відповідно). Внаслідок близькості атомних ваг Ni, Mn і Cr (58,71, 54,94 і 52,01, відповідно) візуально більш детально розрізнити фази неможливо.



**Рис. 2.** Розподіл хімічних елементів на типовій ділянці поверхні шліфа сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  при збільшенні  $\times 3000$ : а - BEI; б- X-Ray Zr- $L_{\alpha}$ ; в - X-Ray Ni-  $K_{\alpha}$ ; г - X-Ray Mn- $K_{\alpha}$ ; д - X-Ray Cr- $K_{\alpha}$ ; е - X-Ray V- $K_{\alpha}$ .



**Рис. 3.** Порошок сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  з розміром частинок  $< 100\mu m$  (а –  $\times 300$  SEI, б- $\times 1000$  SEI).



**Рис. 4.** Дифрактограми сплаву № 1-3  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ .

Після подрібнення сплаву до частинок розміром  $< 100\mu m$  скануючою електронною мікроскопією проведено дослідження їх морфології і встановлено, що всі частинки, незалежно від розміру, неправильної форми (рис. 3).

Рентгівським дифрактометричним методом були атестовані три сплави  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$

(№ 1, 2 і 3 вагою 7, 15 і 25 г, відповідно). Отримані рентгенограми наведені на рисунку 4.

Обробку дифрактограм проводили методом повнопрофільного аналізу, використовуючи програму PowderCell 2.4, яка застосовує метод Рітвельда. Отримані результати розрахунку (R-фактор дорівнював 6 – 9 %) наведені в таблицях 2

Таблиця 2

Кількісний фазовий склад сплаву №1-3  $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,18}Al_{0,1}$  за результатами розрахунків.

Основні фази	Сплав №1	Сплав №2	Сплав №3
C15 (об.%)	25,7	46,6	54,4
C14 (об.%)	60,4	29,7	35,7
$Ni_{10}Zr_7$ (об.%)	9,1	9,7	5,0
$Ni_{11}Zr_9$ (об.%)	4,7	14,0	4,8

Таблиця 3

. Результати розрахунку параметрів решітки основних фаз сплавів

№ сплаву	$AB_2, C15, Fd3m$	$AB_2, C14, P6_3/mmc$		$Ni_{11}Zr_9, I4/m$		$Ni_{10}Zr_7, Cmca$		
	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
1	7,0475	5,0006	8,1516	9,6604	6,5656	12,3446	9,1785	9,2352
2	7,0562	5,0030	8,1654	9,6068	6,6586	12,3488	9,2056	9,2293
3	7,0552	5,0037	8,1637	9,7014	6,5466	12,3602	9,2043	9,2247

Таблиця 4

Хімічний склад сплаву  $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,18}Al_{0,1}$  № 1 і 3

	Zr	Mn	Ni	Cr	Al
Сплав № 1	45,0	13,6	34,8	4,9	1,3
Сплав № 3	45,3	13,6	34,6	4,8	1,3

Таблиця 5

Електроди, приготовані з порошку сплаву № 1-3  $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,18}Al_{0,1}$  різного генезису

№ сплаву	1			2			3		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Час витримки на повітрі, діб	0	3	15	0	3	10	0	7	15

та 3.

Основною фазою сплаву № 1 є гексогональна фаза C14 (тип  $MgZn_2$ ), також в даному сплаві міститься значна кількість кубічної фази C15 (тип  $MgCu_2$ ) та вторинні фази  $Ni_{10}Zr_7$  та  $Ni_{11}Zr_9$ . На отриманих рентгенограмах для сплавів №2 та №3 основною фазою є кубічна C15, зміст гексагональної фази C14 становить близько 30 %, також присутні вторинні фази  $Ni_{10}Zr_7$  та  $Ni_{11}Zr_9$ . Результати розрахунку параметрів решітки зразків, які атестувались, представлені в таблиці 2.

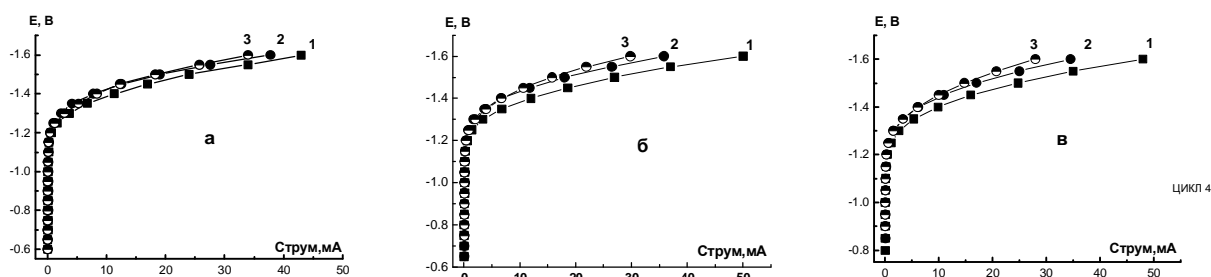
Різний вміст вторинної фази  $Ni_{10}Zr_7$  у сплаві № 1 і 3 пов'язаний з різною швидкістю його охолодження при виплавці, оскільки, згідно проведеного хімічного аналізу, склад компонентів сплаву №1 і 3 однаковий (табл. 4).

При дослідженні електрохімічних властивостей були спресовані електроди з порошку сплаву  $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,18}Al_{0,1}$  № 1, 2 і 3 (без витримки і з витримкою на повітрі), представлені в табл. 5. Електроди готували методом холодного пресування в нікелевій сітці (діаметр таблетки - 8 мм) з добавками політетрафторетилену в якості зв'язуючого. Маса сплаву в спресованих електродах становила 0,1 г, тиск пресування 15 МПа.

Для отримання інформації про кінетику гідрування, оцінки поверхневої активності і

визначення електрохімічної стійкості електродів використовували метод циклічної вольт-амперометрії (ЦВА). З порошку сплаву № 1  $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,18}Al_{0,1}$  були спресовані електроди без витримки та з витримкою на повітрі протягом 3, 7, 15. Електрохімічна поведінка електродів, спресованих з витриманого порошку протягом 7 і 15 діб практично співпадає, тому в роботі наводяться результати досліджень електродів з свіжеприготованого порошку сплаву № 1 (вихідний електрод) та після його витримки на повітрі протягом 3 і 15 діб (електроди № 2 і 3, відповідно). Активність електродів в катодній області в залежності від часу витримки сплаву на повітрі представлена на рис. 5, (а -в) у вигляді набору кривих, відповідних 1, 2 і 4 циклам потенціометричного циклування та табл.6

Згідно з даними рис.5 для всіх електродів властива широка область пасивності від стаціонарного потенціалу до  $E = -1,2 - 1,25$  В в 4-х циклах потенціометричного циклування. Найбільшу активність протягом усіх досліджених циклів показує вихідний електрод № 1 (0 діб витримки). Катодні струми даного електрода в другому циклі в порівнянні з першим циклом збільшуються, а електродів № 2 і 3, навпаки, зменшуються. Так, при потенціалі  $E = -1,6$ В електрод № 1 в 1 і 2 циклі



**Рис. 5.** Катодні криві вихідного електроду (1) і після витримки на повітрі порошку сплаву № 1  $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,18}Al_{0,1}$ , діб: 2 - 3, 3 - 15; а-1 цикл, б- 2цикл, в-4цикл.

показує струми 43,0 і 50,0 мА, електрод № 2 - 37,8 і 35,8 мА, електрод № 3 - 34,0 і 29,8 мА, відповідно.

В ході потенціометричного циклування виявлено різну електрохімічну стабільність електродів, в зв'язку з чим проведено аналіз поведінки електродів прямого/зворотного ходу циклування і від циклу до циклу. Так, вихідний електрод № 1 (0 діб витримки) в

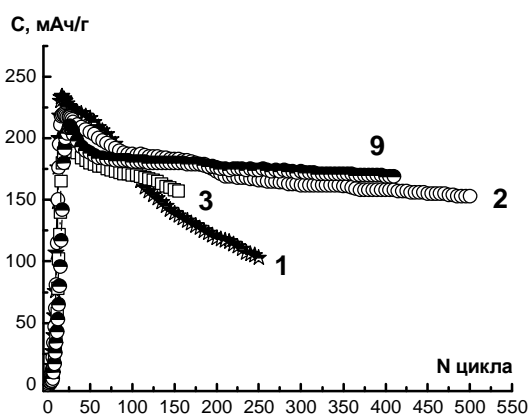
першому циклі циклування, згідно змінам величини катодного струму зворотного ходу щодо прямого ходу, показує найбільшу електрохімічну стабільність, яку він поступово втрачає при подальшому циклуванні. Для даного електроду в області потенціалів  $E = -1,4 - 1,55$  В струми прямого і зворотного ходу в першому циклі повністю співпадають. Електрохімічна стабільність електродів № 2 і 3 прямого/зворотного ходу циклування спостерігається вже в другому циклі, в результаті чого зміна величини катодного струму даних електродів на зворотному ходу відносно прямого ходу в 3-4 рази менша в порівнянні з вихідним електродом № 1.

**Таблиця 6**

Зміна величини катодного струму четвертого циклу відносно третього циклу прямого ходу циклування електродів № 1 і 2, спресованих з порошку сплаву № 1  $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,18}Al_{0,1}$

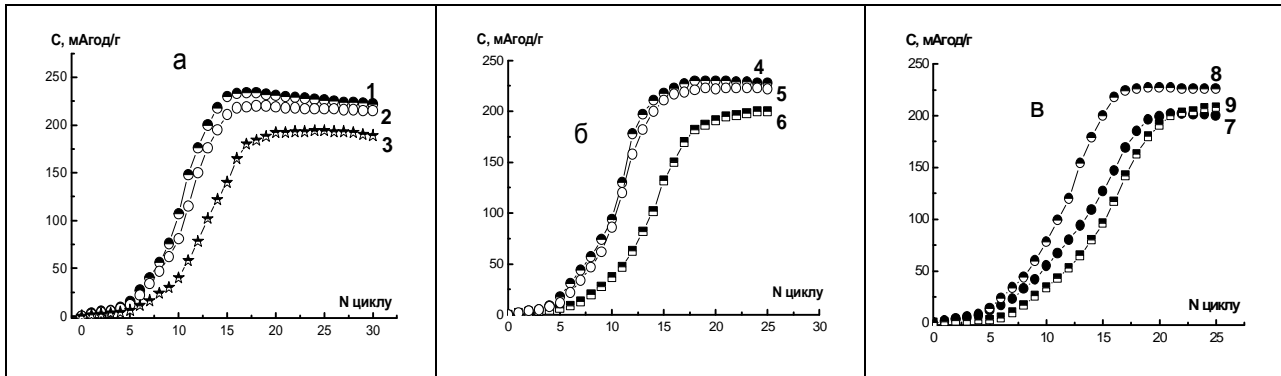
E, В	Зміна величини катодного струму, мА	
	Номер електроду	
	1	2
-1,25	-0,08	+0,02
-1,30	-0,8	-0,03
-1,35	-1,0	+0,1
-1,40	-1,3	+0,1
-1,45	-2,6	+0,3
-1,50	-1,6	+0,3
-1,55	-1,15	0
-1,60	-2,0	-0,1

Аналіз отриманих результатів електрохімічної поведінки електродів при потенціометричному циклуванні від циклу до циклу показує, що для електродів, спресованих з витриманого на повітрі порошку сплаву (3 і 15 діб), починаючи з третього циклу зміни величини катодного струму незначні в протилежність вихідному електроду. Згідно даних табл. № 6 зміна величини катодного струму вихідного електроду № 1 (0 діб експозиції) в четвертому циклі відносно третього циклу прямого ходу циклування в 9-10 разів більше, ніж відповідні струми електроду № 2 (3 доби). Ці дані а також наведені вище повністю корелюють з результатами зміни електрохімічних характеристик електродів в процесі гальваностатичного циклування (рис. 8) і в процесі активації (рис. 9), а аналіз поведінки електродів як від циклу до циклу, так і прямого/зворотного ходу потенціометричного циклування показує, що витримка на повітрі порошку сплаву призводить до підвищення електрохімічної стабільності електродів і є причиною значного покращення їх циклічної стійкості.



**Рис. 6.** Залежності питомої ємності електродів № 1-3, 9 від кількості циклів. Номер кривої відповідає номеру електроду згідно табл. 5.

На підставі рис. 6, максимально досягнуто електрохімічну ємність показує вихідний електрод № 1 (0 діб витримки), який, згідно з результатами ЦВА, має максимальні катодні токи в 4-х циклах циклування. Максимальну циклічну стійкість демонструє електрод № 2 (3 доби витримки). Після 500 циклів гідрування-дегідрування втрати ємності даним електродом складають 26 %, а електродом № 1 (0 діб витримки) – 56 %. Таким чином, електрод № 2, який за даними ЦВА показує кращу електрохімічну стабільність в порівнянні з електродом № 1 (від

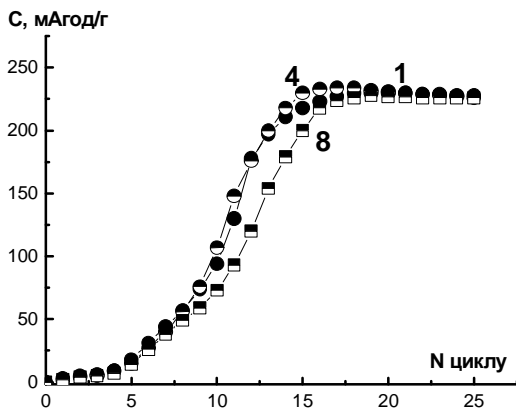


**Рис. 7.** Залежності питомої ємності електродів № 1-3 (а), 4-6 (б) і 7-9 (в) від кількості циклів в процесі активації. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 5.

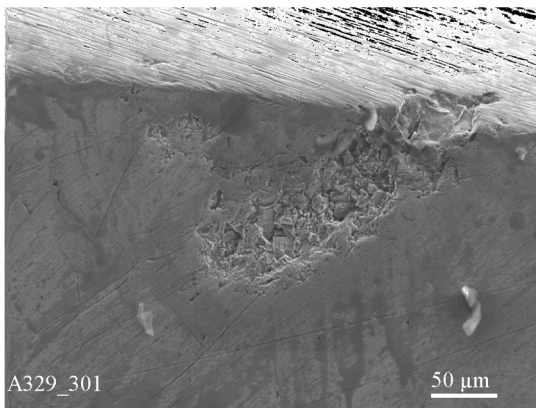
циклу до циклу і на прямому/зворотному ході), має підвищену циклічну стійкість. Максимальні втрати ємності даним електродом відбуваються протягом перших 70 циклів (15%), надалі вони уповільнюються і мають „ступінчастий” характер. Поведінка електрода № 3 (15 діб витримки) протягом досліджених 150 циклів практично співпадає з поведінкою електрода № 2, за винятком максимально

досягнутої ємності.

Наведені криві електродів № 1-3 сплаву № 1 в процесі активації, представлені на рис. 7, а, свідчать, що витримка порошку на повітрі не покращує кінетику гідрування. Для електрода № 2 (3 доби витримки) вона практично співпадає з вихідним електродом № 1 і погіршується для електрода № 3 (15 діб витримки). Максимальна ємність електродом № 1 і 2 досягається за 15 циклів, а електродом № 3 – за 19 циклів. Тривала витримка порошку сплаву № 1 на повітрі призводить до зменшення максимально досягнутої ємності. Для електродів № 1 і 2 вона становить 235 і 225 мАгод/г, а для електрода № 3 – 195 мАгод/г.



**Рис. 8.** Порівняльні залежності питомої ємності електродів № 1, 4 і 8 від кількості циклів в процесі активації. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно табл. 5.



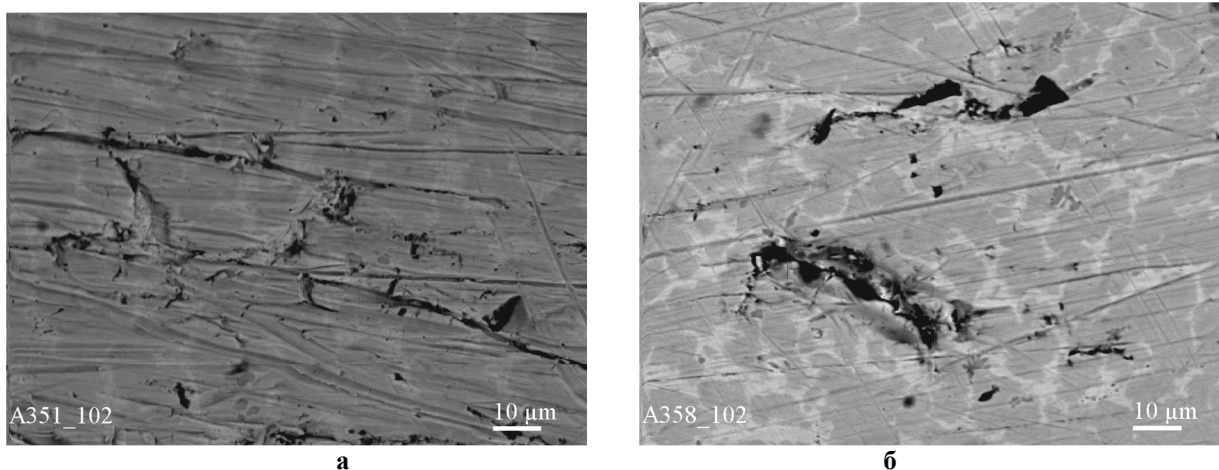
**Рис. 9.** Поверхня свіжеприготованого шліфа сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}A_{0.1}$  після його витримки в 30% розчині КОН протягом 7 днів (x300, SEI).

Активація електродів, спресованих з порошку сплаву № 2 (рис. 7, б) схожа з активацією відповідних електродів сплаву № 1. Так, швидкість активації і максимально досягнута ємність вихідного електроду № 4 і спресованого з витриманого на повітрі порошку протягом 3 діб (електрод № 5) практично співпадає, а тривала витримка порошку (10 діб) погіршує дані характеристики. Вихідний електрод № 4 має максимальну ємність 230 мАгод/г, яка досягається за 16-17 циклів в порівнянні з 200 мАгод/г, що досягається за 23 цикли електродом № 6, спресованим з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом 10 діб.

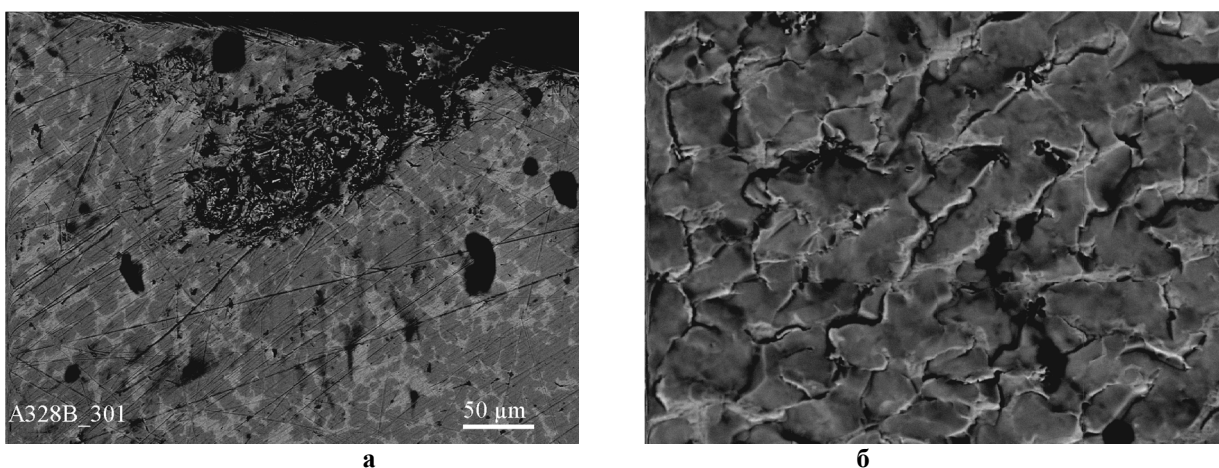
Активація електродів, спресованих з порошку сплаву № 3 відрізняється від активації відповідних електродів сплаву № 1 і 2 (рис. 7, в). Вихідний електрод № 7 даного сплаву має понижену швидкість активації і максимальну ємність, яка складає 203 мАгод/г і досягається за 21 цикл. Однак, витримка порошку сплаву № 3 на повітрі протягом 7 діб (електрод № 8) покращує кінетику гідрування, в результаті чого активація даного електрода і вихідних електродів № 1 і 4 (сплав № 1 і 2, відповідно) співпадає (рис. 8). При тривалій витримці порошку сплаву № 3 на повітрі (15 діб) погіршується кінетика гідрування і зменшується максимальна досягнута ємність (електрод № 9), однак даний електрод показує максимальну циклічну стійкість (рис. 6).

Слід зауважити, що сплави № 1 і 2 мають однакову швидкість активації вихідних електродів і однаковий вміст вторинної фази  $Ni_{10}Zr_7$ , яка складає 9,1 і 9,7 об.%, відповідно. Згідно [11], фаза  $Ni_{10}Zr_7$





**Рис. 10.** Поширення корозії по поверхні шліфа сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  без експозиції (а) і з експозицією на повітрі протягом 7 діб (б) з наступною витримкою в розчині КОН протягом 7 діб (а, б - x1000, BEI).

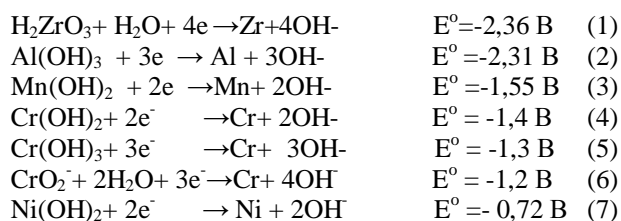


**Рис. 11.** Вид розтину (а- 300, BEI) і поверхні піттинга (б- 1000, BEI) сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$ .

створює сприятливі умови для реакції гідрування на поверхні головних компонентів сплаву - фаз типу  $C_{15}$  і  $C_{14}$ , сумарний вміст яких в досліджуваному сплаві № 1 і 2 приблизно одноковий. Підвищений вміст вторинної фази  $Ni_{10}Zr_7$  в сплаві № 1 і 2 в порівнянні з сплавом № 3 сприяє покращенню кінетики гідрування вихідного електроду і не впливає на активацію електродів, спресованих з витриманого на повітрі порошку сплаву.

Для визначення механізму корозії сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  в розчині КОН використовували метод скануючої електронної мікроскопії. На рис. 9 представлені результати дослідження поверхні свіжеприготованого шліфа сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  після його витримки в 30% розчині КОН протягом 7 днів. Аналіз поверхні шліфа після взаємодії з розчином показує, що на ній спостерігаються окремі осередки розчинення, що вказує на локальний характер корозії сплаву.

Зйомка ділянки корозійних пошкоджень на поверхні шліфа в відбитих електронах свідчить про те, що корозія матеріалу зароджується на міжфазній поверхні і починає поширюватися уздовж неї згідно рівнянь 1-7 (рис. 10, а).



У разі попередньої витримки на повітрі шліфа сплаву протягом 7 і 15 діб з наступною витримкою в 30% розчині КОН механізм зародження і поширення корозії залишається таким же (рис. 10, б),

Швидкість розчинення світлих фаз менша ніж темних, в результаті чого на поверхні розтину піттинга спостерігаються виступи нерозчинених світлих фаз (рис. 11, а). Поверхня самого піттинга має вигляд чешуек, які оточені світлою фазою (рис. 11, б).

## Висновки

Методом растрової електронної мікроскопії

встановлено, що сплав  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  має дендритну структуру, а зйомка типової ділянки поверхні шліфа в характеристичних випромінюваннях визначила його хімічну неоднорідність.

Рентгенівським дифрактометричним методом встановлено, що основною фазою сплаву є фази  $C_{15}$  і  $C_{14}$ . Крім того в сплаві містяться вторинні фази  $Ni_{10}Zr_7$  та  $Ni_{11}Zr_9$ .

Витримка на повітрі порошку сплаву  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  призводить до електрохімічної стабільності електродів, спресованих з цього порошку і є причиною значного покращення їх циклічної стійкості. Електрод, який за даними ЦВА показує максимальну електрохімічну стабільність (від циклу до циклу і на прямому/зворотному ході), має підвищену циклічну стійкість. Важливим є той факт, що повітряна експозиція покращує циклічну стійкість сплаву  $AB_2$ , легованого алюмінієм, що, зазвичай, проводять з метою підвищення циклостійкості за рахунок створення проникливих для водню стійких оксидних плівок.

Сплави з однаковим вмістом вторинної фази  $Ni_{10}Zr_7$  (9,1 і 9,7 об.%), мають однакову швидкість активації вихідних електродів. Збільшення фази  $Ni_{10}Zr_7$  сприяє покращенню кінетики гідрування

вихідного електроду, а витримка на повітрі порошку цього сплаву не прискорює кінетику гідрування, однак призводить до суттєвого покращення циклічної стійкості. При зменшенні вмісту фази  $Ni_{10}Zr_7$  покращення кінетики гідрування відбувається в результаті витримки порошку сплаву на повітрі.

Механізм зародження і поширення корозії сплаву без витримки і з витримкою на повітрі протягом 7 і 15 діб з наступною витримкою в 30 % розчині КОН однаковий. Згідно з дослідженнями, корозія матеріалу зароджується на міжфазній поверхні і починає поширюватися уздовж неї, що свідчить про її пітінговий характер, а поверхня самого пітінга має вигляд чешуек.

**Солонін Ю.М.** - академік, професор, доктор фізико-математичних наук, директор ІПМ НАН України,  
**Галій О.З.** – молодший науковий співробітник;  
**Грайворонська К.О.** - старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;  
**Самелюк А.В.** – науковий співробітник;  
**Петровська С.С.** – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] Ю.М. Солонін, Л.Л. Коломиец, В.В. Скороход, Сплавы-сорбенты для Ni-MH источников тока (АН Украины. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, Киев, 1993).
- [2] Б.Е. Патон. ICHMS-2001. Труды 7-ой Международной конференции по гидридам (Алушта, 2001). С. 11.
- [3] Ю.М. Солонін, Л.Л. Коломиец, С.М. Солонін, В.В. Скороход, Порошковая металлургия 7–8, 53 (2003).
- [4] Р.В. Денис, В.В. Штендер, І.Ю. Завалій, Порошковая металлургия 3-4, 117, (20150).
- [5] F.E. Lynk, J. Less-common Metals 172-174(1-2), 943 (1991).
- [6] Lu Li, Wenjiao Wang, Xiulin Fan, Xiaofeng Jin, Hai Wang, Yongquan Lei, Qidong Wang, Lixin Chen, J. Hydrogen Energy 32, 2434 (2007).
- [7] Hongge Pan, Rui Li, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Qidong Wang, J. Alloys and compounds 404-406, 669 (2005).
- [8] Lei Yongquan, Yang Xiaoguang, Wu Jing, Wang Qidong, J. Alloys and compounds 231, 573 1(995).
- [9] Ю.М. Солонін, О.З. Галій, К.О. Грайворонська, О.Ю. Хижун, Фізико-хімічна механіка матеріалів 2, 24 (2017).
- [10] Ю.М. Солонін, О.З. Галій, Е.А. Грайворонская, В.А. Лавренко, Порошковая металлургия 9-10, 101 (2017).
- [11] М.В. Карпец, О.А. Гнитецкий, С.В. Сириченко, Ю.М. Солонін, Труды 7-ой Международной конференции по гидридам (Алушта, 2001). С. 108.

Yu.M. Solonin, O.Z. Galiy, K.O. Graivoronska, A.V. Sameljuk,  
S.S. Petrovska

## The influence of air exposition of the Zr-Mn-Cr-Ni- Al alloy on cycle life

*Frantsevich Institute for Problems of Material Sciences, NAS Ukraine 3, Krzhyzhanovsky str., Kyiv, 03680, Ukraine*

It was found by scanning electron microscopy method that the  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  alloy has a dendritic structure, and the shooting of a typical section of the surface of the metallographic sample in characteristic radiation determined its chemical heterogeneity.

The X-ray diffraction method has found that the C15 and C14 are the main phases of the alloy. In addition, the alloy contains secondary phases  $Ni_{10}Zr_7$  and  $Ni_{11}Zr_9$ .

The method of potentiometric cycling has established that the air storage of  $ZrMn_{0.5}Ni_{1.2}Cr_{0.18}Al_{0.1}$  alloy powder results in an increase in the electrochemical stability of the electrodes pressed from this powder and causes a significant improvement in their cycle life. It is important that the cyclic stability of the  $AB_2$  alloy doped simultaneously with chromium and aluminum is improved, which is usually carried out in order to increase the cyclic stability due to the creation of hydrogen penetrating oxide films.

Alloys with the same content of the  $Ni_{10}Zr_7$  phase have the same activation rate of the initial electrodes. The increase in the secondary phase of  $Ni_{10}Zr_7$  leads to an improvement in the kinetics of hydrogenation of the initial electrode. Exposure to air of a powder of an alloy with an increased content of the  $Ni_{10}Zr_7$  phase does not accelerate the kinetics of hydrogenation, but it leads to a significant improvement in its cyclic stability. By reducing the amount of  $Ni_{10}Zr_7$  phase, the improvement of kinetics of hydrogenation occurs as a result of the storage of the powder of the alloy in the air.

The mechanism of origination and distribution of corrosion of the alloy without storage in air for 7 and 15 days with subsequent aging in 30% solution KOH is the same. According to investigations, corrosion of the material originates on the interphase surface and begins to spread along it, indicating its pitting nature, and the surface of the pitting itself has the form of flake.

**Keywords:** Zr-alloy, hydrogenation, exposition in air.

В.А. Сминтина<sup>1</sup>, В.М. Скобєєва<sup>2</sup>, К.О. Вергелес<sup>1</sup>, М.В. Малушин<sup>2</sup>

## Вплив органічних молекул на люмінісцентні властивості композитів на основі квантових точок CdS

<sup>1</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул.Пастера, 42, Одеса 65082, Україна, [klara2010@meta.ua](mailto:klara2010@meta.ua)  
<sup>2</sup> НДІ фізики Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, вул. Пастера, 27, Одеса 65082, Україна

Досліджено вплив барвників метиленового блакитного (МБ) і акридинового жовтого (АЖ) на спектри люмінесценції композитів барвників з квантовими точками (КТ) CdS. Показано, що спектр люмінесценції гетеросистеми нанокристалів (НК) CdS - барвник залежить від області поглинання барвника. При введенні в колоїдний розчин МБ барвника спектр люмінесценції квантових точок зміщується в червону область, а при введенні АЖ - в блакитну. Отримані результати пояснюються з точки зору передачі енергії від квантових точок CdS до барвників за механізмом Ферстера.

**Ключові слова:** квантова точка, барвник, люмінесценція, механізм передачі енергії.

Стаття поступила до редакції 05.10.2017; прийнята до друку 05.12.2017.

### Вступ

Однією з особливостей кристалів, що мають нанорозмірний діапазон і ізольовані в полімерній матриці, є істотна хімічна активність їх поверхні. Тому актуальними є експериментальні дослідження наносистем, що мають між фазні границі нанокристал-матриця і дослідження процесів, які протікають на цій границі. Гетерогенні системи містять наноконструкції та наноструктури, створені наноб'єктами з різними оптичними характеристиками. Властивості таких наноструктур обумовлені наявністю неоднорідностей, границь, що призводять до складних взаємодій електромагнітного поля зі структурними елементами.

Особливого значення набувають дослідження складних гібридних систем, що складаються з напівпровідникових квантових точок (КТ) та біологічно активних молекул. Колоїдні квантові точки (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe) з молекулами порфіринов, фталоцианинов, барвників можуть бути корисними в якості моделі гібридних наноструктур для різних видів використань. Актуальність досліджень таких наносистем обумовлена, по-перше, можливістю створення узагальнювальних уявлень щодо фізичних взаємодій між компонентами гетероконструкцій, по-друге, великим діапазоном застосування в фотокатализаторах, фотогальванічних пристроях, біосенсорах, що мають перспективність для впровадження в біомедицину і екологію

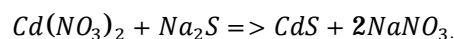
навколишнього середовища [1-6].

Одним з найбільш перспективних матеріалів для створення гібридних структур є барвник метиленовий блакитний (МБ). Властивості цього барвника дозволяють використовувати його для різних областей застосування, включаючи хімічні показники, маркери і спектрально-сенситивізаційні системи для фотогальванічних і фотокаталізу елементів [7-10].

Барвник акридиновий жовтий (АЖ) застосовується в якості індикаторів в медицині, біології, мікробіології, фармацевтиці, для виявлення залишкових мікродоз лікарських засобів, наприклад, антибіотиків на основі оксацилліна. У мікробіології використовується як мутаген при роботі з хромосомами. Це також флуоресцентний барвник і протизапальний агент місцевого застосування [11, 12].

### I. Матеріали та методика експерименту

Досліджувані нанокристали сульфід кадмію були отримані хімічним методом з розчинів солей кадмію (нітрат кадмію) і сірки (сульфід сірки) в колоїдному розчині желатини. Утворення частинок CdS відбувається в результаті обмінної реакції:



Барвники: метиленовий блакитний та акридиновий жовтий різної концентрації додавалися до колоїдного розчину сульфиду кадмію після закінчення процесу синтезу.

Спектри оптичного поглинання вимірювалися на спектрофотометрі СФ-26 в області довжин хвиль від 320 нм до 600 нм. Для зменшення похибки, пов'язаної з впливом розсіювання світла, в короткохвильовій області (320 – 360 нм) використовувався світлофільтр УСФ-2, який відтинав видиму область спектра. Похибка вимірювання не перевищувала  $\pm 1\%$ . Люмінесценція збуджувалася імпульсним лазером LCS-DTL-374QT з довжиною хвилі світла 355 нм. Потужність лазера – 35 мВт.

Середній радіус частинок оцінювався зі спектрів оптичного поглинання.

Відповідно до теорії міжзонного поглинання [13], ефективна ширина забороненої зони нанокристалів  $E_g^*$  (енергія переходу між верхнім дірковим і нижнім електронним рівнями) збільшується зі зменшенням радіусу частинок за законом:

$$\hbar\omega = E_g^* + E_{ln}^{e,h}, \quad (2)$$

де  $E_g^*$  - оптична ширина забороненої зони об'ємного кристала;  $E_{ln}^{e,h}$  - енергія розмірного квантування, обернено пропорційна квадрату радіусу наночастинки;  $l$  і  $n$  - орбітальне і головне квантове число. Енергія розмірного квантування визначається як різниця між ефективною шириною забороненої зони нанокристала і монокристала. Її можна розрахувати за формулою (2):

$$E_{ln}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \varphi_{ln}^2}{2m_{e,h} r^2}, \quad (3)$$

де  $m_{e,h}$  - ефективні маси електрона та дірки;  $r$  - середній радіус наночастинки;  $\varphi_{l,n}$  - корні функції Бесселя (для квантових чисел  $l = 0$  і  $n = 1, \varphi_{0l} = 3,142$ ).

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Користуючись формулою 3, було визначено розмір КТ CdS, який рівний  $3,1 \pm 0,3$  нм. Отримані КТ мають широку смугу люмінесценції локалізовану у  $\lambda_{\max} = 620$  нм.

На рисунку 1 представлені спектри поглинання НК CdS (крива 1), барвника МБ різної концентрації (криві 2-4) і барвника АЖ (крива 5). Барвник МБ має широку смугу поглинання в області від 450 нм до 700 нм, а акридиновий жовтий – від 320 нм до 500 нм. Представлений графік ілюструє спектри поглинання барвників при різних концентраціях.

На спектрі поглинання барвника МБ спостерігається структурна смуга, яка складається з двох компонентів, які, згідно з літературними даними [14], відповідають різним станам: молекулярному ( $\lambda = 630$  нм) і агрегованого ( $\lambda = 580$  нм) (крива 2). Довгохвильовій частині відповідає молекулярна форма, а короткохвильовій – агрегована (димери). Зі збільшенням концентрації барвника інтенсивність в агрегованому стані зростає (криві 3, 4).

Спектр поглинання КТ CdS (крива 1) збігається зі спектром поглинання барвника АЖ (крива 5) і не збігається зі спектром поглинання барвника МБ

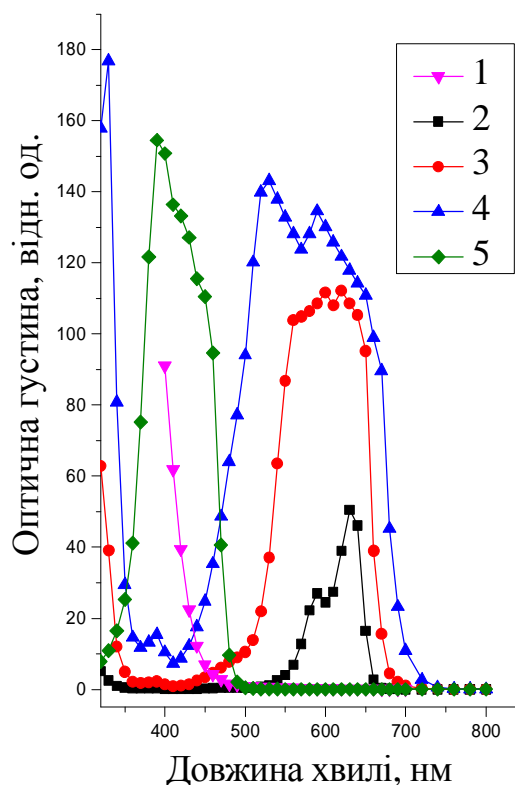


Рис. 1. Спектри поглинання НК CdS (1) та барвника МБ концентрації  $5 \cdot 10^{-6}$  М (2);  $27 \cdot 10^{-6}$  М (3);  $80 \cdot 10^{-6}$  М (4) барвника АЖ концентрації  $37 \cdot 10^{-6}$  М (5).

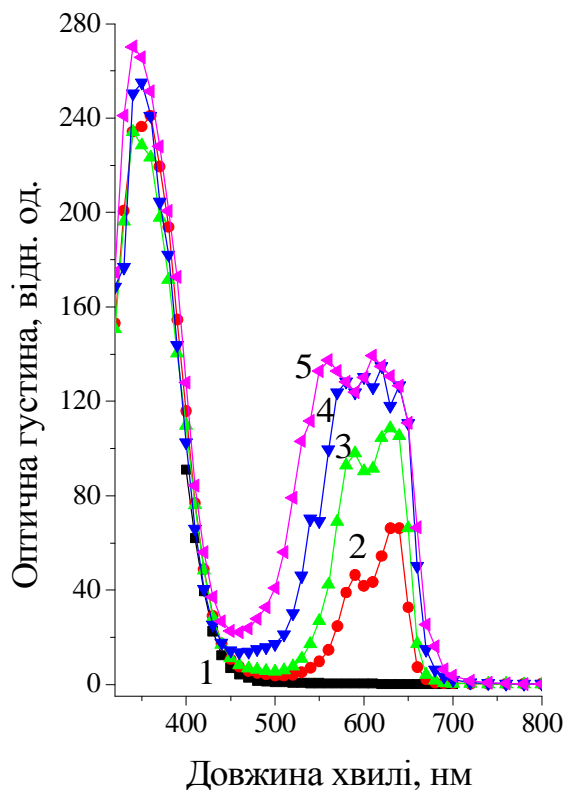
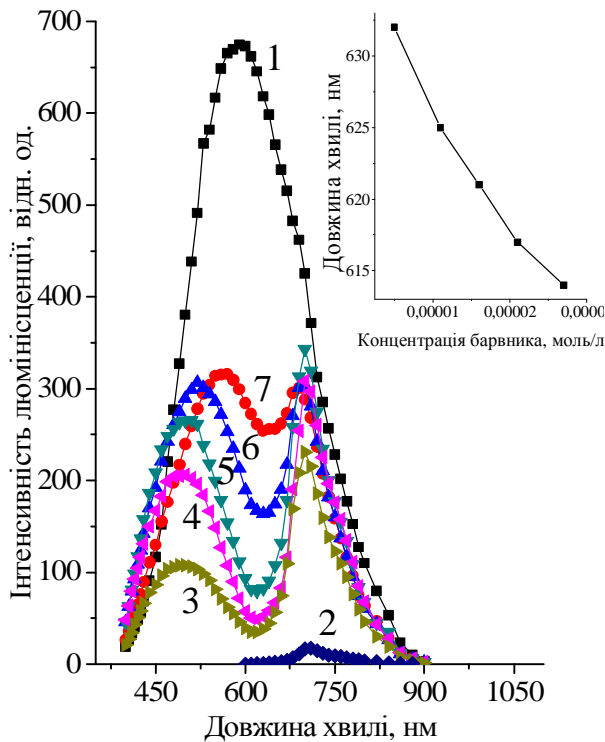


Рис. 2. Спектри поглинання НК CdS (1) і НК CdS з барвником МБ різної концентрації:  $5 \cdot 10^{-6}$  М (2);  $11 \cdot 10^{-6}$  М (3);  $16 \cdot 10^{-6}$  М (4);  $27 \cdot 10^{-6}$  М (5).



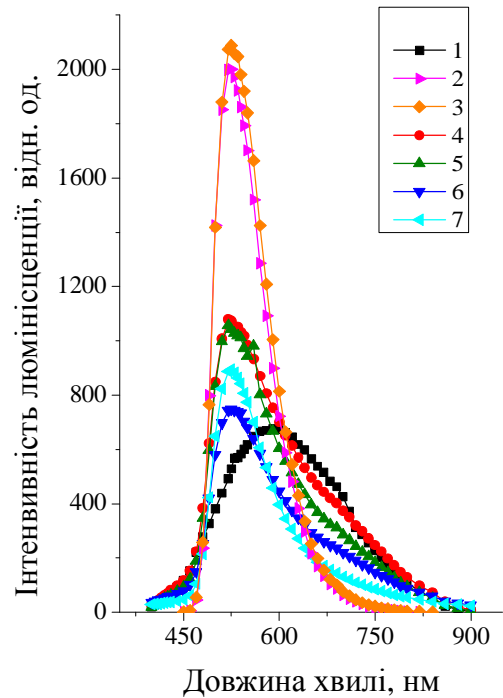
**Рис. 3.** Спектри люмінесценції НК CdS (1), барвника МБ концентрації  $5 \cdot 10^{-6}$  М (2) та НК CdS з барвником МБ, концентрації:  $27 \cdot 10^{-6}$  М (3);  $21 \cdot 10^{-6}$  М (4);  $16 \cdot 10^{-6}$  М (5);  $11 \cdot 10^{-6}$  М (6);  $5 \cdot 10^{-6}$  М (7). На вкладці: залежність положення мінімуму на спектрі люмінесценції наносистеми CdS-барвник від концентрації барвника.

(криві 2-4).

Спектр поглинання системи КТ CdS-барвник МГ представлений на рисунку 2. Короткохвильова частина спектра збігається з кривою поглинання НК CdS, а довгохвильова частина – зі спектром поглинання барвника. Звернемо увагу на те, що в області 355 нм (довжина хвилі збуджуючого лазера) барвник не поглинає і ця довжина хвилі є збуджуючим світлом тільки для НК CdS. Це зауваження є істотним при поясненні наступних результатів.

Спектри люмінесценції НК CdS (рис. 3, крива 1) мають інтенсивну люмінесценцію з максимумом  $\lambda = 600$  нм. При додаванні барвника МБ до колоїдного розчину з найменшою концентрацією –  $5 \cdot 10^{-6}$  М (рис. 3, крива 7) інтенсивність барвника зростає в 20 разів відносно барвника в початковому стані (крива 2). При цьому контур люмінесценції зазнає істотних змін, а саме, зникає люмінесценція довгохвильової частини фотолюмінесценції НК CdS і з'являється більше вузька смуга барвника з максимумом в області 700 нм, інтенсивність якої залежить від концентрації барвника.

Барвник поглинає в області від 550 нм до 650 нм, а випромінює в області великих довжин хвиль. Характерно, що в області поглинання барвника люмінесценція НК CdS відсутня. Весь спектр складається з двох смуг, а саме, мінімум світіння



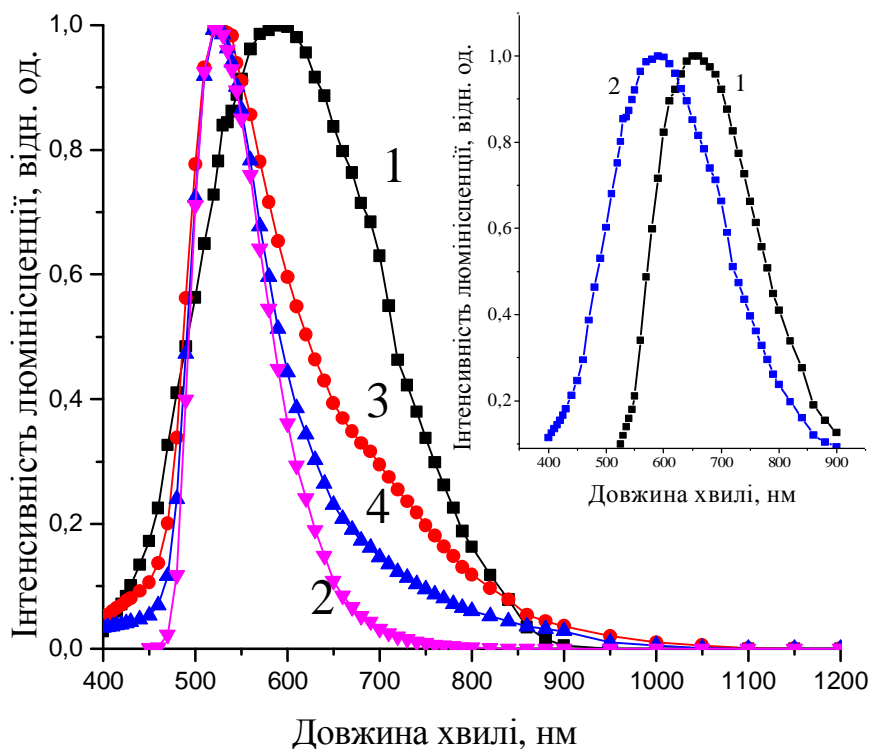
**Рис. 4.** Спектри люмінесценції НК CdS (1), барвника АЖ концентрацій:  $37 \cdot 10^{-6}$  М (2),  $183 \cdot 10^{-6}$  М (3) та НК CdS з барвником АЖ концентрацій:  $7 \cdot 10^{-6}$  М (4),  $22 \cdot 10^{-6}$  М (5),  $37 \cdot 10^{-6}$  М (6),  $183 \cdot 10^{-6}$  М (7).

системи КТ CdS – барвник МБ відповідає максимуму люмінесценції КТ CdS.

Зміна інтенсивності люмінесценції в мінімумі люмінесценції гетеро системи КТ CdS - барвник МБ показана на вставці до малюнка 3. Інтенсивність люмінесценції НК CdS з барвником в області 620 нм зі збільшенням концентрації барвника зменшується.

Зі збільшенням концентрації барвника ширина області його поглинання збільшується (рис. 3). Люмінесценція НК CdS у відповідній області поглинання барвника зменшується (рис.3, криві 3-7). Закономірність, яку ми спостерігаємо, може бути пояснена з точки зору процесів перепоглинання в цій структурі і передачею енергії люмінесценції НК CdS барвнику в тій області, де він поглинає [15-18]. Для підтвердження цього механізму було проведено аналогічний експеримент з барвником, який має смугу поглинання в короткохвильовій області.

Спектр поглинання і барвника АЖ, і НК CdS знаходяться в одному інтервалі довжин хвиль (рис. 1). На рисунку 4 представлені спектри люмінесценції НК CdS (крива 1), барвника (криві 2,3) і НК CdS з барвником (криві 4-7). Видно, що в цій структурі відбувається перепоглинання барвником енергії, яка відповідає короткохвильовій частині смуги люмінесценції НК CdS. В результаті чого в цій області спостерігається люмінесценція барвника. У той же час, в довгохвильовій області спектр люмінесценції НК CdS залишається незмінним. Особливо це помітно в розчинах, що містять різні концентрації барвника, а саме, при збільшенні концентрації барвника внесок люмінесценції НК сульфиду кадмію в збудження люмінесценції



**Рис. 5.** Нормовані спектри люмінесценції НК CdS (1), барвника АЖ концентрації  $37 \cdot 10^{-6}$  М (2) та НК CdS з барвником АЖ, концентрації:  $37 \cdot 10^{-6}$  М (3),  $183 \cdot 10^{-6}$  М (4). Вставка: Спектри люмінесценції НК CdS: без барвника (1), та з барвником (2). Спектр ФЛ (2) був отриманий в результаті віднімання кривої 2 з кривої 3.

барвника зростає. Це також підтверджується нормованими спектрами цих кривих (рис. 5).

Шляхом вирахування кривої 2 з кривої 3 (рис. 5) було отримано спектр люмінесценції сульфиду кадмію, який сформований в результаті поглинання частини енергії його люмінесценції барвником (рис. 5, вставка).

Спостерігається, що люмінесценція короткохвильової частини відсутня, так як, ця енергія була поглинена барвником.

## Висновки

В результаті дослідження впливу барвників МБ і АЖ на ФЛ КТ CdS виявлена трансформація спектра ФЛ КТ. Спектр люмінесценції гетеросистеми КТ CdS - барвник залежить від області поглинання барвника. При введенні в колоїдний розчин барвника МБ спектр люмінесценції КТ зміщується в червону

область, а при введенні АЖ - в блакитну.

Показано, що люмінесценція барвників збуджується світлом люмінесценції КТ CdS, а при збільшенні концентрації барвників внесок люмінесценції КТ CdS в збудження люмінесценції барвників зростає.

Механізм, що обумовлює трансформацію контуру спектра ФЛ КТ CdS пов'язаний з процесами перенесення енергії від НК CdS до барвників.

**Сминтина В.А.** – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри експериментальної фізики;

**Скобєєва В.М.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри експериментальної фізики, завідувач лабораторії нано- та мікроелектроніки;

**Вергелес К.О.** – аспірант;

**Малушин М.В.** – старший науковий співробітник лабораторії нано- та мікроелектроніки.

- [1] Zh. Han, N. Wang, H. Zhang, X. Yang, Journal of Applied Spectroscopy 83(6), 1007 (2017).
- [2] Herman Sander Mansur and Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur, J. Mater. Chem. 22, 9006 (2012).
- [3] Fábio P Ramanery, Alexandra AP Mansur, and Herman S Mansur. One-step colloidal synthesis of biocompatible water-soluble ZnS quantum dot/chitosan nanoconjugates Nanoscale Res Lett. 8(1), 512 (2013).
- [4] A. Moulick, V. Milosavljevic, J. Vlachova, R. Podgajny, D. Hynek, P. Kopel, V. Adam, International Journal of Nanomedicine 12, 1277 (2017).
- [5] J. Reyes-Esparza, A. Martínez-Mena, I. Gutiérrez-Sancha, P. Rodríguez-Fragoso, G. Gonzalez de la Cruz, R. Mondragón, L. Rodríguez-Fragoso. J Nanobiotechnology 13, 83 (2015).
- [6] S. Zhang, R. Geryak, J. Geldmeier, S. Kim, and Vladimir V. Tsukruk, Chem. Rev. (2017).

- [7] S. Jockusch, D. Lee, Nicholas J. Turro, and Edward F. Leonard. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 93, 7446 (1996).
- [8] D. Gabrielli, E. Belisle, D. Severino, Alicia J Kowaltowski, Mauricio S Baptista, Photochem Photobiol 79(3), 227 (2004).
- [9] M.S. Smirnov, O.V.Ovchinnikov T.S.Shatskikh, A.G.Vitukhnovsky, S.A.Ambrozevich, A.S.Perepelitsa, Journal of Luminescence 156, 212 (2014).
- [10] E M Tuite, J M Kelly, J Photochem Photobiol 21 (2-3), 103 (1993).
- [11] Н. О. Геокчян, А. А. Егіазарін, Вісник хірургії Вірменії імені Г. С. Тамазян 1 (66), 30 (2009).
- [12] Н.О. Геокчян, Вестник хирургии Армении. 2(71), 109 (2011).
- [13] Ал. Л. Эфрос, А. Л. Эфрос. Физ. и техн. Полупроводников, 16(7), 1209 (1982).
- [14] Б. И. Шапино. Успехи химии, 75 (5), 484 (2006).
- [15] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Е. Н. Бодунов, Успехи физических наук. 166 (3), 279 (1996).
- [16] В. Н. Брегер, Ю. Л. Колесников, А. В. Сечкарев, Оптика и спектроскопия. 78 (2), 249 (1995).
- [17] А.Г. Витухновский, А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, Р.Б. Васильев, П.Н. Брунков, Д.Н. Бычковский, Физика и техника полупроводников. 47 (7), 962 (2013).
- [18] I.L. Medintz, A. R. Clapp, J. S. Melinger, J. R. Deschamps, H. Mattoussi. A Reagentless, Advanced materials 17 (20), 2450 (2005).

V.A. Smyntyna<sup>1</sup>, V.M. Skobeeva<sup>2</sup>, K. A. Verheles<sup>1</sup>, N.V. Malushin<sup>2</sup>

## **Influence of Organic Molecules on the Luminescent Properties of Composites Based on CdS Quantum Dots**

<sup>1</sup>I.I. Mechnikov National University of Odessa, Pastera St. 27, Odessa 65026, Ukraine, [klara2010@meta.ua](mailto:klara2010@meta.ua)

<sup>2</sup>I.I. Mechnikov National University of Odessa, Dvoryanskaya St. 2, Odessa 65026, Ukraine

The influence of dyes of methylene blue (MB) and acridine yellow (AY) on the spectra of luminescence of dye composites with quantum dots (QD) of CdS is investigated. It is shown that the luminescence spectrum of the heterosystem of nanocrystals (NC) CdS - dye depends on the absorption region of the dye. When injected into the colloidal solution of the MB of the dye, the spectrum of the luminescence of the quantum dots is shifted to the red region, and when the AY is introduced into the blue. The obtained results are explained in terms of the transfer of energy from the quantum dots of CdS to the dyes by the Forster mechanism.

**Key words:** quantum dot, dye, luminescence, mechanism of energy transfer.



Л.В. Сиса<sup>1</sup>, Л.П. Шевчук<sup>2</sup>, А.З. Концур<sup>1</sup>

## Покращення параметрів сорбції іонів нікелю бентонітом внаслідок опромінення його надвисокочастотними хвилями

<sup>1</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності (ЛДУ БЖД), 79007, м. Львів, вул. Клепарівська, 35;  
e-mail: [teacher\\_leon@ukr.net](mailto:teacher_leon@ukr.net)

<sup>2</sup>Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького; 79010, м. Львів, вул. Пекарська, 69;  
e-mail: [l\\_shevchuk@ukr.net](mailto:l_shevchuk@ukr.net)

Досліджено сорбційні характеристики за Нікелем природного глинистого матеріалу бентоніту, підготовленого спеціальним опроміненням його надвисокочастотними електромагнітними хвилями («мікрохвилями»). Перед початком сорбційної очистки модельних розчинів вивчено фазовий склад вказаного сорбенту рентгенівським методом порошку. На прикладі процесу сорбції іонів Нікелю з водних розчинів у статичних умовах показано, що зразок цього сорбенту, попередньо зволожений та опромінений «мікрохвилями», виявляє у 2,7 рази кращі сорбційні властивості, ніж необроблений (нативний) зразок. Розраховано сорбційні параметри підготовленого з використанням «мікрохвиль» та нативного зразків бентоніту за рівняннями моделі Ленгмюра. Гранична ємність за Нікелем опроміненого сорбенту становить 16,4 мг/г (0,28 ммоль/г), в той час як для нативного бентоніту значення аналогічного параметру складає 6,0 мг/г (0,10 ммоль/г). Причиною такого посилення сорбційних властивостей може бути зміна кристалічної структури та розподілу мікропор на поверхні сорбенту під дією «мікрохвиль» у водному середовищі. Висловлено припущення, що спільна дія двох факторів – опромінення «мікрохвилями» та гідротермальна деструкція - впливає на приповерхневу структуру глинистого матеріалу, розподіл макро- та мікропор, активізацію поглинаючої поверхні, а це, у свою чергу, призводить до зміни сорбційних параметрів. Вирішальними факторами у процесах попередньої підготовки сорбенту за допомогою «мікрохвиль» мають бути оптимальна потужність та час опромінення.

**Ключові слова:** очистка води, сорбент, бентоніт, Нікель, активація, мікрохвилі.

*Стаття постуила до редакції 18.09.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

### Вступ

Важкі метали, серед яких і Нікель, є важливою, але й небезпечною складовою природних вод. У річкових незабруднених і слабо забруднених водах концентрація Нікелю коливається зазвичай від 0,8 до 10 мкг/дм<sup>3</sup>; в забруднених вона становить кілька десятків мікрограмів в 1 дм<sup>3</sup>. Середня концентрація нікелю в морській воді – 2 мкг/дм<sup>3</sup>, у звичайних підземних водах – порядку 10<sup>3</sup> мкг/дм<sup>3</sup>. У підземних водах, що омивають нікельовмісні гірські породи, концентрація нікелю іноді зростає до 20 мг/дм<sup>3</sup> [1].

Як мікроелемент, Нікель бере участь, в основному, в процесі кровотворення і входить до складу червоних клітин крові (еритроцитів). Крім цього, важлива його роль в окисно-відновних процесах організму. У тканинах і органах розподіляється наступним чином: м'язи, печінка, легені, нирки, підшлункова залоза, головний мозок,

щитовидна залоза. Це ті органи, в яких відбуваються основні процеси обміну.

З урахуванням цього, увага багатьох спеціалістів та дослідників у галузі водоочистки зосереджена зараз на пошуку та вдосконаленні найбільш ефективних методів очистки вод від надлишку іонів важких металів, в т.ч. Нікелю.

Сорбція є одним з типових методів очистки води від забруднювачів, зокрема, і згаданих металів. Головною проблемою такого методу є пошук дешевих, але високопродуктивних сорбентів для використання їх як у нативному вигляді, так і після регенерації. Значні затрати енергії та реактивів на попередню очистку, активацію та регенерацію синтетичних сорбентів сильно впливають на вартість водоочистки. У цьому плані перспективним є оптимізація способів використання глинистих природних матеріалів з високими сорбційними характеристиками [2].

Бентонітові глини використовуються у процесах

сорбційної очистки досить давно – як у промислових, так і в побутових цілях [3]. Питання щодо використання цих гірських порід в якості сорбентів для очистки природних та стічних вод є актуальним і набуває все більшого значення, оскільки поширеність цих матеріалів, простота у видобуванні та відповідна їх дешевизна робить процес водоочистки менш затратним [4].

Перспективним напрямком підвищення ефективності процесу сорбційної очистки води та наступної регенерації сорбентів є використання для цієї мети надвисокочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ або «мікрохвиль»). На даний час такі дослідження проведено на прикладі окремих синтетичних сорбентів, у той час як природні глинисті матеріали у цьому плані вивчені дуже мало.

Метою нашої роботи було визначення параметрів сорбції іонів Нікелю з водних систем на зразках природного сорбенту бентоніту у нативному (необробленому) стані та після попередньої обробки його з використанням НВЧ ЕМВ.

## I. Стан вивченості проблеми

За хімічною природою та фазовим складом бентоніти є композиціями алюмосилікатних мінералів. Загальна формула цих мінералів може бути представлена як:



де  $MeO_k$  – оксиди металів (заліза, лужних і лужноземельних металів та ін.)

Основною складовою частиною бентонітів, як правило, є алюмосилікатні матеріали типу монтморилоніту, хлориту, гідроліти тощо. У кристалохімічному плані усі вони мають негативно заряджений тривимірний алюмосилікатний каркас зі

строго регулярною структурою. У проміжках цього каркасу знаходяться гідратовані позитивні іони лужних і лужноземельних металів, які компенсують заряд каркасу, і молекули води. У адсорбційні порожнини цих матеріалів сорбується лише молекули речовин, критичний розмір яких менше ефективного розміру вхідного вікна [5].

Загальними фізико-хімічними характеристиками бентонітових глин є велика питома поверхня та висока дисперсність, наслідком яких є хороші показники адсорбції, а також помітна здатність до набухання (бентонітове число), термостабільність тощо.

З метою підсилення цінних властивостей (у першу чергу сорбційних) бентоніти піддають активації або модифікації, для чого використовують різноманітні фізичні та хімічні процедури. Вплив цих процедур на процес сорбції іонів нікелю бентонітом вивчався багатьма авторами [6-10 та ін.]. Як правило, порівняльному вивченню піддавали зразки бентоніту без попередньої обробки (нативні) та після хімічної активації (содою, кислотами, органічними реагентами тощо).

У табл. 1 зведено невелику частину результатів вивчення сорбційних властивостей бентоніту по відношенню до іонів Нікелю, отриманих різними авторами протягом останніх десятиліть. За їх даними, максимальна сорбційна ємність цього сорбенту за Нікелем складає: у нативному стані – від 6 до 30 мг/г; після активації розчином соди – більше 300 мг/г.

Слід відзначити значний розкид числових значень граничної сорбційної ємності для зразків бентоніту з різних родовищ. У згаданих вище статтях автори не завжди наводять гранулометричний склад зразків, хоча основною причиною такого розкиду результатів може бути саме відмінність у розмірах зерен сорбенту.

Питання регенерації популярних класичних

Таблиця 1

Порівняння параметрів сорбції бентонітом іонів нікелю з водних розчинів

Зразок	Підготовка	Масове співвідн. «сорбент: розчин»	Гранична сорбційна ємність		Джерело
			ммоль/г	мг/г	
Бентоніт Зирянського р-ща (Курганська обл., Росія)	нативний, просушений при 105 °С	1 : 100	0,12 1,20	6,9 (рН~7) 70,7 (рН~10)	[6]
	содова активація		5,47	321	
Бентоніт Таганського р-ща (Казахстан)	содова активація	невід.	0,60	35	[7]
Бентоніт Хакаського р-ща (Алтай)	содова активація	невід.	1,11	65	[8]
Бентоніт «комерційний» (Росія)	нативний	1 : 400	0,10	6,0	[9]
	активованій ультразвуком	1 : 40	0,33	19,2	
Фаза монтморилоніту, виділена з бентоніту Дашуківського р-ща (Черкаська обл.)	нативний	1 : 1000	0,44 – 0,56	26 - 33	[10]
	содова активація		2,37 – 3,05	139 - 179	

сорбентів після очистки ними природних та стічних вод вивчалось досить широко [11 та ін.], але щодо природних сорбентів у цьому плані в науковій літературі приділяється значно менше уваги. Більше того, вплив НВЧ ЕМВ на сорбційні властивості та можливість регенерації саме глинистих матеріалів практично не вивчався. Автори даної роботи розпочали такі дослідження у своїх попередніх публікаціях – вивчення процесів сорбції біогенних іонів на природному та стимульованому НВЧ ЕМВ бентоніті [12, 13].

## II. Методика виконання досліджень

Існує ряд методик очистки природного бентоніту, які вимагають значних затрат часу та додаткового обладнання. Оскільки важливим завданням наших досліджень є мінімізація затрат на процес сорбційної очистки вод, то у даній роботі ми використовували неочищений зразок сорбенту. Зокрема, досліджувався бентоніт тонкого помолу, придбаний у загальній торговельній мережі (т. зв. «комерційний»).

Для уточнення фазового складу робочого зразка вказаного сорбенту було проведено вивчення його за допомогою рентгенофазового аналізу. Зйомка дифрактограми зразка нативного бентоніту (без спеціальної обробки) виконувалась методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням мідного відфільтрованого випромінювання. Якісний фазовий склад зразка визначався шляхом індексації піків  $hkl$  відповідних мінералів за їх табличними значеннями  $d/n$ ; кількісний фазовий склад – за інтегральними інтенсивностями (площами) відповідних піків дифрактограми [14].

Сорбційні властивості бентоніту вивчали у статичних умовах. Досліджували як нативний («комерційний») зразок, так і попередньо підготовлений комбінованим способом: промивкою його дистильованою водою одночасно з дією НВЧ ЕМВ.

Відомо, що дія «мікрохвиль» на водні системи призводить до їх нагріву. Тобто, такий спосіб попередньої обробки сорбентів поєднує у собі їх гідротермальну очистку з високочастотним опроміненням. Цей процес можна вважати і очисткою від природних забруднень, і активацією, і модифікацією, тому раніше нами було запропоновано вживати термін «стимуляція» [12].

Зокрема, для «стимуляції» нативного бентоніту його наважки масою 1,0 г поміщали у скляні колби місткістю 250 мл, заливали 30 мл дистильованої води та піддавали дії НВЧ ЕМВ середньої потужності протягом 180 сек. Після відстоювання отриманої суспензії залишки промивної води обережно знімали з сорбента за допомогою вакуумної помпи. У цих же колбах проводили абсорбційну очистку робочих розчинів.

В якості джерела НВЧ ЕМВ використовувався розроблений та виготовлений авторами генератор на магнетроні моделі М-10. Використано стандартну схему включення приладу: без імпульсного модулювання; діапазон випромінювання 2,45 ГГц;

вихідна потужність 790 Вт. Для кращого розподілення та концентрування випромінювання використовувалась рупорна антена.

Моделльні розчини сульфату Нікелю («моделі») виготовляли із просушеної солі кваліфікації «ч» та дистильованої води. Робочі розчини отримували із модельних шляхом кратних розбавлень дистильованою водою. Вплив кислотності середовища робочих розчинів у процесі сорбції на величину сорбційних параметрів у даній роботі не досліджували (процес сорбції проводився у нейтральному середовищі,  $pH \sim 6$ ). Дослідження виконувались при кімнатній температурі (22 - 24°C).

У колби з нативним або НВЧ-підготовленим бентонітом заливали по 200 мл робочого розчину та виконували процес сорбційної очистки: 3-разове перемішування та відстоювання. Загальна тривалість контакту бентоніту та розчину становила близько 24 годин. Після відстоювання сорбат обережно зливали з осаду без фільтрування, і лише тоді, для стабілізації іонів  $Ni^{2+}$ , у розчини додавали невеликі кількості нітратної кислоти до отримання  $pH \sim 2$ .

Концентрації іонів  $Ni^{2+}$  у модельних та робочих розчинах визначались атомно-абсорбційним методом за відомими методиками на спектрометрі С-115.М-1. Окремі проби робочих розчинів (внутрішньо-лабораторний контроль) вивчались на вміст іонів нікелю за методикою фотометричного визначення цього іону реакцією з диметилглюксимом із використанням електрофотокolorиметра КФК-2 [15].

Підготовка сорбенту, виготовлення модельних і робочих розчинів, безпосередньо процес сорбції проводились у НДЛ екобезпеки ЛДУ БЖД; атомно-абсорбційні дослідження – у лабораторії промислової токсикології Львівського медичного університету ім. Данила Галицького.

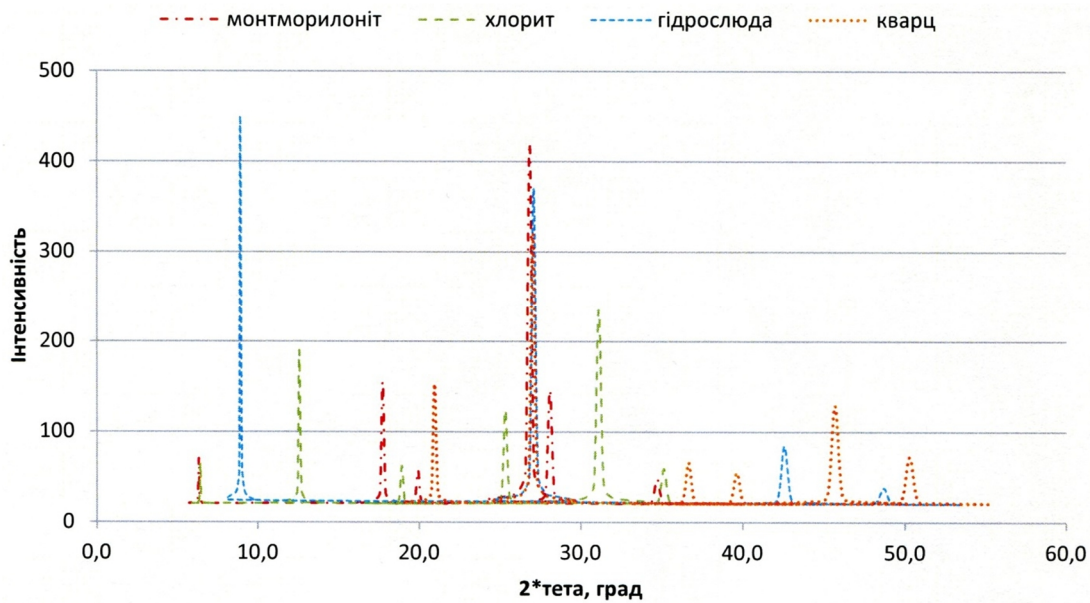
Опрацювання експериментальних результатів - побудову ізотерм адсорбції, їх графічну та аналітичну обробку, розрахунки сорбційних параметрів - здійснювали за класичними методиками: Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича та ін. [16]. За числовими значеннями критеріїв статистичної оцінки вибрані ті моделі, які найкоректніше описують кожен ізотерму.

## III. Результати та обговорення

Фазовим аналізом дифрактограми нативного зразка бентоніту встановлено, що у його складі присутні 4 мінерали у приблизно рівних кількостях: гідролюда (бл. 27 % ат.); монтморилоніт (бл. 25 % ат.); кварц (бл. 22 % ат.) та хлорит (бл. 20 % ат.); серед домішок - кальцит, силвініт та інші мінерали.

Дифрактограма нативного зразка бентоніту ( $SiK_{\alpha}$  – випр.) після відповідної цифрової обробки наведена на рис. 1; результати її фазового кристалохімічного аналізу – у табл. 2.

В якості модельного було виготовлено водний розчин сульфату Нікелю з концентрацією 250 мг/дм<sup>3</sup> (за металом). Подальшим покроковим розбавленням його у 1,5 рази отримано серію робочих розчинів в

Рис. 1. Результати рентгенофазового аналізу дифрактограми нативного зразка бентоніту (CuK $\alpha$  – випр.).

Таблиця 2

Результати фазового кристалохімічного аналізу нативного зразка бентоніту

2 $\theta$ , град	d <sub>hkl</sub> , Å	Інтенсивність, відн. од.	Фаза (мінерал)
6,33	13,82	50	монтморилоніт
6,42	14,00	45	хлорит
8,93	10,00	430	гідрослюда
12,58	7,08	170	хлорит
17,75	4,99	135	монтморилоніт
18,92	4,69	42	хлорит
19,92	4,45	37	монтморилоніт
20,95	4,24	133	кварц
23,18	3,86	15	кальцит
25,32	3,53	104	хлорит
26,82	3,35	400	монтморилоніт
27,02	3,28	300	кварц
27,08	3,32	350	гідрослюда
28,07	3,18	126	монтморилоніт
29,56	3,03	114	кальцит
31,10	2,88	215	хлорит
34,68	2,58	28	монтморилоніт
35,10	2,56	39	хлорит
36,18	2,48	42	кальцит
36,62	2,45	46	кварц
39,58	2,28	23	кальцит
39,62	2,26	35	кварц
42,58	2,13	64	гідрослюда
45,68	1,98	109	кварц
48,68	1,87	18	гідрослюда

інтервалі концентрацій іонів Ni<sup>2+</sup> від 250 до 6,6 мг/дм<sup>3</sup>.

Аналіз ізотерм адсорбції іонів нікелю з модельних розчинів на зразках бентоніту, який не проходив попередньої обробки (нативному), та опроміненому НВЧ ЕМВ протягом 180 с у малій кількості води (тобто, «стимульованому»), показав наступне.

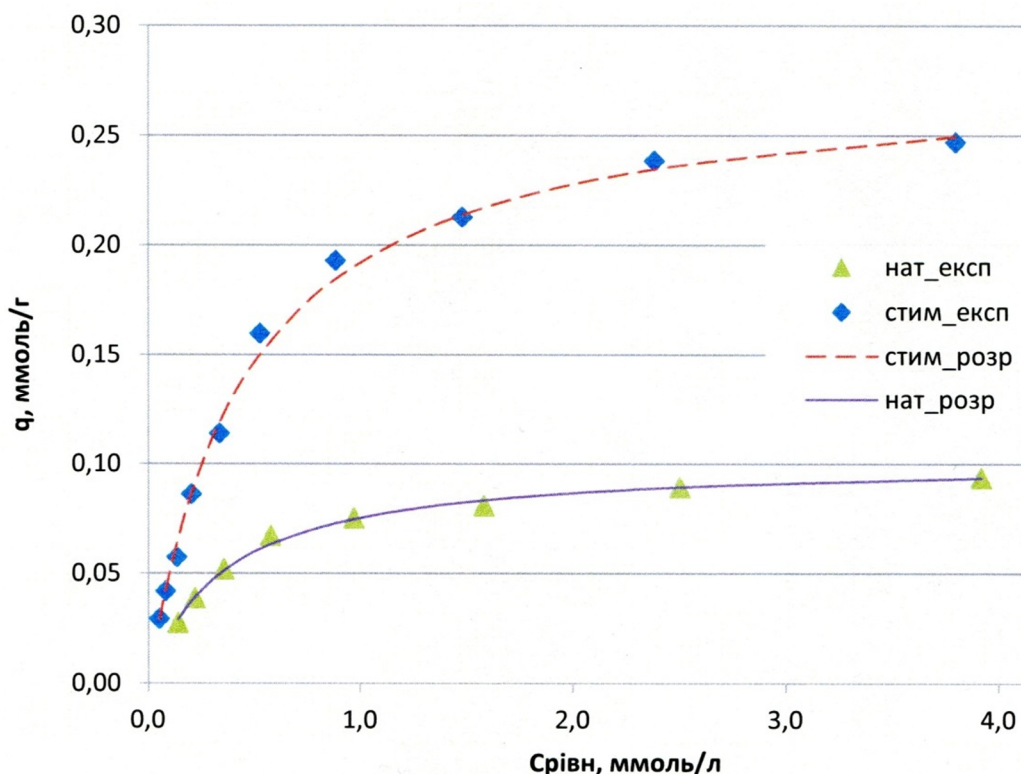
Найбільш чітку залежність в обох випадках

показала обробка ізотерми за класичним лінійним рівнянням Ленгмюра (формули 1 і 2; рис. 2):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V, \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_\infty K} + \frac{1}{q_\infty} C_e, \quad (2),$$

де  $q_e$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;  $q_\infty$  –



**Рис. 2.** Ізотерми адсорбції іонів Нікелю на зразках бентоніту нативного (нижній графік) та опроміненого НВЧ ЕМВ («стимульованого»; верхній графік).

гранична сорбційна ємність (моношару), ммоль/г;  $C_0$  та  $C_e$  - концентрації іонів міді до та після сорбції, ммоль/л;  $m$  – маса бентоніту, г;  $V$  – об’єм розчину, л;  $K$  – константа сорбційної рівноваги.

Загальний хід ізотерм адсорбції в обох випадках є подібним, але значення сорбційних параметрів помітно відрізняються. Зокрема, розраховані за рівняннями (1) і (2) константи ліній тренду вказують, що загальна гранична ємність за нікелем у «стимульованого» сорбенту у 2,7 раза вища, ніж у необробленого зразка (табл. 3). У свою чергу, константа сорбційної рівноваги опроміненого зразка є на 22 % меншою, ніж у нативного. Це говорить про те, що сорбційна рівновага між розчином та «стимульованим» сорбентом настає у 1,3 раза швидше, ніж у випадку нативного зразка.

Як відомо, механізм сорбції забруднень на глинистих матеріалах досить складний і включає цілий ряд фізико-хімічних процесів, в т. ч. ван-дер-ваальсову взаємодію молекул сорбату з розвинутою

поверхнею мікрочастинок силікатів та кулонівську взаємодію поляризованих молекул (іонів) сорбату з позитивно зарядженими ділянками поверхні сорбенту, що містять іони  $H^+$ ,  $Al^{3+}$  та інші [5]. Окрім молекулярної та кулонівської складових, значний внесок у сорбційний процес на бентонітовій глині вносить іонообмінний механізм [17].

Глинисті мінерали, які володіють схожими елементами структури (шарами тетраедрів та октаедрів), різняться між собою способами сполучення їх у пакети. Крім того, вони відрізняються природою та енергією зв’язку між цими пакетами, характером заселення тетраедричних та октаедричних сіток і цілим набором інших, більш тонких структурних особливостей. У сукупності, всі ці фактори створюють величезну різноманітність фізико-хімічних властивостей окремих представників алюмосилікатів, оскільки властивості будь-якого дисперсного матеріалу багато в чому визначаються саме будовою його складових частин.

На даний час можна виділити дві основні причини, які зумовлюють ємність катіонного обміну глинистих матеріалів:

1) заміщення чотирихвалентного кремнію трьохвалентним алюмінієм в тетраедричних сітках і трьохвалентного алюмінію іонами нижчої валентності в октаедричних сітках, що спричинює появу негативного некомпенсованого заряду структурної комірки;

2) розрив хімічних зв’язків у тетраедричних і октаедричних сітках кристалів глинистих мінералів, що призводить до появи на їх бокових гранях гідроксильних груп, атоми водню в яких здатні вступати в реакції обміну.

**Таблиця 3**  
Параметри процесу сорбції іонів Нікелю на бентоніті

Зразок	Гранична сорбційна ємність		Константа сорбційної рівноваги
	ммоль/г	мг/г	
Нативний	0,102	5,98	2,82
Стимульований	0,279	16,40	2,20
Кратність зміни	2,74		1,28

Щодо першого випадку, то найчастіше новостворений негативний заряд кристалічної ґратки урівноважується внутрішньоструктурними змінами: наприклад, протилежним за знаком зарядом, який виникає за рахунок заміни частини структурних атомів кисню гідроксильними іонами. Цей же ефект створюють «власні» (внутрішньоструктурні) катіони металів, що можуть займати частину вакантних октаедричних позицій.

Крім того, надлишковий негативний заряд ґратки може бути компенсований позаструктурними обмінними катіонами. Вони найчастіше розташовуються на базальних площинах часток глинистого матеріалу. Енергія взаємодії таких іонів з поверхнею залежить не тільки від їх валентності і розміру, але й від місця локалізації заряду ґратки.

Зокрема, заряди, зумовлені гетеровалентним ізоморфізмом в октаедричній сітці, перебувають далі від поверхні пакетів, ніж заряди, які виникають за рахунок нестехіометричної заміни в тетраедричних сітках. Відповідно, катіони, які нейтралізують негативний заряд октаедричної сітки, будуть зв'язані з поверхнею слабшими силами у порівнянні з катіонами, які нейтралізують заряд тетраедричної сітки.

Якщо густина заряду тетраедричних сіток мінералів типу 2:1 висока (1,5 одиниці на елементарну комірку і вище), а в якості його компенсатора виступають великі однозарядні катіони, то вони, за винятком катіонів на базальних гранях кристалу, виявляються, фактично, необмінними (наприклад, міжпакетні іони  $K^+$  у слюдах).

У другому випадку, головну роль відіграють властивості самих гідроксильних груп. Якщо вони зв'язані з катіонами  $Al^{3+}$  або  $Mg^{2+}$  октаедричного шару, то їх можна, у першому наближенні, прирівняти до груп  $OH^-$  на поверхні гідратованих оксидів алюмінію або магнію.

Таким чином, поряд з ізоморфним заміщенням у кристалічній ґратці джерелом катіонообмінної здатності глинистих мінералів виступають також гідроксильні групи, розташовані на бокових гранях та ребрах їх кристалів і зв'язані з атомами кремнію. Поява негативного заряду в  $Si-O$  – сітках цих матеріалів внаслідок ізоморфного заміщення  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  в частині тетраєдрів посилює кислотні властивості угруповань  $\equiv Si-OH$ , і тому обмін їх протонів на інші катіони стає значно полегшеним відносно кремнезему.

Іншими словами, під час розгляду питання про причини катіонообмінної здатності глинистих мінералів, цілком природно говорити не про вибір між двома описаними вище механізмами іонного обміну, а про ту роль, яку вони відіграють у визначенні ємності цього обміну для того чи іншого представника групи філосилікатів.

Наприклад, у випадках монтморилоніту і вермикуліту ізоморфні заміщення створюють 80 % від всієї ємності катіонного обміну, а 20 % ємності є наслідком «порушення зв'язків» [5]. Підтвердженням такого припущення може служити той факт, що після термічної обробки при 250 - 300°C Li-форм окремих

зразків монтморилоніту, які в нативному стані практично не містять ізоморфних заміщень у тетраедричних шарах, спостерігалось падіння їх обмінної ємності на 82 – 85 % [10].

Очевидно, в процесі опромінення поверхні алюмосилікатних кристалів «мікрохвилями» у безпосередньому контакті з молекулами води змінюється механізм сорбції (у порівнянні з нативним бентонітом). Зокрема, існує ймовірність, що крім іонообмінного механізму (заміна іонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  або лужних металів на  $Ni^{2+}$ ) вступає в дію ще й фізична сорбція іонів Нікелю у новостворених мікропорах.

Автори даної статті вважають, що спільна дія двох факторів (НВЧ-опромінення та гідротермальної деструкції поверхні сорбенту) помітно впливає на кристалічну структуру глинистого матеріалу, на розподіл макро- та мікропор, активізацію поглинаючої поверхні тощо, а це, у свою чергу, призводить до зміни сорбційних параметрів.

Підтвердити або відкинути це припущення можна було б за результатами прецизійного рентгеноструктурного аналізу зразків бентоніту, опроміненого НВЧ ЕМВ з одночасною промивкою водою, однак такі роботи є досить специфічними і вартують окремого дослідження.

У будь-якому випадку можна стверджувати, що у порівнянні з необробленим зразком, НВЧ-опромінений бентоніт має кращі сорбційні характеристики за іонами Нікелю, тому може бути перспективним сорбентом для очистки природних та стічних вод саме від цих поллютантів.

Вирішальними факторами у процесах попередньої підготовки сорбенту за допомогою НВЧ ЕМВ, очевидно, мають бути оптимальна потужність та доза опромінення. Сам процес виготовлення та налаштування установки для НВЧ-опромінення є нескладним, затрати електроенергії під час її роботи відносно невеликі, тому економічна вигода від застосування такого методу може бути відчутна.

## Висновки

1. Вивчено ізоТЕРМИ абсорбції іонів Нікелю з водних розчинів на зразках природного (необробленого) та підготовленого з використанням надвисокочастотного опромінення бентоніту.
2. Показано, що опромінення цього сорбенту НВЧ ЕМВ одночасно з промивкою його чистою водою збільшує значення граничної сорбційної ємності за Нікелем у 2,7 раза.
3. Причиною такого покращення сорбційних властивостей може бути зміна кристалічної структури глинистого матеріалу, розподілу макро- та мікропор, активізація поглинаючої поверхні.

**Сиса Л.В.** – кандидат хімічних наук, доцент, науковий співробітник НДЛ;  
**Шевчук Л.П.** – науковий співробітник лабораторії промислової токсикології;  
**Концур А.З.** – слухач ад'юнктури (аспірантури).

- [1] І.І. Ваганов, І.В. Маєвська, М.М. Попович, Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища (Універсум, Вінниця, 2009).
- [2] А.К. Запольський, Водопостачання, водовідведення та якість води (Вища школа, Київ, 2005).
- [3] М.А. Петрова, М.О. Постнікова, К.В. Степова, Восточно-Европейский журнал передовых технологий 36 ( 2014).
- [4] У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конохова и др., Природные сорбенты СССР (Недра, Москва, 1990).
- [5] Ю.И. Тарасевич, Строение и химия поверхности слоистых силикатов (Наукова думка, Київ, 1988).
- [6] А.В. Костин, О.В. Мостальгина, О.В. Филистеев, О. И. Бухтояров, Вестник Южно-Уральского государственного университета, Серия «Химия» 1(12), 37 (2009).
- [7] В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова, Известия ВУЗов, Химия и химическая технология 53(12), 116(2010).
- [8] В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова, Ползуновский вестник 3(1), 220(2012).
- [9] А.А. Чипрякова, А.А. Нигматуллина, А.А. Мясников, Успехи в химии и химической технологии XXV, 1(117), 102(2011).
- [10] А.В. Свиридов, В.В. Юрченко, В.В. Свиридов, Е.В. Ганебных, Сорбционные и хроматографические процессы 16(1), 78(2016).
- [11] В.Д. Лукин, И.С. Анципович, Регенерация адсорбентов (Химия, Ленинград, 1983).
- [12] А.З. Концур, Л.В. Сиса, Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності 13, 87(2016).
- [13] А.З. Концур, О.Р. Карп'як, Л.В. Сиса, Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України 26.8, 292(2016).
- [14] V.K. Pecharsky, P.Yu. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (Springer, USA, 2005).
- [15] М.М. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина, Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде (Химия, Москва, 1989).
- [16] К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др., под ред. В. И. Сергиенко, Введение в физику поверхности (Наука, Москва, 2006).
- [17] В.В. Горюшкин, Вестник Воронежского университета. Геология 1, 166 (2005).

L. Sysa, L. Shevchuk, A. Kontsur

## Improvement of Sorption Parameters of Nickel Ions on Bentonite in the Result of its Irradiation by Microwaves

<sup>1</sup>Lviv State University of Life Safety, 79007, Lviv, st. Kleparovskaya, 35; e-mail: [teacher\\_leon@ukr.net](mailto:teacher_leon@ukr.net)

<sup>2</sup>Danylo Galatsky Lviv National Medical University, 79010, Lviv, st. Pekarskaya, 69, e-mail: [l\\_shevchuk@ukr.net](mailto:l_shevchuk@ukr.net)

The adsorption isotherms of nickel ions from aqueous solutions on bentonite, a natural argillaceous material, previously prepared using ultrahigh-frequency electromagnetic waves ("microwaves") were researched in the article. The phase composition of the sorbent was studied by applying the X-ray powder method. Bentonite sample being pre-wetted and irradiated by microwaves shows 2.7 times better sorption properties than untreated (native) sample, which was shown on the example of adsorption process of nickel ions from model solutions in static conditions. The sorption parameters prepared by using the "microwaved" and the native samples of bentonite were calculated according to the Langmuir adsorption equations. The barrier density of nickel in the irradiated sorbent is 16.4 mg/g (0.28 mmol/g), whereas for native bentonite the value of the analogous parameter is 6.0 mg/g (0.10 mmol/g). The reason for such an increase in sorption properties may be the change in the crystalline structure and distribution of micropores on the surface of the sorbent under the action of "microwaves" in the aqueous medium. It is suggested that the joint action of two factors – microwave irradiation and hydrothermal destruction – affects the near-surface structure of the clay material, distribution of the macro- and micropores, activation of the absorbing surface, which, in turn, leads to a change in the sorption parameters. The determinants in the pre-preparation of sorbent by "microwaves" are ultimate power and time of irradiation.

**Keywords:** water purification, sorbent, bentonite, nickel, activation, microwaves.

Г.А. Баглюк, О.В. Супрун, А.А. Мамонова

## Вплив температури синтезу на фазовий склад та структуру потрійних сполук, отриманих із порошкових сумішей системи $TiH_2-Al-C$

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ-142, Україна, 03680,  
вул. Кржижановського 3, [gbag@ukr.net](mailto:gbag@ukr.net)*

В роботі наведені результати досліджень особливостей фазо- та структуроутворення при термічному синтезі потрійних сполук із порошкової шихти системи  $TiH_2-Al-C$ . Термічний синтез проводили у вакуумі при температурах 1150, 1300 та 1400 °С. За результатами рентгенофазового та структурного аналізу встановлено, що після синтезу при 1150 °С основною фазою сплаву є карбід титану. У фазовому складі сплаву ідентифікуються також потрійна сполука  $Ti_2AlC$  та інтерметалід  $Ti_3Al$ . Підвищення температури синтезу до 1300 °С призводить до суттєвого збільшення вмісту потрійної сполуки  $Ti_2AlC$  та відповідного зменшення вмісту карбіду титану  $TiC$ , а після синтезу при 1400 °С базовою фазою сплаву стає потрійна сполука  $Ti_3AlC_2$ . Запропонована модифікована модель термічного синтезу потрійних сполук в системі  $Ti-Al-C$ , що включає плавлення алюмінію та його взаємодію з титаном на низькотемпературних стадіях процесу, формування фази інтерметаліду  $Ti_3Al$ , утворення зерен карбіду титану в результаті взаємодії проміжної метастабільної фази  $Al_4C_3$  з титаном або інтерметалідом  $Ti_3Al$ , та синтез потрійних сполук  $Ti_2AlC$  та  $Ti_3AlC_2$  в результаті взаємодії інтерметаліду  $Ti_3Al$  з вуглецем та  $Ti_2AlC$  з карбідом титану  $TiC$ .

**Ключові слова:** МАХ-фаза, титан, алюміній, порошок, термічний синтез, структура, інтерметалід, карбід, рентгенофазовий аналіз.

*Стаття поступила до редакції 25.10.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

### Вступ

В останні роки все більшу зацікавленість фахівців викликають МАХ-фази - матеріали на основі шаруватих структур потрійних сполук систем типу  $M_{n+1}AX_n$  ( $n = 1\div 3$ ), де  $M$  - перехідний метал,  $A$  - елемент підгрупи А,  $X$  - вуглець або азот [1-4]. Ці сполуки мають унікальну комбінацію властивостей металів і керамік. МАХ-фази є природними наноламінатами та відзначаються високими електро- і теплопровідністю (наприклад, ці характеристики в  $Ti_3SiC_2$  краще, ніж у чистого титану) і низькими коефіцієнтами тертя в порівнянні з відомими твердими матеріалами, високою твердістю в сполученні з низькою щільністю і великою стійкістю до механічних ушкоджень. Більш того, ці властивості МАХ-фази можуть зберігатися і при високих температурах, при яких вони також виявляють високу стійкість до окислювання і теплового удару. Важливою особливістю матеріалів на основі МАХ-фаз є також відносна легкість їх механічної обробки [1].

Матеріали на основі шаруватих потрійних МАХ-фаз потенційно можуть бути використані в багатьох областях техніки, наприклад, як елементи двигунів газових турбін, деталей з високою стійкістю до абразивного зношування, елементів хімічного устаткування, теплообмінників, електричних контактів, що працюють при високих навантаженнях, тощо. Найбільш перспективними для практичного використання вважаються матеріали на основі найбільш повно вивчених МАХ-фаз -  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$  та  $Ti_3SiC_2$  [1, 2].

Отримання матеріалів на основі МАХ-фаз являє собою складну задачу внаслідок низьких термодинамічних стимулів утворення змішаних сполук із суміжних подвійних фаз, малих швидкостей дифузії компонентів у них, а також складності та невеликої точності визначення фактичного вмісту фаз в синтезованих матеріалах. В якості вихідних матеріалів для отримання МАХ-фаз як правило використовують суміші порошоків титану (карбіду титану), алюмінію та вуглецю [1, 4-6].

В той же час, одним з ефективних технологічних підходів для отримання спечених матеріалів на



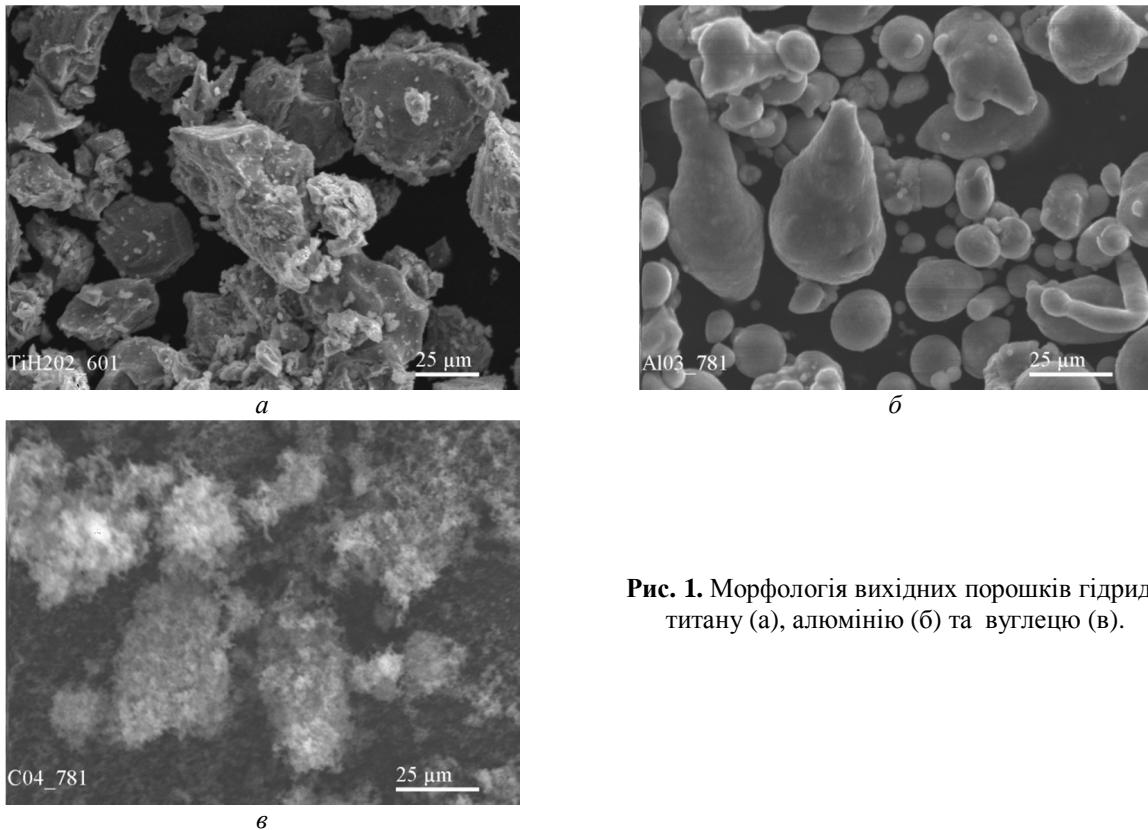


Рис. 1. Морфологія вихідних порошків гідриду титану (а), алюмінію (б) та вуглецю (в).



Рис. 2. Зовнішній вигляд зразків, отриманих термічним синтезом із суміші порошків гідриду титану, алюмінію та вуглецю.

основі титану, що успішно розвивається останнім часом, є технологічні схеми, що базуються на використанні в якості вихідної сировини порошку гідриду титану  $TiH_2$  замість титанового порошку. Така заміна забезпечує значну активацію дифузійних процесів під час спікання, а також дає можливість очищення матеріалу завдяки атомарному водню, що виділяється з кристалічної ґратки гідриду титану при вакуумному нагріві [7, 8]. Використання  $TiH_2$  в якості вихідної сировини, крім того, має економічний аспект, оскільки гідрид титану є суттєво дешевшим у порівнянні із серійними порошками титану.

Враховуючи вищенаведене, метою даної роботи було встановлення основних закономірностей формування структури та фазового складу при термічному синтезі сполук типу МАХ-фаз з порошкових сумішей на основі систем  $TiH_2$ -Al-C.

## I. Матеріали та методика експерименту

В якості вихідних матеріалів в роботі використовували порошки гідриду титану, алюмінію, напівпровідникового кремнію та технічного вуглецю. Морфологія вихідних порошків наведена на рис. 1. Вихідні порошкові суміші змішували в молярному співвідношенні компонентів  $Ti-Al-C = 3:2:1$  у змішувачі типу «п'яна бочка» протягом 2 годин. Із отриманих порошкових сумішей під тиском 400 МПа пресували дослідні зразки, які в подальшому піддавалися спіканню у вакуумі при температурах 1150, 1300 та 1400 °С з ізотермічною витримкою 60 хв.

Мікроструктура вихідних порошків та спечених зразків досліджувалась на оптичному мікроскопі XJL-17AT та на скануючому електронному

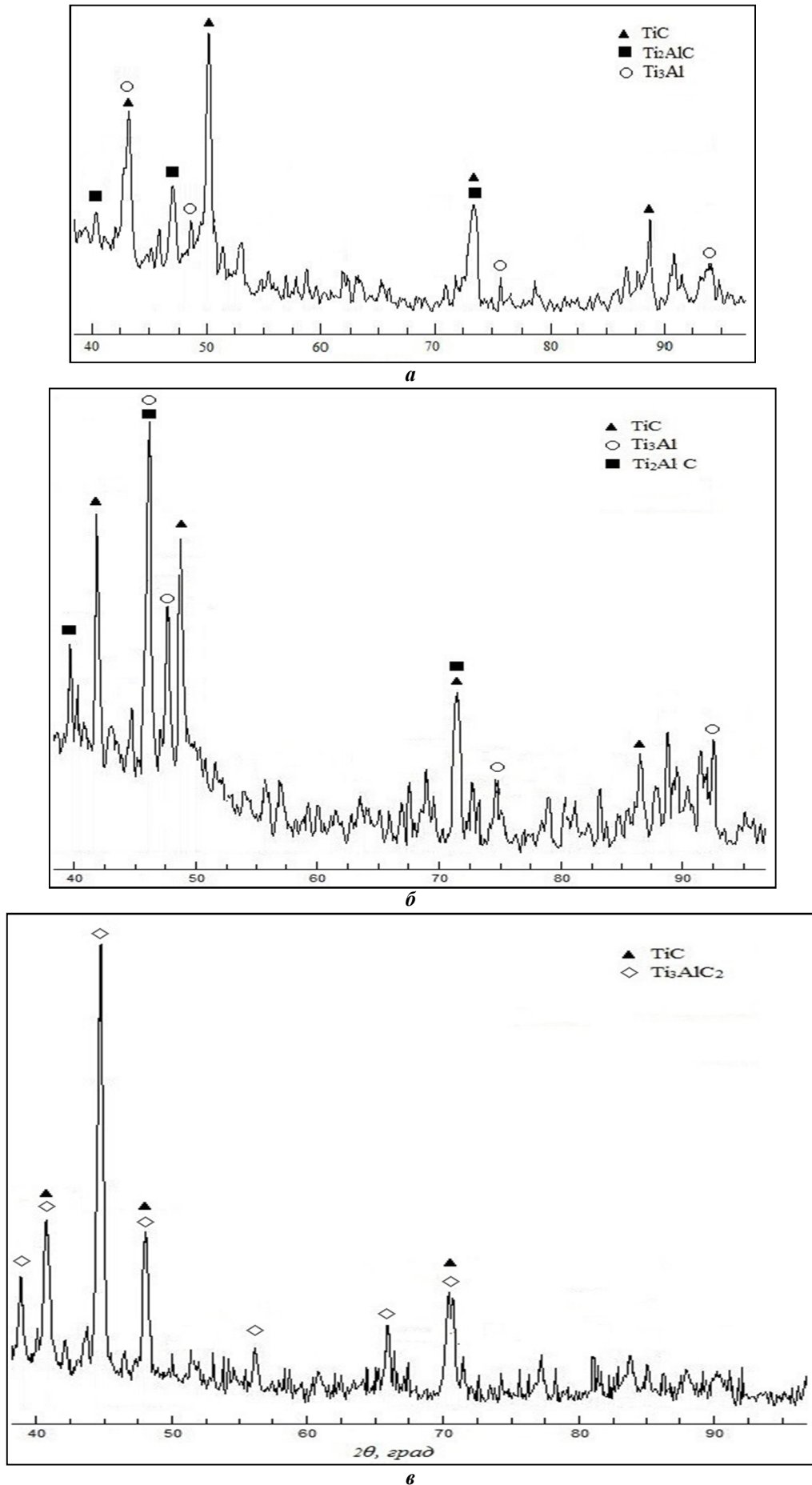


Рис. 3. Фрагменты рентгенограм сплавів системи Ti-Al-C після термічного синтезу при 1150 (а), 1300 (б) та 1400 °C (в).

мікроскопі JEOL Superprobe 733. Фазовий склад визначався за допомогою рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М у відфільтрованому в  $\text{CoK}\alpha$  випромінєнні в діапазоні кутів  $20 \div 130^\circ$  з покроковим скануванням. Зразок під час дифрагування обертався навколо своєї осі. Пошук відповідності дифракційних ліній відомим з'єднанням в системах  $\text{Ti-Al-C}$  відбувався з використанням бази даних PDF-2.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

В результаті термічного синтезу сплавів відбувається помітний об'ємний ріст вихідних пресовок, отриманих із суміші порошків гідриду титану, алюмінію та вуглецю. Зразки після термічного синтезу являють собою достатньо міцні губчасті конгломерати, що нагадують за зовнішнім виглядом зразки, що отримують методами СВС (рис. 2).

Результати аналізів рентгенограм зразків матеріалів, синтезованих при різних температурах (рис. 3) показали, що основною фазою спеченої при  $1150^\circ\text{C}$  суміші є карбід титану з кубічною кристалічною решіткою.

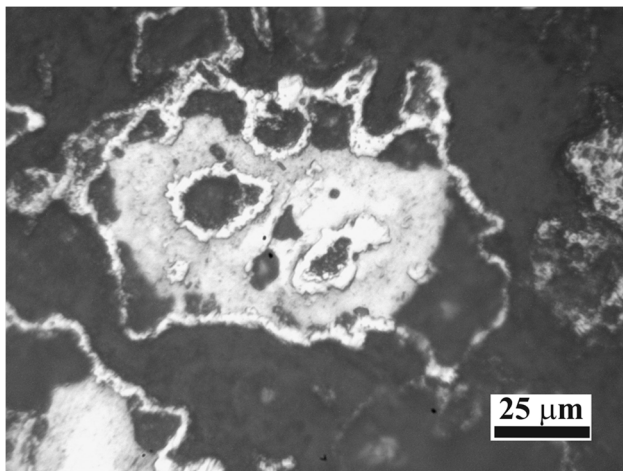
Поряд із карбідом титану на рентгенограмі ідентифікуються також рефлекси потрійної сполуки

титаноалюмінієвого карбїду  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  та інтерметалїди  $\text{Ti}_3\text{Al}$  з гексагональною решіткою (рис. 3, а).

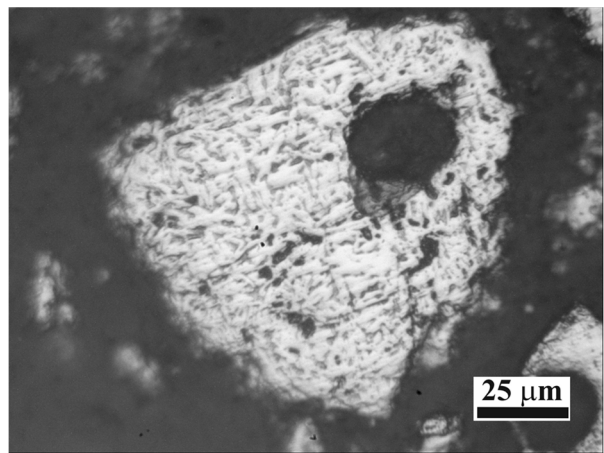
Підвищення температури спікання до  $1300^\circ\text{C}$  зумовило помітне збільшення вмісту потрійної сполуки  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , яка стає основною фазою сплаву, та відповідне зменшення інтенсивності ліній карбїду титану  $\text{TiC}$  (рис. 3, б).

Подальше збільшення температури синтезу до  $1400^\circ\text{C}$  супроводжується появою у складі сплаву, поряд із моно карбїдом титану  $\text{TiC}$ , нової потрійної сполуки  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , яка стає переважною фазою спеченого при  $1400^\circ\text{C}$  сплаву. Слід зауважити, що на рентгенограмі сплаву не виявлено самостійних ліній  $\text{TiC}$  та ліній інтерметалїдів (рис. 3, в).

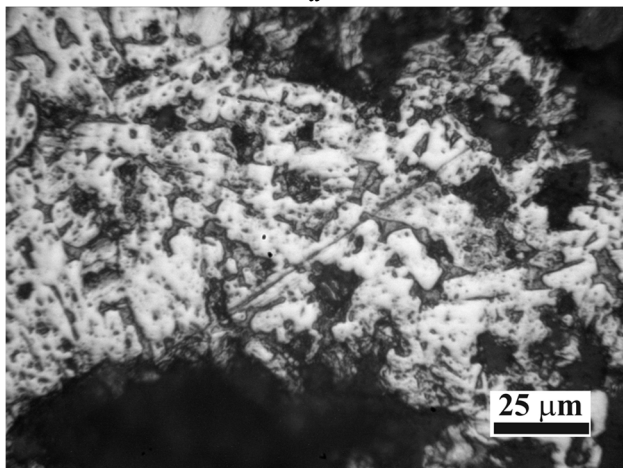
Зміни фазового складу матеріалу з підвищенням температури синтезу зумовили, також, і відповідні зміни складу та морфології структурних складових сплаву (рис. 4). Як можна бачити з рис. 4, а, структура зразків, синтезованих при  $1150^\circ\text{C}$ , характеризується наявністю щонайменше трьох структурних складових. Темні включення являють собою частинки вільного вуглецю, що не прореагував в процесі синтезу. Графітні включення оточені яскраво світлою кільцевою зоною, яка за результатами EDS аналізу ідентифікується як титаноалюмінієвий карбїд  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , який, вочевидь, сформувався в результаті взаємодії інтерметалїду  $\text{Ti}_3\text{Al}$  з вуглецем. Світло-сіре поле основного фону мікрошліфа складається із інтерметалїдів  $\text{Ti}_3\text{Al}$  та дисперсних частинок монокарбїду титану  $\text{TiC}$ .



а



б

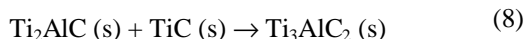
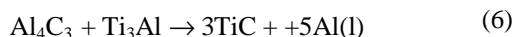
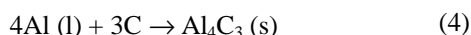


в

Рис. 4. Мікроструктура сплавів системи  $\text{Ti-Al-C}$ , синтезованих при температурі  $1150^\circ\text{C}$  (а),  $1300^\circ\text{C}$  (б) та  $1400^\circ\text{C}$  (в)

Підвищення температури синтезу до 1300 та 1400 °С призводить до суттєвої зміни морфології складових сплавів. Суттєво зменшується вміст монокарбіду титану TiC, вільного вуглецю та інтерметаліду Ti<sub>3</sub>Al, натомість переважною фазою сплаву стають голкоподібні зерна титаналюмінієвого карбіду Ti<sub>2</sub>AlC - для 1300 °С (рис. 4, б), та ламіноподібні зерна Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> - для 1400 °С (рис. 4, в). Звертає на себе увагу помітно більш грубодисперсний характер зеренної структури карбідної фази сплаву, отриманого при 1400 °С у порівнянні із сплавом, синтезованим при 1300 °С: тоді як діаметр поперечного перерізу голкоподібних зерен Ti<sub>2</sub>AlC як правило не перевищує 2 ÷ 4 мкм (рис. 4, б), то після синтезу при 1400 °С поперечний розмір зерен Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> складає вже 5 ÷ 10 мкм (рис. 4, в).

В роботах [9-11] запропоновані моделі синтезу потрійних сполук в системі Ti-Al-C. З урахуванням наведених вище результатів та даних ДТА даної системи з [10], відомі моделі можуть бути модифіковані до варіанту моделі, яка описується наступними реакціями (1)÷(9):



де індекс (s) відповідає твердому стану речовини, а індекс (l) – відповідному розплаву.

Згідно запропонованої моделі, на початковій стадії нагрівання вихідної шихти починаючи з ~ 400 °С відбувається інтенсивне виділення атомарного водню з кристалічної ґратки гідриду титану (реакція (1)), а при температурі близько 660 °С починається плавлення алюмінію (реакція (2)) та його взаємодія з титаном, в результаті чого формуються фази інтерметаліду Ti<sub>3</sub>Al (реакція (3)).

При підвищенні температури до 1150 °С згідно з результатами рентгеноспектрального аналізу (рис. 3, а) в складі матеріалу з'являються фази Ti<sub>2</sub>AlC та TiC. Однак, термодинамічна оцінка прямої реакції синтезу TiC з титану та вуглецю вказує, що проходження такої реакції можливе при суттєво більш високих температурах (не нижче 1600 °С) [11].

Цей факт призводить до висновку, що для формування карбідних фаз титану при відносно низьких температурах необхідно існування більш легкоплавких проміжних фаз, з яких можуть

формуватися та рости кристали карбіду титану. Так, автори [11] припустили існування при температурах ~ 660 ÷ 800 °С проміжної метастабільної фази Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, що синтезується за реакцією (4), та за наявності якої можливе формування карбідів титану за відносно низьких температур (реакції (5) та (6)).

Потрійна сполука Ti<sub>2</sub>AlC, наявність якої в сплаві, спеченому при 1150 та 1300 °С, підтверджується даними рентгенограм, наведеним на рис. 3, б, в, може бути отримана в результаті взаємодії інтерметаліду Ti<sub>3</sub>Al з вуглецем (реакція (7)).

В разі підвищення температури синтезу до 1400 °С можлива взаємодія потрійної сполуки Ti<sub>2</sub>AlC з карбідом титану TiC та інтерметаліду Ti<sub>3</sub>Al з вуглецем (реакції (8) та (9)). В результаті проходження таких реакцій основною фазою сплаву стає вже потрійна сполука Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, наявність якої в сплаві, синтезованому при 1400 °С, підтверджується даними спектроскопії (рис. 3, в).

## Висновки

1) Показана суттєва залежність структури та фазового складу сплаву системи Ti-Al-C від температури термічного синтезу. Встановлено, що після синтезу при 1150 °С основною фазою сплаву є карбід титану. У фазовому складі сплаву ідентифікуються також потрійна сполука Ti<sub>2</sub>AlC та інтерметалід Ti<sub>3</sub>Al. Підвищення температури синтезу до 1300 °С призводить до суттєвого збільшення вмісту потрійної сполуки Ti<sub>2</sub>AlC та відповідного зменшення вмісту карбіду титану TiC, а після синтезу при 1400 °С базовою фазою сплаву стає потрійна сполука Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.

2) Підвищення температури синтезу з 1150 до 1300 та 1400 °С призводить також до суттєвої зміни морфології складових сплавів. Тоді як у сплаві, синтезованому при 1150 °С карбідна фаза представлена рівновісними зернами карбіду титану, то в матеріалах, синтезованих при підвищених температурах переважно площу мікрошліфа займають голкоподібні (ламіноподібні) зерна потрійних сполук Ti<sub>2</sub>AlC та Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.

3) Запропонована модифікована модель термічного синтезу потрійних сполук в системі Ti-Al-C, що включає плавлення алюмінію та його взаємодію з титаном на низькотемпературних стадіях процесу, та формування фази інтерметаліду Ti<sub>3</sub>Al, утворення зерен карбіду титану в результаті взаємодії проміжної метастабільної фази Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> з титаном або інтерметалідом Ti<sub>3</sub>Al, та синтез потрійних сполук Ti<sub>2</sub>AlC та Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> в результаті взаємодії інтерметаліду Ti<sub>3</sub>Al з вуглецем та Ti<sub>2</sub>AlC з карбідом титану TiC.

**Баглюк Г.А.** - д.т.н., ст. науковий співробітник, заступник директора з наукової роботи;  
**Супрун О.В.** – аспірант;  
**Мамонова А.А.** - к.т.н, старший науковий співробітник.

- [1] M.W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides (Wiley VCH, 2013).
- [2] M. Radovic, M.W. Barsoum, American Ceramic Society Bulletin 92(3), 20 (2013).
- [3] X.H. Wang, Y.C. Zhou, J. Mater. Sci. Technol. 26 385, (2010).
- [4] N.V. Tzenov, M.W. Barsoum, J. Am. Ceram. Soc. 83(4), 825 (2000).
- [5] Т.А. Прихна, С.Н. Дуб, А.В. Старостина, М.В. Карпец, Т. Кабъеш, П. Шартъе, Сверхтвердые материалы 2, 38 (2012).
- [6] А.В. Старостина, Т.А. Прихна, М.В. Карпец и др., Сверхтвердые материалы 5, 32 (2011).
- [7] О.М. Ивасишин, А.Н. Демидик, Д.Г. Саввакин, Порошковая металлургия 9/10, 63 (1999).
- [8] Г.А. Баглюк, О.В. Супрун, А.А. Мамонова, Наукові нотатки 58, 27 (2017).
- [9] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Acta Mater. 50, 3141 (2002).
- [10] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Zeitschrift fuer Metallkunde 93(1), 66 (2002).
- [11] A. Zhou, C. Wang, Y. Huang, Materials Science and Engineering A 352(1-2), 333 (2003).

G.A. Bagliuk, O.V. Suprun, A.A. Mamonova

## The Influence of the Synthesis Temperature on Phase Composition and Structure of Ternary Compounds Obtained from the Powder Mixture of the TiH<sub>2</sub>-Al-C System

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv-142, Ukraine, 03680,  
st. Krzhizhanovsky 3, [gbag@ukr.net](mailto:gbag@ukr.net)*

This paper presents results of an investigation of the features of phase and structure formation of a ternary compound during thermal sintering use of compacted TiH<sub>2</sub>-Al-C powder blends. The thermal sintering was carried out in vacuum furnace at temperature 1150, 1300 and 1400 °C. The x-ray diffraction pattern and structural analysis show that the main phase after synthesis at 1150 °C is titanium carbide. The ternary Ti<sub>2</sub>AlC and intermetallic Ti<sub>3</sub>Al compound were also identified in the phase composition of the alloy. Increasing the sintering temperature to 1300 °C leads to significant increases the content of Ti<sub>2</sub>AlC ternary compounds and accordingly decrease the content of titanium carbide TiC. After synthesis at 1400 °C, the base phase of the alloy becomes the Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ternary compound. Is propose a modified model thermal synthesis of ternary compounds of the Ti-Al-C system, which includes the melting of aluminum and its interaction with titanium at low-temperature stages of the process, formation of the Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compound, formation titanium carbide grains as a result of interaction of the Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> intermediate metastable phase with titanium or Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compound and the synthesis of ternary Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> compounds as a result of interaction of the Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compound with carbon and Ti<sub>2</sub>AlC with titanium carbide TiC.

**Key words:** MAX-phase, titanium, aluminum, powder, thermal synthesis, structure, intermetallic compound, carbide, X-ray phase analysis.

I.P. Yaremiy<sup>1</sup>, M.L. Mokhnatskyi<sup>1</sup>, L.V. Mokhnatska<sup>1</sup>, S.I. Yaremiy<sup>2</sup>, A.I. Kachmar<sup>1</sup>

## Promising Cathode Material for Lithium Power Sources

### LaFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine, [yaremiyip@gmail.com](mailto:yaremiyip@gmail.com)

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University, 2 Galitska Str., Ivano-Frankivsk, Ukraine

Nanoscale powders of LaFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> with perovskite structure were synthesized by sol-gel combustion method in this work. From X-rays phase analysis obtained material was consisted of one phase LaFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (space group P m -3 m). The average size of RCS of test material is 21 nm. Specific surface area is 14 m<sup>2</sup>/g. The average particle size is 63.7 nm by approximation that particles form is spherical. Nanoscale powders of LaFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> were tested as cathode material for lithium power sources. The cathode material demonstrates the specific power capacity of 571 A·h/kg when the discharge of the source is up to 0.5V.

**Keywords:** sol-gel method, galvanostatic discharge, impedance, specific capacity

*Стаття поступила до редакції 30.10.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

## Introduction

During the last decades, a number of electrode materials with different mechanisms of lithium insertion and extraction have been developed for lithium-ion batteries. Such materials own not only a high specific capacity, but also a drop in capacity throughout tens, hundreds, and even thousands of charge-discharge cycles. Nevertheless, in order to find more advanced electrode material, many research groups are searching for cheap, easy to obtain and environmentally friendly promising materials for lithium current sources [1, 2].

Structural type of perovskite with the general formula ABO<sub>3</sub> is one of the most widespread materials among inorganic substances, it realized in a large number of oxide systems. Perovskites have been widely used as heating element, interconnector of solid oxide fuel cell, catalyst, thermistor materials and for electrochemical repeat hydrogen charge and discharge in alkaline solutions [3].

Simple and cheap methods of obtaining, good reproducibility of synthesis of such materials with predefined properties and the high stability of these materials to external factors make perovskites promising materials for studying. And implementation perovskites in production of lithium power sources in the future [4].

The aim of this work is studying the mechanisms of synthesis nano-sized LaFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskite-like structure by sol-gel method with auto-burning, and using

as electrode material for lithium power sources.

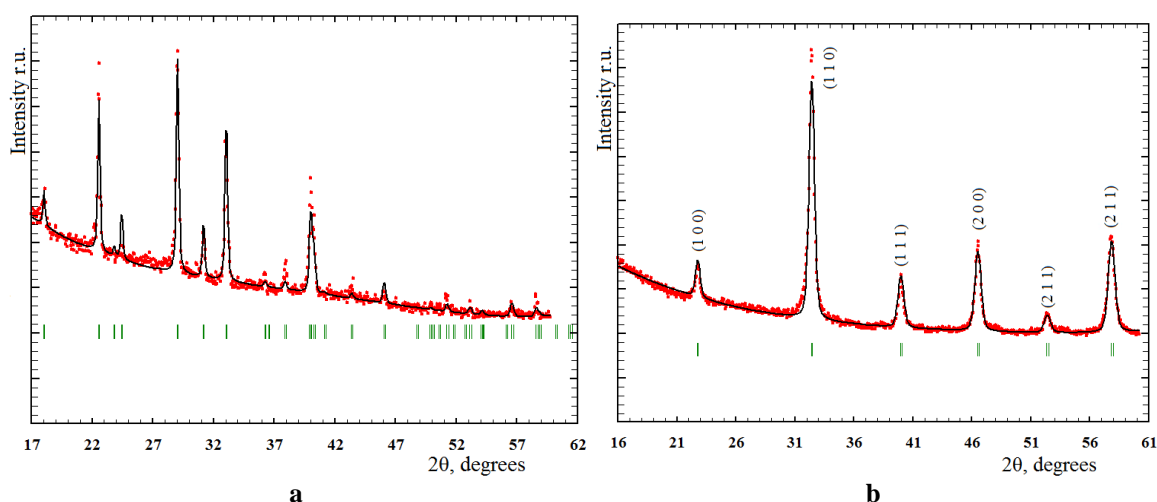
## I. Experiment technique

Sol-gel method with auto-burning was used to receive complex oxide compound. This method does not require complex and expensive equipment, or rare and expensive reagents for synthesis compared to other methods. The initial materials for the sol-gel synthesis were nitrates crystal hydrates La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O and citric acid as complex formation. Reagents dissolved in distilled water and mixed. Then in the resulting solution was added 25 % ammonia solution to establish the level of PH to 7. Prepared solution dried with access to air in the oven during a day at 140°C. After that the resulting xerogels heated to a temperature of 230°C, at this temperature activated auto-combustion. After the auto-combustion process nano-sized complex oxide LaFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> was formed.

Phase composition was controlled by x-ray analysis on DRON-3 diffractometer with Cu (K $\alpha$ ) -radiation. The obtained diffractograms were analyzed by the Rietveld method with software «FullProf».

The dependences of the material's conductivity on the frequency were received by method of electron impedance spectroscopy with device Autolab PGSTAT/FRA2 in the frequency range 10<sup>5</sup>-10<sup>-2</sup> Hz.

The specific surface of the samples was measured by



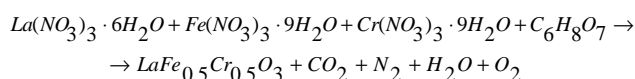
**Fig 1.** Diffractogram of dried xerogel (a), and synthesized nano-sized powder of perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (b).

chromatographic method in gas sorption analyzer NOVA Quantachrome 2200e. The method consists in determination of the volume of adsorbed (desorbed) nitrogen by the samples at a temperature of liquid nitrogen and further calculation of the specific surface by BET method.

Measuring of intercalation discharge characteristics  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  as cathode material for lithium power sources were made by two electrode scheme: cathode based on  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  /electrolyte/ metallic lithium. All technological operations for the production model of LDS were carried out in a glove-hermetic glass box with an argon atmosphere. The electrochemical cell contained a lithium anode and a cathode based on  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . The working mixture for the cathode was a homogenized pulp with  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  (85 % weight) with the addition of acetylene soot (10% weight) as a conductive additive and (5 % weight) of an acetylene suspension of Teflon as a binder. 1 M solution of  $\text{LiBF}_4$  in  $\gamma$ -butyr-olactone was used as an electrolyte. After sealing, for reliable wetting of electrodes by electrolyte, LDS models were kept at room temperature for 24 hours. Parameters of discharge were selected using units C with a dimension A/ kg. The value of xC is the current density at which specific capacity of the source discharged by 1/x hours. The resulting cells were discharged in galvanostatic mode with different values of current in units of C. Galvanostatic charge-bit curves were automatically logged on to the computer by computerized multichannel installation for cycling current sources [5].

## II. Results and Discussion

For synthesis of nano-sized powder of perovskite structure was used one of the varieties of the Pechini methods: sol-gel method with auto-burning. Complex oxide  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  of perovskite-like structure was formed as a result of the chemical reaction:



Methods and peculiarities of synthesis by this method were described in the paper [6]. Ammonium

nitrate (IV) is formed in xerogel at an intermediate stage after drying the solution in drying box [7]. Experimental x-ray diffractogram of formed xerogel during synthesis by sol-gel method with auto-burning presented on Fig. 1, a.

The phase of ammonium nitrate is clearly visible on the diffractogram (IV), and also the absence of any other phases of metal oxides or already formed perovskite Fig. 1, a. The diffractogram of the resulting material after auto-burning is presented on Fig. 1, b. The reflexes present on this diffractogram belong to one phase  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . It means that the chosen synthesis method allows synthesizing a single-phase nano-sized powder of complex oxide perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ .

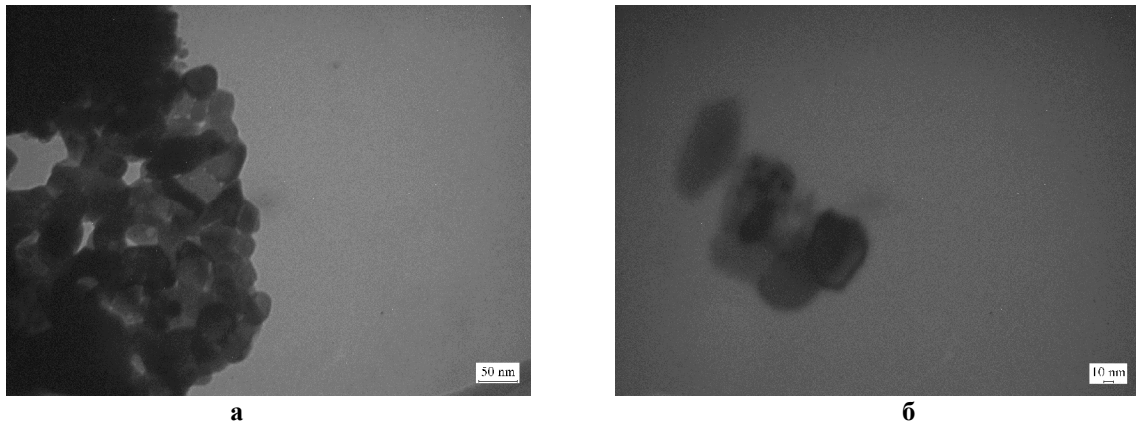
After simulation and decryption of diffractogram the following data were received: space group of perovskite powder P m -3 m, lattice size  $a = 3.904 \text{ \AA}$ , cell volume  $V = 59.5 \text{ \AA}^3$ , x-ray density  $\rho = 6.724 \text{ g/sm}^3$ . The average size of the coherent scattering regions is 21 nm.

By the chromatographic method was measured specific surface area of the synthesized powder, which is  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ . In the approximation that powder particles of nano-sized complex oxide perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  have a spherical shape, average particle diameter  $d_c$  and specific surface area  $S_n$  are related:

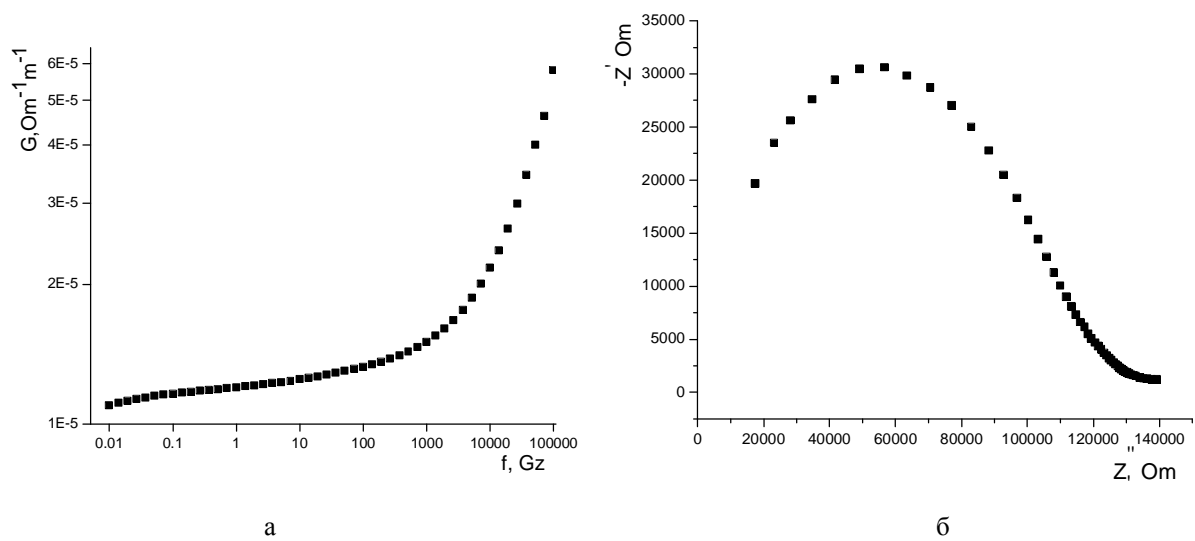
$$d_c = \frac{6}{rS_n},$$

where  $\rho$  – material density [7]. With the measured specific surface area by the chromatographic method and calculated x-ray density of the synthesized material established, that the average particle size is about 63.7 nm. We can be considered, that particles, on average in three times bigger than coherent scattering regions.

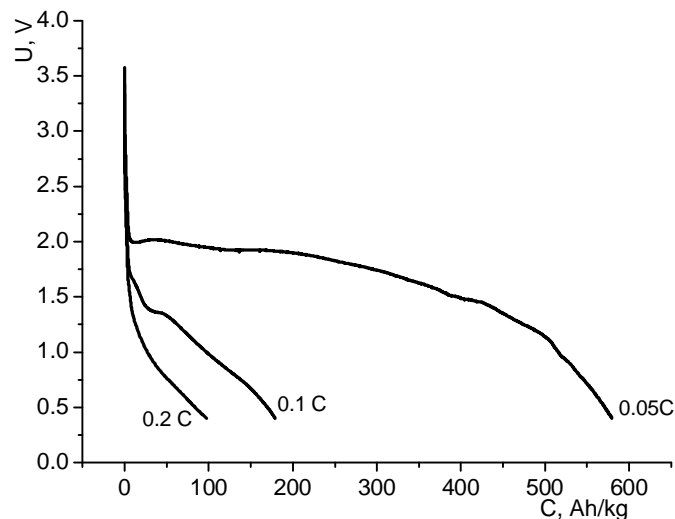
The images of the transmission electron microscope are represented on Fig 2. At detailed consideration of Fig. 2, a. it can be selected particles with size about 40 and 60 nm, it in two and three times bigger than coherent scattering regions. Fig. 2, b. shows a hexagonal particle. It consist of a few grains with close to the size of coherent scattering regions. All the above confirms the theoretical calculation of coherent scattering regions and the size of particles of the investigated material.



**Fig 2.** TEM pictures of synthesized nano-sized powder of complex oxide perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  in scale 50 nm(a), and 10 nm(b).



**Fig 3.** Dependence of conductivity on the frequency of current (a), and experimental Nyquist curve for  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (b).



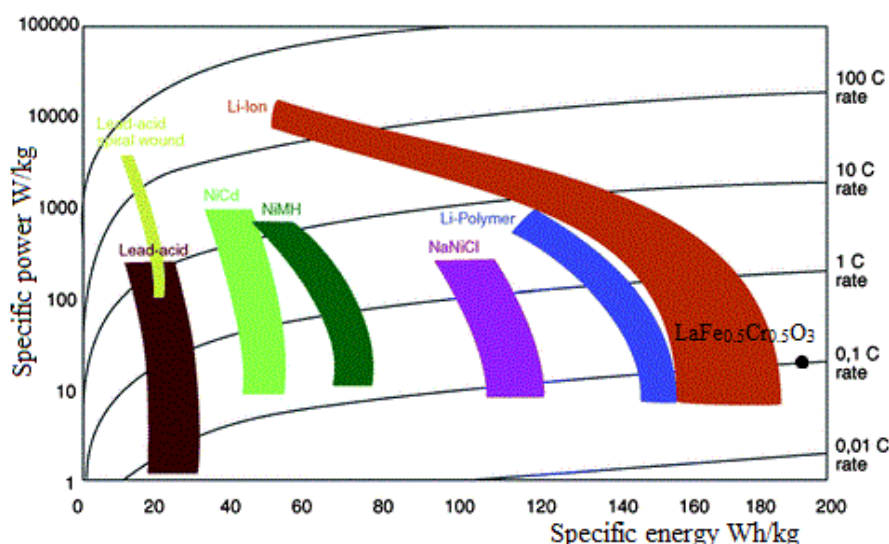
**Fig 4.** The discharge curves of cathodes based on  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  in galvanostatic mode.

To determine the electrical properties of the nano-sized complex oxide perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  were prepared pressed tablets of  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . Cells were formed with tablets, and

measurements were made at room temperature.

Measurement by method of electron impedance spectroscopy were made in the frequency range  $10^5$ - $10^{-2}$  Hz, dependence of conductivity on the frequency of





**Fig. 5.** Ragone plot with point of  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ .

current (Fig. 3, a), and Nyquist curve (Fig. 3, b).

The synthesized material has a mosaic microstructure, which explains the increase in conductivity with increasing frequency of current. Particles of material, formed by crystallites, have conductivity which far exceeds the conductivity of the intergranular boundaries.

Nyquist curve Fig. 3, b indicates double conduction mechanism of synthesized material. The high-frequency section is a pronounced arc of a semicircle, this is the electronic conductivity of the material, and the second part of the curve shows the ionic nature of the conductivity of this structure.

Cathodes for LDS modeling were prepared from synthesized material. The synthesized powder was mixed with acetylene soot to increase conductivity, and with acetylene suspension for binding in a proportion of 17:2:1. Then a suspension mixture was applied to etched aluminum films. The cathode was dried overnight. Models of LDS were made in a glove-hermetic glass box with an argon atmosphere. 1 M solution of  $\text{LiBF}_4$  in  $\gamma$ -butyr-olactone was used as an electrolyte. Cathodic galvanostatic discharge curves Fig. 4.

LDS model shows specific bit capacity about 571 Ah/kg at discharge to 0.5 V and current density 0.05 C, which is a good result for a material with a high molar mass and a small specific surface area. The discharge curve has a characteristic appearance: a sharp decline in capacity from the initial value 3.5 V to 2 V, long plateau at around 2 V and the next slow decrease in potential to full discharge. The first section describes the processes of changing the charge of a double electric layer and slow recovery of electrolyte. On the second plot there is accumulation of lithium ions on the surface of the material and the third section corresponds to the intercalation of lithium ions into the perovskite structure.

Ragone plot is using to compare the performance of different generation and accumulation devices Fig 5. Area under the discharge curve is specific energy, and for current 0.1C equal 191 VAh/kg, discharge time 15.28

hours. Calculating the specific power, the point for  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  was delayed on the graph. This point shows that nano-sized powder of complex oxide perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  has better parameters than materials which are using in industry. It means that such material has a perspective of using in sources of accumulation and generation of electric energy in future.

## Conclusions

The sol-gel method with auto-burning of synthesis is developed for synthesis nano-sized powder of complex oxide perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ .

X-rays analysis shows: space group of perovskite powder  $Pm\bar{3}m$ , lattice size  $a = 3.904 \text{ \AA}$ , cell volume  $V = 59.5 \text{ \AA}^3$ , x-ray density  $\rho = 6.724 \text{ g/cm}^3$ . The average size of the coherent scattering regions is 21 nm.

Synthesized material  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  characterized by two mechanisms of conductivity, which is a consequence of the mosaic microstructure of the material.

LDS model with cathode based on nano-sized powder of complex oxide perovskite-like structure  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  shows specific bit capacity around 571 Ah/kg at discharge to 0.5V and current density 0.05C.

Ragone plot shows, that nano-sized  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  is promising material for lithium power sources.

**Yaremiy I.P.** – Doctor of physical mathematical sciences, professor of the Department of Materials Science and New Technologies;

**Mokhnatskyi M.L.** – postgraduate student of the Department of Materials Science and New Technologies;

**Mokhnatska L.V.** – postgraduate student of the Department of Materials Science and New Technologies;

**Yaremiy S.I.** – Ph.D. in Physics and Mathematics, Assistant Department of Medical Informatics, Medical and Biological Physics National Medical University;

**Kachmar A.I.** – postgraduate student.

- [1] Shen Hui, XU Jiayue, W.U. Anhua, Journal of Rare Earths 28(3), 416 (2010).
- [2] S.M. Khetre, H.V. Jadhav, S.R. Bhamane, Rasayan J. Chem. 2(1), 174 (2009).
- [3] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, Journal of the European Ceramic Society 29, 439 (2009).
- [4] Т.О. Бересток, А.С. Опанасюк, Лашкаръовські читання 2014: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 2-4 квітня 2014 р.), р. 128.
- [5] И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий, Технология и конструирование в электронной аппаратуре 115(3), 8 (2007).
- [6] А. Коряев, V. Bushkova, B. Ostafiychuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [7] Б.К. Остафійчук, М.Л. Мохнацький, І.П. Яремій, Л.В. Мохнацька, В.С. Бушкова, А.В. Луцась, Науковий вісник Чернівецького університету 4(1), 67 (2014).

І.П. Яремій<sup>1</sup>, М.Л. Мохнацький<sup>1</sup>, Л.В. Мохнацька<sup>1</sup>, С.І. Яремій<sup>2</sup>, А.І. Качмар<sup>1</sup>

## Перспективний катодний матеріал для літійових джерел струму $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна

В даній роботі синтезовано порошки нанорозмірного  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  зі структурою перовскиту золь-гель методом за участі автогоріння. За даними X-променевого фазового аналізу отриманий матеріал складається з однієї фази  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  (просторова група  $R\bar{3}m$ ). Середній розмір ОКР досліджуваного матеріалу 21 нм. Питома площа поверхні матеріалу складає  $14 \text{ м}^2/\text{г}$ . За наближенням, що частинки сферичної форми розрахований середній розмір частинки становить 63,7 нм. Здійснено електрохімічні дослідження з використанням нанорозмірного порошку  $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  у якості катодного матеріалу для літій іонних джерел струму. Катодний матеріал показує питому ємність  $571 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$  при розряді джерела до 0,5В.

**Ключові слова:** золь-гель метод, гальваностатичний розряд, імпеданс, питома ємність.

В.В. Калінчак<sup>1</sup>, О.С. Черненко<sup>1</sup>, О.Н Софронков<sup>2</sup>, А.В. Федоренко<sup>1</sup>  
**Запалювання та самопідтримуюче горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на платиновому дротику**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

<sup>2</sup>Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016, Україна, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

В роботі аналітично знаходяться граничні значення концентрації домішки водню та температури каталізатора, вище яких спостерігається каталітичне безполум'яне стаціонарне стійке горіння газоповітряних сумішей кімнатної температури на платинових дротиках. Показаний вплив швидкості обтікання га повітряної суміші на шукані величини. Визначені області початкових температур платинової нитки, до яких потрібно попередньо нагріти для здійснення каталітичного запалювання.

**Ключові слова:** металеві каталізатори окислення, нитка, водень, гістерезис тепломасообміну, самозаймання, погасання, поверхневе (безполум'яне) горіння.

Стаття постуила до редакції 28.09.2017; прийнята до друку 05.12.2017.

Експериментальні дослідження залежності температури платинової нитки від сили нагріваючого струму показали, що після запалювання холодної газоповітряної суміші з домішками водню та аміаку може відбуватися стійке каталітичне горіння навіть при вимкненому електричному струмові [1]. Здійснення каталітичного горіння в таких умовах має перевагу в тому, що газову суміш з домішками горючого газу непотрібно постійно підігрівати, а обмежитися лише на початковому етапі підігрівання платинової нитки вище деякої критичної температури (температури запалювання) [2]. При цьому початкова температура дротику повинна бути більш температури запалювання і меш за температуру згасання, а концентрація горючого газу в газоповітряній суміші бути більш концентрації згасання.

Виникає питання: від чого залежить критичне значення концентрації згасання? Очевидно, від умов тепломасообміну дротику (частинки) каталізатору з газоповітряною сумішшю, які в свою чергу обумовлюються діаметром частинки та швидкістю потоку. Тобто при заданій температурі газоповітряного потоку, треба знайти залежність критичного значення згасання домішки горючого газу від діаметру дротику (частинки) та швидкості газоповітряного потоку.

Тому метою даної роботи стало аналітичне визначення мінімальної критичної концентрацій домішки горючого газу згасання та відповідної температури платинової нитки, вище якої буде

відбуватися самопідтримуюче каталітичне горіння холодної газоповітряної суміші з домішками водню на дротику каталізатору при заданій температурі газоповітряного стаціонарного потоку  $T_{g,\infty}$ .

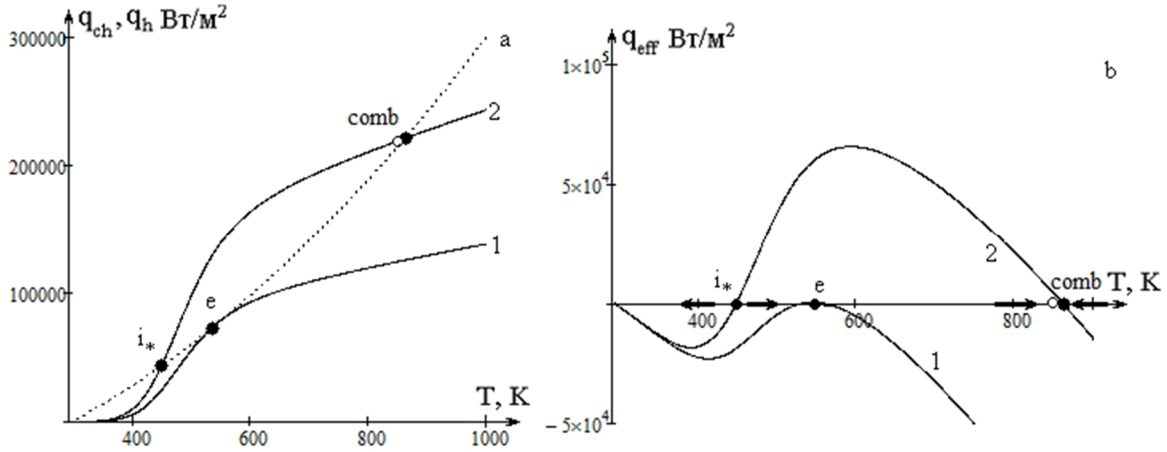
В роботі аналізуються процеси запалювання (вплив початкової температури) і самоорганізації стійкого стаціонарного горіння холодних газоповітряних сумішей з домішками горючого газу (водень) ( $H_2 + 0,5O_2 \xrightarrow{Pt} H_2O$ ) на платиновій нитці. Теплообмін нагрітого дротику з холодною газоповітряною сумішшю описується законом Ньютона-Ріхмана, який представимо у вигляді

$$q_h = \alpha(T - T_{g,\infty}) = \frac{\lambda_g Nu}{d}(T - T_{g,\infty}),$$

$$\delta_h = \frac{d}{Nu}, \lambda_g = F(Y_i, T),$$

де  $\lambda_g = F(Y_i, T)$  є неадитивна функція концентрацій речовин, які складають газову суму. Достовірність експериментальних даних по коефіцієнту теплопереносу пов'язана ще з врахуванням тепловтрат випромінюванням. Більш достовірні данні по коефіцієнту масопереносу, який визначається коефіцієнтом концентраційної дифузії. Закон переносу маси горючого газу до поверхні дротику представимо як:

$$-j_{a,\beta} = \beta p_g (Y - Y_{a,\infty}),$$



**Рис. 1.** Ілюстрація згасання: 1)  $Y_{a,e} = 0,108\%$ , і самопідримуючого горіння 2)  $Y_a = 0,19\%$ . а) Залежність швидкості тепловиділення  $q_{ch}$  (суцільна) і тепловідводу  $q_h$  (пунктир) та б) ефективної швидкості тепловиділення  $q_{eff}$  для платинового дроту діаметром 100 мкм, що знаходиться в газоповітряній суміші з температурою  $T_g = 293\text{ K}$ .  $\circ$  – дані [1].  $T_{i^*} = 448\text{ K}$ ,  $q_{ch,i^*} = q_{h,i^*} = 43500\text{ Вт/м}^3$ ;  $T_e = 544\text{ K}$ ,  $q_{ch,e} = q_{h,e} = 77000\text{ Вт/м}^3$ ;  $T_{comb} = 850\text{ K}$ ,  $q_{ch,comb} = q_{h,comb} = 22000\text{ Вт/м}^3$ .

$$\beta = \frac{Da}{\delta_h}, \delta_h = \frac{d}{Sh}, Sh = 0.99 Re^{0.305} Sc^m$$

$$(m = 0.33), Re = \frac{Ud}{\nu_g}, Sc = \frac{\nu_g}{D_g},$$

де  $Re$ ,  $Sc$  – числа Рейнольдса і Шмідта,  $U$  – лінійна швидкість потоку,  $\nu_g$  – кінематична вязкість суміші,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Тому для опису теплообміну нагрітого дротика з холодною газоповітряною сумішшю з домішками доцільне використання аналогії Льюїса

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

Нагрів дротика електричним струмом врахуємо введенням ефективної температури газоповітряної суміші

$$q_h = \alpha(T - T_{g,\infty}) + \frac{I^2 R_{el}}{\pi d L} = \alpha(T - T_g),$$

$$\eta = \eta_* (1 + \xi(T - T_*)), \quad (1)$$

де  $\eta$  – питомий опір платини,  $\text{Ом}\cdot\text{м}$ ;  $I$  – сила струму,  $\text{А}$ .

Використовуючи (1), маємо

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

Тут під ефективною температурою газоповітряної суміші  $T_g$  розуміється температура, до якої прямує з часом температура інертного дротика, що нагрівається електричним струмом [3]:

$$T_g = T_{g,\infty} + A_I \left( \frac{2I}{\pi d} \right)^2, A_I = \frac{\eta}{Sh D_g \rho_g c_{p,g} Le^{-1+m}}.$$

Представимо рівняння термодинаміки нитки з врахуванням термодифузійного переносу водню на металевій нитці каталізатору окислення, як відкритої системи, по аналогії з рівнянням динаміки руху частинки у вигляді

$$c_c \rho_c \frac{V_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = q_{eff}, q_{eff} = q_{ch} - q_h, T(0) = T_b, \quad (2)$$

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

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, B_{T_*} = \frac{\psi_T}{1 + \psi_T} \frac{T_*}{T},$$

$$\psi_T = (2 - n) \frac{T - T_{g,\infty}}{T} Le^m,$$

де  $T_g$ ,  $T_{g,\infty}$  – ефективна та дійсна температура газоповітряної суміші  $\text{K}$ ;  $Y_a$  – масова частка домішки горючого газу;  $T$  – температура нитки,  $\text{K}$ ;  $q_{ch}$ ,  $q_h$  – відповідно швидкість тепловиділення та тепловідводу  $\text{Вт/м}^2$ ;  $E$  – енергія активації,  $\text{Дж/моль}$ ;  $R$  – універсальна газова стала,  $\text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ ;  $Se$  – дифузійно-кінетичне відношення;  $\psi_T$ ,  $B_{T_*}$  – поправки на термодифузію;  $Q_a$  – тепловий ефект реакції,  $\text{Дж/кгга}$ ;  $V_c/S_c$  – відношення об'єму каталізатору до площі поверхні  $m$ .

Проведемо аналіз  $q_{eff}(T, Y_a)$  (рис. 1, а). Бачимо, що для стійкого самопідримуючого каталітичного горіння холодної газоповітряної суміші необхідно, щоб початкова температура каталізатора  $T(0) = T_b$  була більше критичної початкової температури запалювання  $T_{i^*}$  (т.  $i^*$  (рис. 1) при концентрації домішки  $Y_a$ , які повинні відповідати умові порушення стійкості стаціонарності ( $q_{eff} = 0, \partial q_{eff} / \partial T > 0$ ).

Розрахунки для випадку каталітичного горіння водню проводилися при наступних значеннях

параметрів: платинова нитка діаметром 100 мкм,  $E = 55$  кДж/моль,  $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$  м/с,  $Q_a = 120.9$  МДж/кгН<sub>2</sub>,  $D_{a0} = 0.6 \cdot 10^{-4}$  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).

Самопідтримуюче горіння холодній газоповітряній суміші відбувається при концентрації домішки  $Y_a$  і характеризується температурою горіння  $T_{comb}$  (рис. 1, точка comb), яка задовольняє умові стійкості стаціонарних станів ( $q_{eff} = 0$ ,

$\partial q_{eff} / \partial T > 0$ ). Концентрації домішки  $Y_a$  і температура стійкого горіння  $T_{comb}$  завжди більше відповідних значень концентрацій і температури згасання  $Y_{a,e}$  та  $T_e$ , які відповідають умові згасання ( $q_{eff} = 0$ ,  $\partial q_{eff} / \partial T = 0$ ,  $\partial^2 q_{eff} / \partial T^2 < 0$ ) (точка e, рис. 1, а). Очевидно, що  $Y_{a,e}$  залежить від  $d / Sh$ .

Стаціонарні залежності  $T_g(T)$  та  $Y_a(T)$  знаходяться з рівняння:

$$Q_a \rho_{gs} Y_a \frac{1 + \psi_T}{1 + Se} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = c_{p,g} \rho_g \frac{Sh \cdot D}{d} Le^{-1+m} (T - T_g) \quad (3)$$

у вигляді:

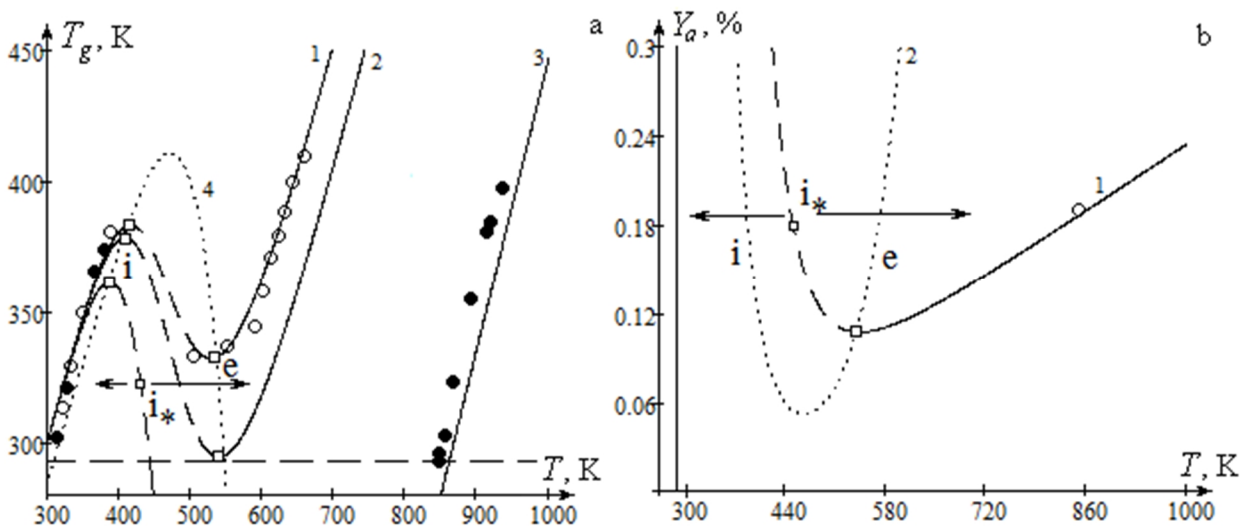
$$T_g = T - \frac{Q_a \rho_{g,s} Y_a d k_0}{c_{p,g} \rho_g D_a Sh Le^{-1+m}} \frac{1 + \psi_T}{1 + Se} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4, a)$$

$$Y_a = \frac{\rho_g}{\rho_{g,s}} \frac{1 + Se}{1 + \psi_T} \frac{Sh \cdot D}{d \cdot k_0} \frac{c_{p,g} (T - T_g)}{Q_a Le^{1-m}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (4, б)$$

Щоб знайти концентрацію згасання використаємо залежності критичних концентрацій самозаймання і згасання  $Y_a|_{i,e}$  від температури газоповітряної суміші  $T_g|_{i,e}$  в параметричному вигляді:

$$\left\{ \begin{aligned} Y_a|_{i,e} &= \frac{c_{p,g} RT^2}{Q_a Le^{1-m}} \frac{Sh \cdot D \cdot \rho_g}{E d \cdot k_0 \cdot \rho_{gs}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \cdot (1 + Se)^2 \frac{(1 - B_{T*})}{(1 + \psi_T)}, \end{aligned} \right. \quad (5, a)$$

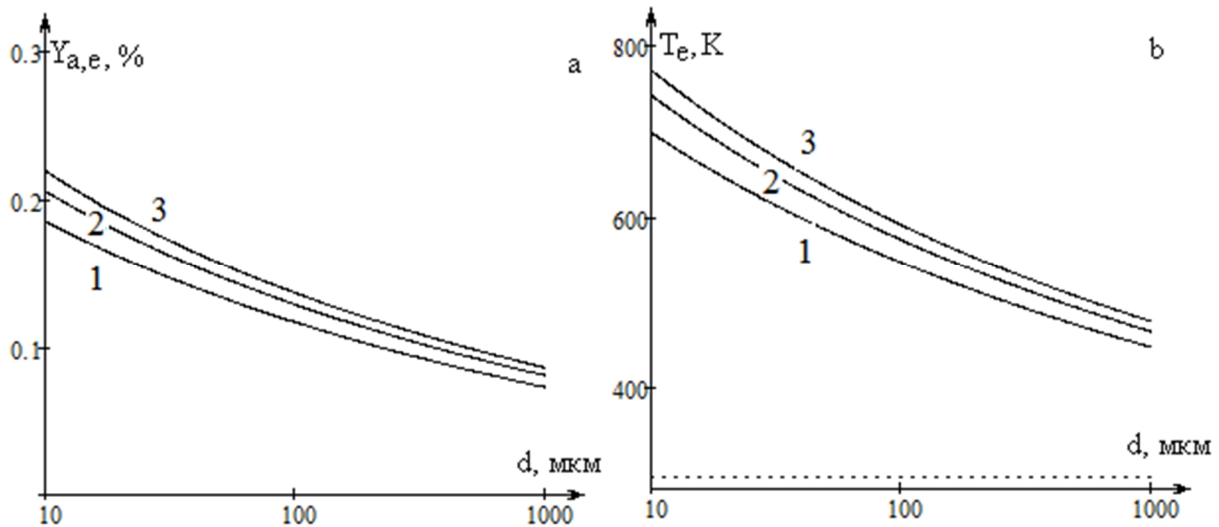
$$\left\{ \begin{aligned} T_g|_{i,e} &= T - \frac{RT^2}{E} (1 + Se) (1 - B_{T*}), \end{aligned} \right. \quad (5, б).$$



**Рис. 2, а.** Залежність температури газоповітряної суміші з домішками водню від стаціонарної температури платинової нитки при 1)  $Y_a = 0,09$  %, 2)  $Y_a = 0,108$  %, 3)  $Y_a = 0,19$  % ( $d = 0,1$  мм,  $Sh = 0,51$ ,  $U = 0,15$  м/с).

Крива 4 – спінодаль (5, б).

**Рис. 2, б.** Залежність концентрації водню в холодній газоповітряній суміші ( $T_g = 293$  К) від стаціонарної температури платинової нитки. ○ – експеримент. Крива 2 – спінодаль (5, а).



**Рис. 3.** Залежність критичної концентрації згасання  $Y_{ae}$  (а) та критичної температури згасання (б), вище яких відбувається стійке безполум'яне горіння при виключенні нагріву електричним струмом, від діаметру платинової нитки при її обдуванні потоком газоповітряної суміші кімнатної температури (293 К): 1)  $U = 0,15$  м/с, 2)  $U = 0,75$  м/с, 3)  $U = 2$  м/с. Розрахунок по (7), (8).

яка отримана в роботі [4] для випадку термокаталітичного окислення водню на платинової нитці.

Систему (5, а)-(5, б) неважко отримати з (4) і умови екстремумів на залежностях  $T(T_g)$  (при постійних  $d$ ,  $Y_a$ ,  $Sh$ ) та  $Y_a(T)$  (при постійних  $d$ ,  $T_g$ ,  $Sh$ ).

Кожна з залежностей (4) визначає гістерезисну область (рис. 2) на відповідних стаціонарних залежностях  $T_g(T)$  та  $Y_a(T)$ . Зліва від гістерезисної області розташовані низькотемпературні стаціонарні стани, справа – високотемпературні (каталітичне горіння газів). Для виходу на режим каталітичного горіння за певних умов (температура газової суміші, частка горючого газу), які відповідають гістерезисній області, необхідно здійснити запалювання каталітичної реакції. Це означає, що необхідно збільшити початкову температуру каталізатора (платинового дротику) вище температури запалювання – певного критичного значення, що лежить між точками і та е. Критичні значення початкової температури нитки каталізатору (температури запалювання, рис. 2) лежать в межах  $T_i < T_{i*} < T_e$ , які задовольняють рівняння (3). При цьому критичні значення температури газу та концентрації лежать в інтервалі:

$$T_{ge} < T_{gi*} < T_{gi}, \quad Y_{ai} < Y_{ai*} < Y_{ae}.$$

Звертаємо увагу на те, що збільшення концентрації горючого газу в декілька разів практично не впливає на критичне значення початкової температури (рис. 2а). Це пояснюється тим, що запалювання протікає в основному в кінетичному режимі каталітичної реакції, згідно якому критична температура запалювання є слабкою функцією концентрації домішки горючого газу.

Аналіз (5, а)-(5, б) показує, що для  $Se > 1$  можливо тільки один розв'язок, який відповідає

критичним значенням температури згасання і масової частки домішки горючого газу згасання  $Y_{ae}$  при заданій температурі газоповітряної суміші, наприклад,  $T_g = 293$ К. Для цього з (5, б) виразимо дифузійно-кінетичне відношення та діаметр платинового дротику:

$$Se_e = \frac{(T - T_g)E}{RT^2(1 - B_{T*})} - 1, \quad (6)$$

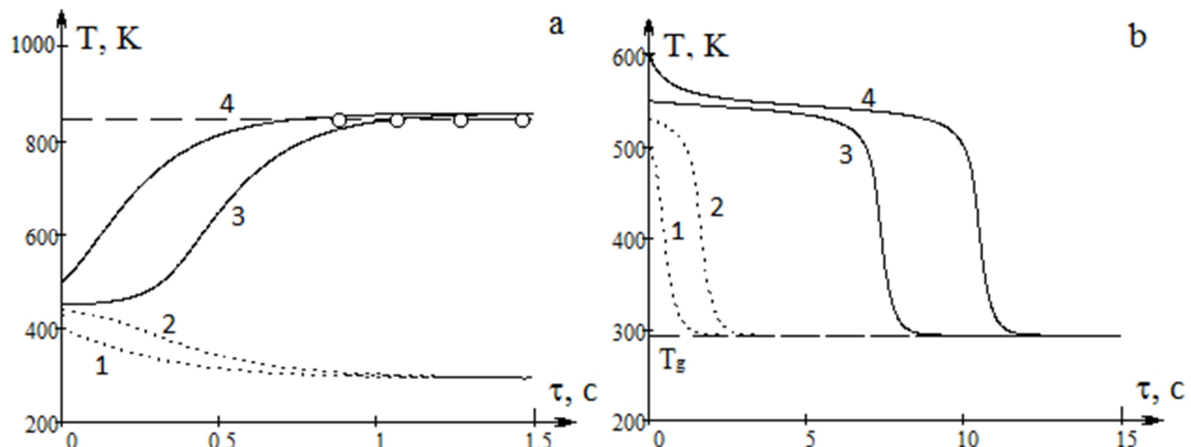
$$d_e = \frac{D_g Sh \rho_g}{k \rho_{gs}} \left( \frac{(T - T_g)E}{RT^2(1 - B_{T*})} - 1 \right), \quad (7)$$

Підставляючи (7) в вираз (5, а), маємо:

$$Y_{a,e} = \frac{c_{p,g} RT^2}{Q_a L e^{1-m} E} \frac{\left( \frac{(T - T_g)E}{RT^2} \right)^2}{\frac{(T - T_g)E}{RT^2} - (1 - B_{T*})} \frac{1}{(1 + \psi_T)}, \quad (8)$$

Проведемо аналіз рис.  $Y_{a,e}(d)$  при критерії Шервуда  $Sh = 0,51$  (рис. 3, а). Видно, що досить значне збільшення діаметру платинової нитки приводить до зменшення  $Y_{a,e}$  і, як наслідок, граничної температури каталітичного горіння  $T_e$  (рис. 3, б). Температура погасання  $T_e$  є граничною температурою каталітичного горіння. Термодифузія додатково зменшує  $Y_{a,e}$  на 10-15%.

Так, для платинової нитки  $d = 0,1$  мм, що обтікається потоком суміші кімнатної температури з лінійною швидкістю 0.15 м/с маємо значення  $Y_{ae} = 0,104$  %, що відповідає об'ємній частці водню 1,51 %. Це значення узгоджується з експериментальним



**Рис 4.** Залежність температури платинової нитки з часом в газовій суміші температури  $T_g = 293\text{K}$  з домішкою водню при концентрації водню а)  $Y_a = 0,19\%$ , б)  $Y_a = 0,107\%$ . Початкова температура нитки: а)  $T_{b1} = 400\text{K}$ ,  $T_{b2} = 440\text{K}$ ,  $T_{b3} = 450\text{K}$ ,  $T_{b4} = 500\text{K}$ . б)  $T_{b1} = 500\text{K}$ ,  $T_{b2} = 530\text{K}$ ,  $T_{b3} = 550\text{K}$ ,  $T_{b4} = 600\text{K}$ .

діапазоном об'ємної частки водню 0,95-1,95 % , в якій відбувається самопідтримуюче каталітичне горіння при вимкненому струмі [2].

Як видно з (7) та (8), від числа Шервуда і, відповідно, від швидкості потоку залежить лише критичний діаметр каталізатора згідно залежності  $d_e \propto U^{0.305}$ . Саме завдяки збільшенню конвективних тепловтрат критична концентрація домішки водню і температура каталізатора (рис. 3), необхідних для самопідтримуючого каталітичного горіння повільно зростає зі збільшенням швидкості обтікання каталізатора сумішшю.

На рис. 4, а і рис. 4, б представлені часові залежності температури нитки каталізатора при різних концентраціях домішки водню в суміші кімнатної температури для ілюстрації, відповідно, критичних точок запалювання і\* та погасання е (рис. 1). Так при концентрації водню  $Y_a = 0,19\%$  при збільшенні початкової температури вище 450 K відбувається перехід на каталітичне горіння газоповітряної суміші, причому температура каталітичного горіння не залежить від того, наскільки початкова температура перевищує температуру запалювання. При меншій концентрації водню  $Y_a = 0,107\%$  (що менша на дуже малу величину за критичну концентрацію згасання в суміші кімнатної температури) часові залежності температури нитки також якісно відмінні. При початкових температурах нитки  $T_b > T_e$  (криві 3 і 4) значний час самопідтримується каталітичне горіння, а згодом відбувається самовільний перехід на низькотемпературний режим. При  $T_b < T_e$  (криві 1 і

2) – нитка з часом доволі швидко охолоджується до кімнатної температури. Різний час охолодження нитки до кімнатної температури пояснюється повільною зміною температури нитки поблизу критичної точки погасання (малі значення ефективної швидкості тепловиділення, рис. 1).

## Висновки

Таким чином, отримана система параметричних рівнянь (7) і (8), що описує залежність  $Y_{a,e}$ , вище якої відбувається самопідтримуюче каталітичне горіння газоповітряної суміші, від діаметру платинового дротику при заданій стаціонарній температурі холодного газоповітряного потоку при виключеному джерелі постійного струму (рис. 3). Треба відмітити, що сила струму запалювання чи температура запалювання газоповітряної суміші практично не змінюється зі зростанням концентрації домішки горючого газу. Використана аналогія Льюїса між переносом тепла і маси більш точно дозволяє знайти критичні концентрації запалювання і самопідтримуючого горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу.

**Калінчак В.В.** - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри теплофізики;  
**Черненко О.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теплофізики;  
**Софронков О.Н.** – доктор технічних наук, професор кафедри хімії навколишнього середовища;  
**Федоренко А.В.** – старший викладач.

- [1] Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Наука, Москва, 1987).
- [2] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko and V.V. Kalugin, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 88(3), 737 (2015).
- [3] В.В. Калінчак, О.С. Черненко, О.Н Софронков, А.В. Федоренко, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 52 (2017).

## **Ignition and Self-Supporting Burning of Gas-Air Mixtures with Hydrogen Admixtures on Platinum Wire**

<sup>1</sup>*Odessa I. I. Mechnikov National University, st. Novorossiysk, 2, Odessa, 65082, Ukraine*

<sup>2</sup>*Odessa State Ecological University, street Lviv, 15, Odessa, 65016, Ukraine, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)*

The proposed work describes analytical identification of hydrogen admixture concentration and catalyst temperatures limit values beyond which catalytic flameless steady combustion of gas-air mixtures at ambient temperature at platinum wires is observed. Effect of gas-air slip velocity upon considered values is shown. Initial platinum wire preheating temperatures required for catalytic ignition are determined.

**Keywords:** metallic oxidation catalysts, wire, hydrogen, heat and mass transfer hysteresis, self-ignition, fade, surface (flameless) combustion.



Л.І. Анатичук<sup>1,2</sup>, Л.М. Вихор<sup>1</sup>, Р.Р. Кобилянський<sup>1,2</sup>, Т.Я. Каденюк<sup>1</sup>

## Комп'ютерне моделювання динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для кріодеструкції

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН та МОН України, Чернівці, Україна

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці, Україна

У роботі наведено результати комп'ютерного моделювання оптимальних динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для кріодеструкції. Визначено оптимальну часову функцію керування струмом живлення термоелектричного мікромодуля у приладі для кріодеструкції, якою забезпечується заданий циклічний температурний вплив на локальну ділянку тіла людини.

**Ключові слова:** комп'ютерне моделювання, оптимальний динамічний режим, кріодеструкція, термоелектричне охолодження.

*Стаття постуила до редакції 08.09.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

### Вступ

Загальна характеристика проблеми та аналіз літератури. Загальновідомим у медичній практиці є той факт, що температурний вплив є важливим чинником лікування багатьох захворювань організму людини [1]. Одним з перспективних напрямів є кріодеструкція – сукупність хірургічних методів лікування, заснованих на локальному заморожуванні біологічних тканин людського організму. Для здійснення кріодеструкції необхідно охолодити певну ділянку тіла людини до температури  $-50^{\circ}\text{C}$ . На сьогодні таке охолодження реалізується за допомогою спеціальних кріоінструментів із використанням азоту [1-6]. Проте використання азоту має низку недоліків: азот не дає можливість забезпечити охолодження з необхідною точністю підтримання температури, також існують ризики переохолодження з негативними наслідками. Крім того, рідкий азот є досить небезпечною речовиною і вимагає належної обережності під час використання, а доставка рідкого азоту не завжди доступна, що звужує можливості використання такого методу. Це відкриває перспективи використання термоелектричного охолодження для кріодеструкції, яким може бути реалізоване охолодження до температури  $(0 \div -80)^{\circ}\text{C}$ . Термоелектричні прилади медичного призначення дають можливість точно задавати необхідну температуру робочого інструменту, час температурного впливу на відповідну ділянку людського організму та

забезпечувати циклічну зміну режимів охолодження і нагріву [7, 8]. Однак, розроблені до цього часу термоелектричні медичні прилади не мають можливості комп'ютерного керування струмом живлення термоелектричних модулів для відтворення необхідних наперед заданих динамічних температурних режимів.

Тому, метою даної роботи є розробка комп'ютерних методів для моделювання та оптимізації динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для кріодеструкції.

### I. Температурні та часові режими для кріодеструкції

З літератури відомо [9-12], що зниження температури біологічної тканини до  $(-5 \div -10)^{\circ}\text{C}$  призводить до початку процесу кристалотворення у позаклітинному просторі, а зі зниженням температури до  $(-15 \div -20)^{\circ}\text{C}$  і нижче починається утворення кристалів льоду всередині клітин, що призводить до загибелі біологічної тканини. Важливо відмітити, що маса утвореного льоду займає обсяг на 10 % більший, ніж обсяг рідини, з якої утворюються кристали льоду. Максимально пошкоджуючий ефект досягається з охолодженням біологічної тканини до  $-50^{\circ}\text{C}$ , а подальше зниження температури не збільшує летальності клітин [4, 5, 10-21].

Інтенсивність деструкції клітин у вогнищі заморожування залежить не тільки від мінімальної

температури у вогнищі, але й від швидкості охолодження біологічної тканини. Оптимальним є відносно швидке заморожування – (40 - 50)°C/хв. при експозиції 30 с [9, 22]. Ефективність кріодеструкції клітини висока, якщо вона не встигає витіснити через мембрани внутрішньоклітинну рідину в процесі охолодження тканини перед заморожуванням [10-15].

Більш повільне заморожування (3 - 5°C/хв) недоцільне, оскільки при цьому не відбуваються процеси внутрішньоклітинного льодоутворення. Також не раціонально використовувати і надшвидке заморожування (більше 100°C/хв), оскільки при цьому утворюється аморфний лід, що не пошкоджує структуру біологічної тканини [10].

Надійність кріодеструкції значною мірою залежить не тільки від швидкості охолодження, але й від швидкості подальшого зігрівання, оскільки шкідлива дія низьких температур виникає як в процесі перетворення клітин у кристали льоду, так і під час їх відтавання до нормальної температури. Деструкція клітин під час відтавання відбувається не менш інтенсивно, ніж під час заморожування, оскільки в процесі відтавання виникає перекристалізація льоду, що посилює деструктивний вплив на живі клітини. За повільного зігрівання інтрацелюлярні кристали льоду ще деякий час продовжують рости і ушкоджувати внутрішньоклітинні утворення. Відтавання зі швидкістю (10 - 12) C/хв забезпечує найбільш надійну деструкцію клітин [10 -15].

Багаторазове циклічне заморожування-відтавання робить можливим знизити летальну для патологічної тканини температуру, знайти своєрідний компроміс між прагненням якомога сильніше заморозити пухлинний осередок і

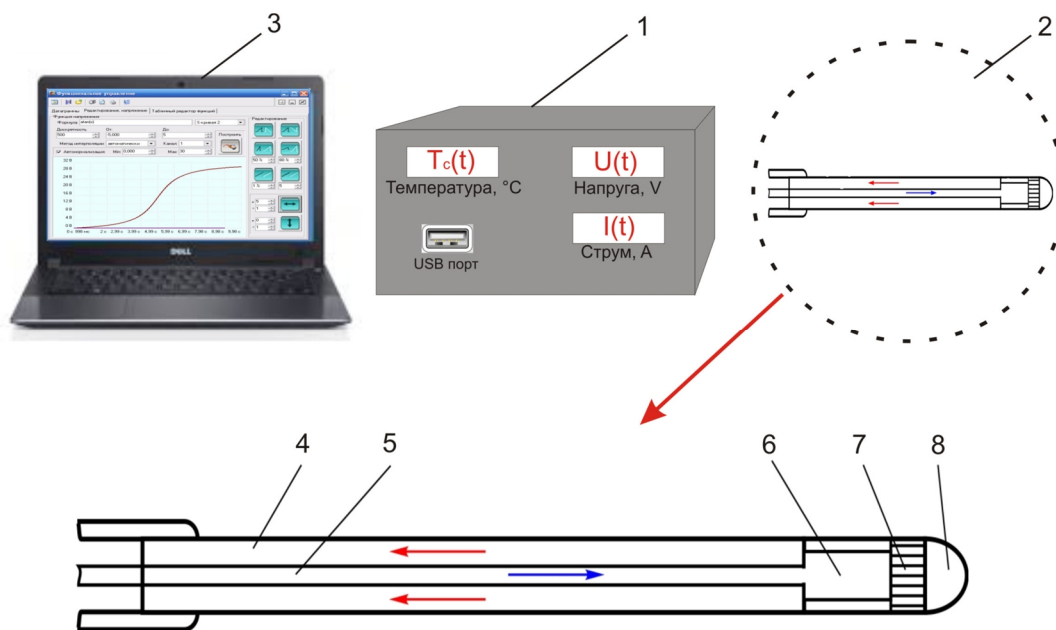
необхідністю зберегти здорові навколишні тканини [10 - 21].

## II. Схематична модель термоелектричного приладу для кріодеструкції

На рис. 1 схематично зображено термоелектричний прилад для кріодеструкції, що з'єднаний з ПК 3 для встановлення наперед заданої оптимальної функції струму живлення термоелектричного мікро модуля з метою забезпечення необхідного температурного режиму робочого інструменту приладу 2.

Прилад складається з двох основних частин: електронного блоку керування та живлення 1 та робочого інструменту 2. У свою чергу, робочий інструмент 2 виконаний з тонкостінної металевої трубки 4, коаксіально розташованої трубки 5, рідинного теплообмінника 6, термоелектричного мікро модуля 7 і наконечника 8. По трубках 4 і 5 циркулює охолоджуюча рідина для відводу тепла через теплообмінник 6 від термоелектричного мікро модуля 7. Таким чином, понижується температура наконечника 8. При використанні попередньо охолодженої рідини до температури 5 ÷ 10°C температура наконечника знижується до (-40 ÷ -50)°C. Робочий інструмент 2 може бути використано для локальних кріодеструкцій, видалення примороженої тканини, а також для видалення сторонніх включень шляхом їх приморожування до поверхні робочого інструмента.

З метою визначення оптимальних часових функцій керування струмом живлення



**Рис. 1.** Схематичне зображення термоелектричного приладу для кріодеструкції:

- 1 – електронний блок керування та живлення, 2 – робочий інструмент, 3 – персональний комп'ютер (ПК), 4 – тонкостінна металева трубка, 5 – коаксіальна трубка, 6 – рідинний теплообмінник, 7 – термоелектричний мікро модуль, 8 – наконечник.

термоелектричного модуля, яким забезпечуються задані залежності зміни температури охолодження з часом, необхідно застосувати методи комп'ютерного моделювання. Результати комп'ютерного моделювання наведено нижче.

### III. Комп'ютерне моделювання оптимальної функції керування струмом живлення термоелектричного приладу

Задача комп'ютерного моделювання нестационарного режиму роботи приладу для кріодеструкції полягає у визначенні часової функції керування струмом живлення термоелементів  $I(t)$ , яка забезпечує задану залежність температури поверхні робочого інструменту приладу від часу  $T_c(t)$ .

Задача розв'язувалася із застосуванням наступних наближень в моделі приладу. Вважається, що всі термоелементи мікромодуля, який використовується в пристрої, є ідентичними і перебувають в однакових умовах. Вітки термоелементів висотою  $l$  і перерізом  $s$  виконані з матеріалів  $n$ - і  $p$ -типу провідності. Характеристики матеріалів віток, а саме коефіцієнти термоЕРС  $\alpha_{n,p}(T)$  і питомого опору  $\rho_{n,p}(T)$  залежать від температури, а коефіцієнти теплопровідності  $k_{n,p}$  і теплоємності  $c_{n,p}$  вважаються константами внаслідок їх несуттєвої залежності від температури в термоелектричних матеріалах для охолоджувачів. Припускається, що тепловиділяюча поверхня термоелементів

підтримується при фіксованій температурі  $T_h$ , бокові поверхні віток є адіабатично ізольованими. На робочих спаях термоелементів враховуються поглинання або виділення (в залежності від напрямку струму) теплоти Пельтьє та виділення тепла Джоуля на контактах спаю з контактним опором  $r_c$ . Враховується сумарна об'ємна теплоємність  $g$  комутаційних та ізоляційної пластин модуля і мідної робочої поверхні приладу у розрахунку на один термоелемент. Приймається до уваги теплове навантаження потужністю  $q_0$ , що створюється в робочому режимі на холодні спаї термоелементів тепловиділенням організму людини.

Для такої моделі розподіл температури у вітках термоелементів задається системою одновимірних рівнянь нестационарної теплопровідності у вигляді:

$$\begin{cases} c_n \frac{\partial T_n}{\partial t} = k_n \frac{\partial^2 T_n}{\partial x^2} + r_n(T) \frac{I^2(t)}{s^2} - T_n \frac{\partial \alpha_n(T)}{\partial T_n} \frac{I(t)}{s} \frac{\partial T_n}{\partial x} \\ c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = k_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} + r_p(T) \frac{I^2(t)}{s^2} - T_p \frac{\partial \alpha_p(T)}{\partial T_p} \frac{I(t)}{s} \frac{\partial T_p}{\partial x} \end{cases}, \quad (1)$$

де  $x \in [0, l]$ ,  $t \in [0, t_{\max}]$ ;  $I(t)$  – струм у вітках термоелемента, який є функцією часу. У рівняннях (1) враховано вплив ефекту Томсона, який виникає в об'ємі віток термоелемента внаслідок залежності коефіцієнтів термоЕРС  $\alpha_{n,p}(T)$  від температури.

Крайові умови для цих рівнянь мають наступний вигляд:

$$\left[ k_n s \frac{\partial T_n}{\partial x} + k_p s \frac{\partial T_p}{\partial x} \right]_{x=0} - [a_p(T_c(t)) + |a_n(T_c(t))|] I(t) T_c(t) - g \frac{\partial T_c(t)}{\partial t} + 2 \frac{r_c}{s} I^2(t) + q_0 = 0, \quad (2)$$

$$T_n(l, t) = T_p(l, t) \equiv T_h,$$

де  $T_c(t)$  – температура робочої поверхні термоелемента є заданою функцією часу.

За умов, коли початкове значення струму  $I_0 = 0$  А, а  $T_h = T_a$ , початкові умови крайової задачі (1)-(2) мають простий вигляд

$$T_n(x, 0) = T_p(x, 0) \equiv T_a, \quad (3)$$

Як зазначалося, задача полягає в тому, щоб

знайти функцію керування струмом  $I(t)$  таку, що забезпечує задану залежність холодної температури від часу  $T_c(t)$ .

Метод розв'язування такої задачі описано в [23]. Для сформульованої задачі розв'язок отримується у вигляді наступного інтегрального рівняння:

$$I(t) = \frac{1}{a(t)T_c(t)} \left[ \frac{r_c}{s} I^2(t) + \frac{k}{c} \frac{r(t)}{sl} \int_0^{at} K(t-t) I^2(t) dt + \Phi(t, T_c(t)) \right], \quad (4)$$

де

$$\Phi(t, T_c(t)) = -g \frac{dT_c(t)}{dt} + q_0 - \frac{ks}{l} \int_0^{at} J_1(t-t) \frac{dT_c(t)}{dt} dt; \quad a = \frac{k}{cl^2}; \quad K(t) = J_1(t) - J_0(t),$$

$$J_1(t) = 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-p^2 k^2 at); \quad J_0(t) = 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \exp(-p^2 k^2 at);$$

$$a(t) = (\overline{a_p}(t) + |\overline{a_n}(t)|) / 2; \quad r(t) = (\overline{r_p}(t) + \overline{r_n}(t)) / 2; \quad k = (k_p + k_n) / 2; \quad c = (c_p + c_n) / 2,$$

$$\bar{a}_{n,p}(t) = (a_{n,p}(T_h) + a_{n,p}(T_c(t))) / 2; \quad \bar{r}_{n,p}(t) = \frac{1}{(T_h - T_c(t))} \int_{T_c(t)}^{T_h} r_{n,p}(T) dT.$$

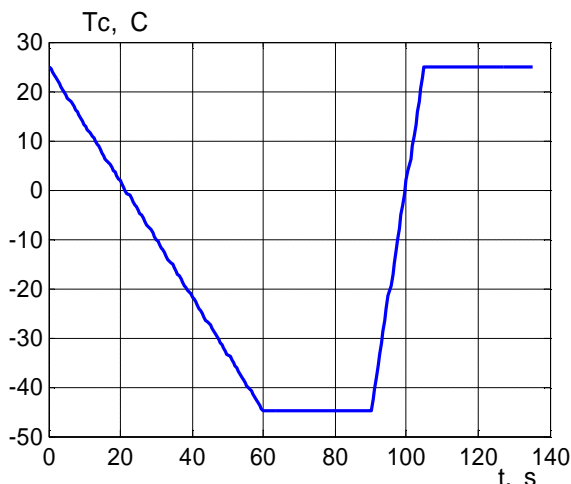


Рис. 2. Задана часова залежність робочої температури  $T_c(t)$  приладу для кріодеструкції.

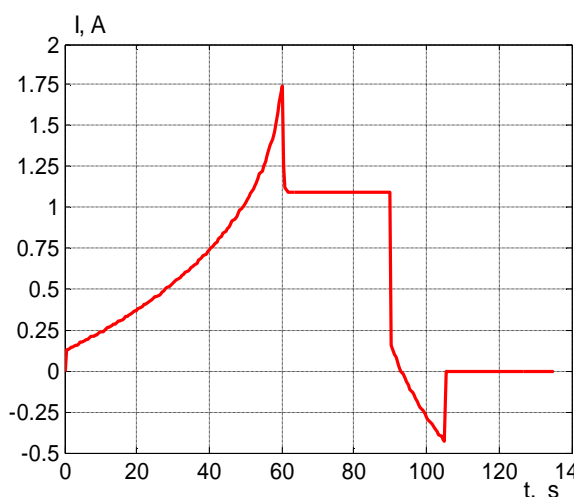


Рис. 3. Розрахована функція керування струмом живлення  $I(t)$  термоелектричного мікро модуля.

Нелінійне рівняння (4) розв'язується чисельним методом послідовних наближень. Алгоритм розв'язування такого рівняння реалізується за допомогою програмних засобів комп'ютерного моделювання, розроблених в середовищі MathLab.

#### IV. Результати комп'ютерного моделювання

Моделювання функції керування струмом, яка б забезпечувала задану часову залежність робочої температури, проводилося для застосованого в приладі для кріодеструкції термоелектричного мікро модуля Алтек-98А, який містить 62 вітки висотою  $l = 0,093$  см, площею перерізу  $s = 0,058 \times 0,058$  см<sup>2</sup>, з величиною контактного опору

$r_c = 5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>. Вітки виконані з матеріалів на основі *Bi-Te* *n*- та *p*-типів провідності із стандартними термоелектричними характеристиками  $\alpha_{n,p}$ ,  $\rho_{n,p}$ ,  $\kappa_{n,p}$ ,  $c_{n,p}$  [24]. У стаціонарному режимі роботи модуль має наступні характеристики: максимальна холодопродуктивність 3,6 Вт та максимальний перепад температур 70 К досягаються при максимальних значеннях напруги і струму 3,9 В і 1,8 А відповідно за умов температури тепловиділяючої поверхні модуля 27°C.

Сумарна об'ємна теплоємність кому таційних та ізоляційних пластин мікро модуля і мідного наконечника робочого інструменту в розрахунку на одну вітку складає  $g = 0,0064$  Дж/К. Тепловиділення тіла людини приймалося рівним 5 мВт/см<sup>2</sup>, що створює теплове навантаження на термоелектричну вітку приладу  $q_0 = 0,017$  мВт.

У відповідності до медичних вимог [9-15] для робочого режиму приладу для кріодеструкції вибрана часова залежність температури на поверхні тіла людини  $T_c(t)$ , яку наведено на рис. 2.

У робочому режимі (рис. 2) необхідно досягти охолодження робочого інструменту до -45°C за 60 секунд, утримувати цю температуру протягом 30 секунд з подальшим нагрівом до початкової температури 25°C за 15 секунд. У разі необхідності цей цикл можна повторити декілька разів.

На рис. 3 показана розрахована функція керування струмом  $I(t)$  живлення термоелектричного мікро модуля, яка забезпечує задану часову залежність робочої температури приладу (рис. 1). Напрямок струму, що забезпечує охолодження робочої поверхні, вважається додатнім, а нагрів – від'ємним. Для досягнення заданого рівня охолодження протягом 60 секунд величину струму необхідно поступово підвищити до 1,75 А, потім достатньо знизити його величину до 1,15 А, щоб підтримувати охолодження на рівні -50°C протягом 30с. Надалі для нагріву міняють напрямок струму на протилежний, протягом 15 с підвищують його величину до 0,4 А і виключають живлення, коли температура досягне 25°C. Така функція керування струмом  $I(t)$  на практиці реалізується за допомогою спеціального електронного регулятора.

#### Висновки

Методом комп'ютерного моделювання визначено оптимальну часову функцію керування струмом живлення термоелектричного мікро модуля у приладі для кріодеструкції, якою забезпечується необхідна часова залежність температури робочого інструменту, що контактує з тілом людини.

Визначена оптимальна часова функція використовується для конструювання та автокалібровки спеціального електронного регулятора блоку керування, що забезпечує роботу

системи автоматичного регулювання робочої температури приладу для кріодеструкції.

**Анатичук Л.І.** - академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, директор Інституту термоелектрики;

**Вихор Л.М.** - доктор фізико-математичних наук, головний науковий співробітник;

**Кобілянський Р.Р.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Каденюк Т.Я.** - молодший науковий співробітник.

- [1] Е.А. Коленко, Термоэлектрические охлаждающие приборы. Изд. 2-е (Наука, Ленинград, 1967).
- [2] В. Денков, На грани жизни. Пер. с болг. И. М. Сабуровой (Знание, Москва, 1988).
- [3] S. Maquyama, K. Nakagawa, H. Takeda, Journal of Biomechanical science and engineering 138 (2008).
- [4] В.И. Коченов, Криохирургическая профилактическая онкология (Н. Новгород, 2000).
- [5] В.И. Коченов, Криологическая профилактическая онкология: краткое учебное и методическое пособие для врачей и студентов (Изд. Организация Нижегородская областная онкологическая ассоциация инвалидов, 2-е изд., перераб., Н.Новгород, 2003).
- [6] В.И. Коченов, Реферат в МРЖ.-р. IV(8), (1982).
- [7] Л.И. Анатичук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник (Наукова думка, Киев, 1979).
- [8] І.А. Москалик, Фізика і хімія твердого тіла 16(4), 742 (2015).
- [9] І.А. Москалик, О.М. Маник, Термоелектрика 6, 84 (2013).
- [10] W. Yiu, M.T. Basco, J.E. Aruny, V.E. Sumpio, Cryosurgery: A review. Int J Angiol 16(1), 1 (2007).
- [11] H. Bause, Monatsschr Kinderheilkd 152, 16 (2004).
- [12] Т.А. Исмаилов, Межвузовский сб. статей, ДГМИ, Махачкала, 8 (1991).
- [13] В.Ю. Шахов, В.И. Коченов [и др.], Вопросы онкологии 9, 31 (1983).
- [14] А.И. Пачес, В.В. Шенталь, Т.П. Птуха [и др.], Криогенный метод лечения опухолей головы и шеи (Москва, 1978).
- [15] В.И. Коченов, Ю.В. Королев, Медицинская криология 4, 157 (2003).
- [16] И.И. Потапов [и др.], Криохирургия в оториноларингологии (Москва, 1975).
- [17] В.Д. Драгоморецкий, Практическая криомедицина. Под ред. В.И. Грищенко и Б.П. Сандомирского (Киев, Здоровье, 1987).
- [18] Н.И. Николаев, В.И. Коченов, С.Н. Цыбусов [и др.], Медицинская криология 4, 176 (2003).
- [19] Б.И. Альперович, Л.М. Парамонова, Н.В. Мерзликин, Криохирургия печени и поджелудочной железы (Томск, 1985).
- [20] Б.И. Веркин, В.И. Грищенко, Б.Н. Муринец-Маркевич [и др.], Медицинская техника 2, 28 (1978).
- [21] В.И. Грищенко, Гипотермия и криохирургия в акушерстве и гинекологии (Медицина, Москва, 1974).
- [22] Г.М. Семенов, Современные хирургические инструменты (СПб, Питер, 2006).
- [23] Л.І. Анатичук, Л.М. Вихор, М.П. Коцур, Р.Р. Кобілянський, Т.Я. Каденюк, Термоелектрика 5, 5 (2016).
- [24] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов, Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$  (Наука, Москва, 1972).

L.I. Anatychuk<sup>1,2</sup>, L.M. Vikhor<sup>1</sup>, R.R. Kobylanskyi<sup>1,2</sup>, T.Ya. Kadenuk<sup>1</sup>

## Computersimulation of the Dynamic Operating Modes of Thermoelectric Device for Cryodestruction

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine;

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskiy str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

This paper presents the results of computer simulation of optimal dynamic modes of thermoelectric device for cryodestruction. The optimal time function for controlling the supply current to thermoelectric micromodule in a device for cryodestruction is determined, which ensures given cyclic temperature effect on the local area of human body.

**Keywords:** computer simulation, optimal dynamic mode, cryodestruction, thermoelectric cooling.

Н.О. Sirenko<sup>1</sup>, М.І. Martynyuk<sup>1</sup>, V.P. Svidersky<sup>2</sup>, I.V. Sulyma<sup>1</sup>, R.V. Ilnitsky<sup>1</sup>,  
N.V. Shmaltser<sup>1</sup>, М.І. Kretov<sup>3</sup>, А.М. Zavoyko<sup>4</sup>, О.В. Kuzyshyn<sup>1</sup>

## Problem of Selection and Properties of Lubricants for Ethelene High-Pressure Compressors. 5. Compatibility of Oils with Polyethylene

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
[mar.martynyuk2904@gmail.com](mailto:mar.martynyuk2904@gmail.com)

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

<sup>3</sup>In Azot, Grodno, Belarus

<sup>4</sup>Research Institute "LenNikhimmash" Saint-Petersburg, Russian Federation

Technology of obtaining and properties of ethylene compositions with different content of oils inside is researched. It is shown viscous-mechanical properties of polyethylene during addition of different quantity of lubricants. The results of researches of physics-mechanics and dielectric properties of polyethylene, synthesized during ingress of naphtene, with addition of 0,15% of different oils and thermooxidants.

**Key words:** polyethylene, oils, composition, polyglycol, dielectrical properties, thermooxidants, compressors.

*Стаття постуила до редакції 07.10.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

### Introduction

About 60 % of high-pressure polyethylene is used for making products by method of moulding and pressurization-containers for food industry, products of domestic chemistry and children's toys, 20 %- for making special films, which are stable to thermo- and photooxidation, films of capacitors and cable isolation with the heightened demands to the thermal aging and dielectric properties [14].

One of the most important problems of the making is choosing the high lubrication gaskets of the cylinders or shafts of ethylene compressor. Delivering fluid lubricant to the friction pair is realized either by injection it in to the gas (phase of the suction- when use gaskets with the pistons rings) or by feeding it through the openings of drilling of gasket's element (when use glad gaskets) [1, 3].

According to [1], in compressors at the compression up to 22 - 40 MPa specific loadings of the gasket's elements reaches 7 – 10 MPa. In ethylene compressors gas compresses from 25 up to 110 – 120 MPa (on the first degree) and from 110 – 120 MPa up to 180 - 250 (and even to 350) MPa (on the second degree). There fore, gasket elements of compressors experience during

lubrication influence of the limit specific loadings from the hydrodynamic to limit regime and even to seizure [2; 14].

In ethylene compressors friction pair are used:

- piunger made from the nitrided steel 38 XMIOA or with coating of Wolfram carbide ; gasket elements from the bronze Бр ОЧ 7-13-1;
- bush of the cylinder from the carbide of Wolfram (type БК-6), gasket rings from the special alloyed cast iron or from the bronze Бр ОФ > 10-1.

And also indexes of flow of plastics (g for 10 mm.), changes of bound of strength and flow during tension, relative extension during breakage ought to be found.

Demands to physic-and-chemical properties of polyethylene are determined by STATE STANDARD 16337-77 (for polyethylene) and STATE STANDARD 16336-77 (for compositions of polyethylene). Dialectical properties of polyethylene and its composition are determined by [11-14]:

- tangent of angle of dialectical loss – STATE STANDARD 22372-77;
- electrical strength at variable voltage (frequency 50 hertz) – STATE STANDARD 64333-71;
- dialectical penetrability (frequency 10<sup>6</sup> hertz) – STATE STANDARD 22372-71;
- resistance to thermal aging – STATE

STANDARD 16336-77.

Block-effect (sticking together films) and content of extraction substances which are in initial polyethylene and which educe from it during secondary processing relate to quality indicators of polyethylene too. Content of these substances is estimated by excess of organic substance during lubrication of ethylene compressors with mineral oil and by using light mineral oils as solvents during peroxidative initiation of polymerization of ethylene [12-14].

Feasibility study of supplying of lubrication of seal elements relates not only to quality of polyethylene but to time wasted of compressor's equipment for repair (up to 2 – 7 days for a year), which for high productivity producers (synthesis of polyethylene) turns as substantial economical losses. More over it is necessary to add that after every seal replacement necessity (100 - 300 hours) of feeding through lubricators excess of oil (for running-in of friction pair) comes into existence. Polyethylene made in this period contents of substantial quantity of oil that is not up to the requirements (for cable isolation) [6-7].

## I. Materials

The demands to wear resistance of surfaces are: intensity of wearing counterface from alloy BK-6 is ought to be not higher than 0.02 µm/hour or 0.05 mm for 2500 hours of compressor work.

Pressure of pumping is 200 – 300 MPa, temperature of gas at the end of process reaches 373 K, average velocity of piston – up to 2.5 m/s. Consumption of the oil for 1 t final product – polyethylene for different compressors is from 0.7 - 0.9 to 4.7 - 6.5 kg.

Properties and nature of oils determine quality

indicators of polyethylene and reliability of work of seal pistons and plungers of ethylene's compressors. For lubrication of friction pair of these compressors mineral (naphthene - «white» oils), polybutene and polyglycol oils are used [3; 4],

Specifications to oils are: transparence, colourlessness, absence of sediment and mechanic impurities, viscosity (not less than) approximately 450 cs at 303 K, 200 cs at 323 K, 50 cs at 373 K; temperature of flash must be higher than 293 R from the maximal allowable (373-383 K), but better not lower than 473 K; temperature of solidification – not higher than 273 K; acid number -not more than 0,4 mg KOH/g; alkali number 0 mg KOH/g; content of moisture not more than 0.1 %; ashes -0 %; point of turbidity of 1 % solution -not more than 353K [9].

According to manufacturers naphthene and polyglycol oils for the most quantity indicators satisfy these requirements (Table1).

Physic-and-chemical properties and quantity of oil which ingresses in polyethylene determine its properties and use for cable isolation, products, which contact with food etc. [8].

## II. Methods of testing

Content of oil appreciably has an influence on such quality indicators as resistance (durability) to thermal aging and cracking and photooxidation processes, tangent of angle of dielectric loss, dielectric penetrability, breakdown electrical stress, sanitarian-hygienically properties. Content of oil in polyethylene is estimated by IR-spectroscopy (graduate by solution in CCl<sub>4</sub>), tangent of angle of dielectric loss (frequency 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>6</sup> hertz), dielectric penetrability (frequency 10<sup>6</sup>

**Table 1**

Characteristic of properties of naphthene and polyglycol oils (information of producers)

Index	Rieslla-33	NKM-40	NKM-70	Laprol 2502-2-70	Orites-270 DS
Density, kg/m <sup>3</sup> at 293 K at 303 K	884 878	873 867	884 878	1078	1080
Coefficient of refraction of light (293K)	1.4820	1.4794	1.4800	-	-
Viscosity kinematic, cs at 293 K at 303 K at 373 K	126 42.4 8.8	80.2 39.3 9.8	180 70.4 12.8	417 182 54	462 186 46.8
Acid number, mg KOH/g	0.007	0.006	0.006	0.019	0.016
Temperature of solidification, K	255	255	260	-	≤ 270
Temperature, K in closer crucible in open crucible	475 494	470 488	478 498	489 523	493 523
Content of water, %	0	0	0	0,1	0,1
Content of mechanic impurities, %	0	0	0	0	0

hertz) [5-7].

Were tested properties of high-pressure polyethylene (trademark 10803-020), which was made in autoclave reactor with lubrication of compressors by naphthene oil Risella-33, and its artificial mixtures with 0.10 and 0.15 % of oils: polyglycol Orites-210 DS and Syntheso-201 N, polyvinylbutylether (PVBE) and mixture 70 % PVBE+30 % Risella-33 without or with addition of thermostabilizer and 0.1 – 0.5 % inhibitors of chain oxidation process – ionol, monox, diafen.

Artificial mixtures were got on laboratory mixer «Venbery» with mixing during 5 – 7 min. ( $t = 393 - 403$  K). After were made tablets, which were rolled ( $T = 433 \pm 5$  K) and fiictioned 1:1.2 during 2 - 16 hours.

Were found indexes [6-9]:

- tangent of angle of dielectric losses  $\text{tg } \delta$  (frequency  $10^6$  Hz) by STATE STANDARD 22372-77;
- electrical strength  $U_{cr}$ , during variable voltage

with frequency 50 Hz by STATE STANDARD 6433.3-71;

- dielectric penetrability  $\epsilon$ (frequency  $10^6$  Hz) by STATE STANDARD 22372-77;

- density  $\rho$ , boundary flow  $\sigma_T$ , limit strength  $\sigma_B$  and relative elongation during breakage  $\gamma$  by STATE STANDARD 16337-77;

- index of solution flow (ISF).

More over were taken into account methods of finding sanitarian-hygienical, dielectric, physics-and-mechanics properties and resistance to thermooxidative aging [10; 13; 14], Polyethylene for cable isolation by STATE STANDARD 16336-79 has to have such indexes:

- tangent of angle of dielectric losses  $\text{tg } \delta$  (frequency  $10^6$  Hz) not more than
- $\text{tg } \delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$ ;

**Table 2**

Physics-mechanics and dielectric properties of polyethylene (trademark 10803-020), synthesized during ingress of naphthene oil Risella-33, with addition of 0.15 % of different oils and thermooxidants (recipe 01 and 02)

Recipe	Oils additives	Time of thermal aging, hours	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	IFS, g/10 min.	$\text{tg } \delta, 10^{-4}$	$\sigma_B$ , MPa	$\sigma_T$ , MPa	$\gamma$ , %
-	-	0	918.5	2.05	1.0	12.65	9.91	630
-	Syntheso - D201 N	0	919.2	2.16	2.11	12.75	10.30	613
0.2	Syntheso - D201 N	0	919.5	2.07	1.95	13.54	10.89	595
0.2	Syntheso - D201 N	6	-	11.6	10.95	9.32	10.89	555
0.2	Syntheso - D201 N	8	-	-	16.8	8.50	9.90	430
0.1	Syntheso - D201 N	0	920	2.15	1.95	12.96	10.3	598
0.1	Syntheso - D201 N	6	-	2.21	1.99	12.85	10.2	574
0.1	Syntheso - D201 N	8	-	2.26	4.28	11.67	10.0	563
-	PVBE	0	918.3	2.15	1.68	12.56	10.4	583
0.2	PVBE	0	918.5	2.22	1.65	13.54	11.09	608
0.2	PVBE	6	-	2.41	1.71	13.44	10.79	561
0.2	PVBE	8	-	2.51	2.5	13.34	10.59	560
0.1	PVBE	0	918.5	2.20	1.15	12.75	10.79	593
0.1	PVBE	6	-	2.22	1.52	12.16	10.20	565
0.1	PVBE	8	-	2.30	1.85	11.28	9.42	577
-	PVBE+30% Risella-33	0	918.3	2.06	1.98	12.56	9.71	600
0.2	PVBE+30% Risella-33	0	918.3	2.37	2.10	13.63	11.09	612
0.2	PVBE+30% Risella-33	6	-	2.39	2.19	12.26	10.04	555
0.2	PVBE+30% Risella-33	8	-	2.44	2.72	11.48	9.91	550
0.1	PVBE+30% Risella-33	0	918.3	2.22	1.05	13.54	10.40	603
0.1	PVBE+30% Risella-33	6	-	2.32	1.36	12.85	10.20	600
0.1	PVBE+30% Risella-33	8	-	2.35	1.44	12.36	9.91	593



**Table 3**

Viscous-mechanical properties of polyethylene (trademark 10803-020) during addition of different quantity of lubricants

Polyethylene trademark	Oil	Concentration of oil	ISF g/10 min	tg δ, 10 <sup>-4</sup>	Resistance to cracking, hours
M 10803-020	-	-	2.05	1.0	2.5
M 10803-020	Syntheso D-201 N	0.15	2.16	2.11	2.5
M 10803-020	Syntheso D-201 N	0.10	2.11	1.82	2.5
M 10803-020	PVBE	0.15	2.15	1.68	2.5
M 10803-020	PVBE	0.10	2.23	1.04	2.5
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0.15	2.06	1.98	2.5
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0.10	2.35	1.09	2.5
Polyethylene trademark	Oil	Mechanical properties			Density, km/m <sup>3</sup>
		σ <sub>1</sub> , MPa	σ <sub>2</sub> , MPa	γ, %	
M 10803-020	-	12.65	9.91	630	918.5
M 10803-020	Syntheso D-201 N	12.75	10.3	613	919.2
M 10803-020	Syntheso D-201 N	13.04	10.69	608	919.3
M 10803-020	PVBE	12.56	10.4	583	918.3
M 10803-020	PVBE	12.94	10.49	600	918.7
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	12.56	99.971	600	918.3
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	12.26	10.11	555	918.1

- dielectric penetrability ε (frequency 10<sup>6</sup> Hz) not more than ε ≤ 2.3;
- electrical strength when thickness of specimens is 1 and i variable voltage with
- frequency 50 Hz not less than U<sub>cr.</sub> ≥ 40 kV/MM [6-10].

### III. Results and discussion

Results of laboratory tests are adduced in Table 2. As we can see from Table 2, resistance to thermal aging for ethylene composition determines by oil's nature, its content in polymer and activity and content of thermostabilizer – antioxidants. For recipe with content 0.05 % of oil Orites-210DS and 0.1 - 0.2 % stabilizer nonox WSP resistance to thermal aging is 8 hours, that is up to the requirements of STATE STANDARD 16336-77, for ethylene composition with content 0.05 % of polyvinylbutylether oil is more than 14 hours.

As it is seen from the table 2, addition of 0.15 % of poly glycol Syntheso – D201 N with additive to initial

and with thermoadditives (by recipe 01 and 02) of polyethylene leads to substantial changes of physics-and-chemical and dialectic properties. For recipe 02 of thermal aging during 8 hours leads to decreasing: tgδ from 1.95 to 1.6·10<sup>-4</sup>, σ<sub>B</sub> from 13.54 to 8.5 MPa, σ<sub>T</sub> from 10.89 to 9.9 MPa, γ from 595 to 437 %, and for recipe 01 these changes smaller: tgδ from 1.95 to 4.28·10<sup>-4</sup>, σ<sub>B</sub> from 12.96 to 11.67 MPa, σ<sub>T</sub> from 10.3 to 10.0 MPa, γ from 598 to 563 %.

Addition of 0.15 % of initial polyvinylbutylether or with mixtures of Risella-33 to initial and with thermoadditions polyethylene leads to small changers its properties (these changes are smaller for recipe 01 than for recipe 02) for indexes: tgδ from 1.05-2.1·10<sup>-4</sup> to 1.44-2.72·10<sup>-4</sup>, σ<sub>B</sub> from 12.75-13.63 MPa to 11.28-13.34 MPa, σ<sub>T</sub> from 10.4-11.09 MPa to 9.42-10.59 MPa, γ from 593-612 % to 550 – 593 %. In table 3 are adduced properties of polyethylene (trademark 10803-020) during input to it of 0.1 and 0.15 % (weight) of tested oils. As is seen from the Table 3, physics-and-mechanical properties of

polyethylene stay up to requirements of STATE STANDARD 16337-77.

**Table 4**

Properties of ethylene compositions (recipe 0,1 and 0,2) with different content of oils inside

Recipe	Oil	Concentration of oil	Thermal aging, hours	IFS, g/10 min.	Tg $\delta$ , 10 <sup>-4</sup>	Resistance to cracking, hours
0.2	Syntheso D-201 N	0.15	init. 5.5	2.07 11.6	1.95 10.95	2.5
0.2	Syntheso D-201 N	0.10	init. 6 8	2.19 do not sust. do not sust.	2.59 9.32 16.9	2.5
0.1	Syntheso D-201 N	0.15	init. 6 8	2.15 2.21 2.26	1.95 1.99 4.28	2.5
0.1	Syntheso D-201 N	0.10	init. 6 8	2.21 2.18 2.22	1.88 1.79 1.96	2.5
0.2	PVBE	0.10	init. 6 8	2.18 2.22 2.30	1.15 2.19 2.30	2.5
0.2	PVBE	0.15	init. 6 8	2.22 2.41 2.51	1.65 1.71 2.5	2.5
0.1	PVBE	0.10	init. 6 8	2.20 2.17 2.09	1.48 1.54 2.19	2.5
0.1	PVBE	0.15	init. 6 8	2.20 2.22 2.30	1.15 1.52 1.85	2.5
0.2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0.15	init. 6 8	2.37 2.30 2.44	2.10 2.19 2.72	2.5
0.2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0.10	init. 6 8	2.31 2.35 2.38	1.50 1.53 1.54	2.5
0.1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0.10	init. 6 8	2.15 2.25 2.25	1.09 1.11 1.35	2.5
0.1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0.15	init. 6 8	2.22 2.32 2.35	1.05 1.36 1.44	2.5

Analysis of results in Table 4, shows that physics-and-mechanical properties of compositions are up to requirements of STATE STANDARD 16337-77. Oil PVBE and its mixtures with oil Risella-33 provide quality of compositions of recipe 0.1 and 0.2 up to requirements of STATE STANDARD 16337-77, (and to index “resistance to thermal aging”). Oil Syntheso D-201 makes worse properties of polyethylene compositions of recipe 0.1 and 0.2, especially its resistance to thermooxidative aging [14].

## Conclusions

Were tested properties of high-pressure polyethylene (trademarkl 0803-020), which was made in autoclave reactor with lubrication of compressors by naphthene oil

Risella-33, and its artificial mixtures with.

It is shown resistance to thermal aging for ethylene composition determines by oil’s nature, its content in polymer and activity and content of thermostabilizer – antioxidants. As is seen, addition of 0.15 % of poly glycol Syntheso – D201 N with additive to initial and with thermoadditives (by recipe 01 and 02) of polyethylene leads to substantial changes of physics-and-chemical and dielectric properties.

Analysis of results shows that physics-and-mechanical properties of polyethylene (trademark 10803-020) during input to it of 0.1 and 0.15 % (weight) of tested oils and of compositions are up to requirements of STATE STANDARD 16337-77. Oil PVBE and its mixtures with oil Risella-33 provide quality of compositions of recipe 0.1 and 0.2 up to requirements of to index “resistance to thermal aging”. Oil Syntheso D-

Continuation Table 4

Recipe	Oil	Concentration of oil	Mechanical properties			Density, km/m <sup>3</sup>
			$\sigma_1$ , MPa	$\sigma_1$ , MPa	$\sigma_1$ , MPa	
0.2	Syntheso D-201	0.15	13.54 9.32	10.89 10.89	595 555	919.5
0.2	Syntheso D-201	0.10	12.76 12.36 10.40	10.39 11.18 11.48	595 594 436	920.0
0.1	Syntheso D-201	0.15	12.96 12.85 11.67	10.30 10.20 10.00	598 574 563	920.0
0.1	Syntheso D-201	0.10	12.46 12.07 11.38	10.69 10.69 10.59	610 449 448	919.5
0.2	PVBE	0.10	13.74 12.46 12.26	11.08 9.32 9.52	597 555 560	918.7
0.2	PVBE	0.15	13.54 13.44 13.34	11.09 10.79 10.59	608 561 560	918.5
0.1	PVBE	0.10	12.85 12.95 13.54	10.89 10.40 10.49	525 585 588	918.7
0.1	PVBE	0.15	12.75 12.16 11.28	10.79 10.20 9.42	593 565 577	918.5
0.2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0.15	13.63 12.26 11.48	11.09 10.40 9.91	612 555 550	918.3
0.2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0.10	12.36 12.46 12.75	10.11 9.91 9.91	570 563 580	918.3
0.1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0.10	13.34 12.95 12.26	10.69 9.91 9.91	585 577 595	918.5
0.1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0.15	13.54 12.85 12.36	10.40 10.20 9.91	603 600 593	918.3

201 makes worse properties of polyethylene compositions of recipe 0.1 and 0.2, especially its resistance to thermooxidative aging.

**Sirenko H.O.** – Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of General and Applied Chemistry;

**Martynyuk M.I.** – Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry;

**Sulyma I.V.**– Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry;

**Svidersky V.P.** – Ph.D (Tech.Sci.), Associate Professor of the Department of wear resistance and reliability of machines;

**Sulyma I.V.**– Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry;

**Ilitsky R.V.** - PhD (physical and mathematical sciences), associate professor of the department of materials science and the latest technologies;

**Shmaltser N.V.**– Ph.D. student of Department of General and Applied Chemistry;

Kretov M.I. – Chief Mechanic;

**Zavoyko A.M.** – Ph.D (Tech.Sci.), senior researcher;

**Kuzyshyn O.V.**– Ph.D (Phys.-Math.Sci), Associate Professor of Department of General and Applied Chemistry.

- [1] A.M. Zavoyko, Y.Y. Novykov, H.A. Syrenko y dr., Khymycheskoe y neftyanoe mashynostroeye. 1, 19 (1984).
- [2] A.M. Zavoyko, Y.Y. Novykov, H.A. Syrenko, A.H. Platonov, NYYEЭKhYM 1, 3 (1987).
- [3] H.A. Syrenko, R.V. Hrynevych, Y.Y. Novykov, Vsesoyuzn. nauch.-tekhn. konf. «Trybonyka y antyfyktsyonnoe materyalovedenye» (NPY, Novocherkassk, 1980).
- [4] A.A. Tarzymanov, A.V. Maryashev, Trudy Kazanskoho khym.-tekhnoloh. yn-ta. 90(73), 3 (1976).
- [5] Y.R. Krychevskyy, Fazovne ravnovesyya v rastvorakh pry vysokyykh davlennyakh (Hoskhymyzdat, Moskva, 1952).
- [6] T.P. Zhuze, Szhatye hazy kak rastvorytely (Nauka, Moskva, 1974).
- [7] H.A. Syrenko, A.S. Smyrnov, Voprosy teoryy trenyya, yznosa y smazky 215, 38, (1969).
- [8] R.A. Shahykhmetov, Yssledovanye vyazkosti, plotnosti masel y vlyyanye rastvorennoho haza na velychynu vyazkosti pry davlenyyakh do 100-200 MPa. Avtoref. kand. dys. (Kazan, 1981).
- [9] L.V. Sukhareva, B.Yu. Kalynyn, A.V. Polyakov, Y.N. Andreeva, Plast. massy. 3, 58 (1979).
- [10] N.A. Korneeva, Plast. massy. 3, 55 (1979).
- [11] L.V. Sukhareva, B.Yu. Kalynyn, A.N. Karasev, Plast. massy. 7, 56 (1979).
- [12] H.A. Hladkovskyy, Plast, massy. 8, 46 (1979).
- [13] Y.Y. Novykov, M.Y. Frenkel', Y.S. Danylo, Plast. massy. 8, 51 (1979).
- [14] N.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, A.M. Zavoiko, Problems of tribology 4, 150 (2003).

Г.О. Сіренко<sup>1</sup>, М.І. Мартинюк<sup>1</sup>, В.П. Свідерський<sup>2</sup>, І.В. Сулима<sup>1</sup>, Р.В. Ільницький<sup>1</sup>,  
Н.В. Шмальцер<sup>1</sup>, М.І. Кретов<sup>3</sup>, А.М. Завойко<sup>4</sup>, О.В. Кузишин<sup>1</sup>

## **Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етиленових компресорів надвисокого тиску. 5. Сумісність олів з поліетиленом**

<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

<sup>3</sup>ВО «Азот» м.Гродно, Республіка Білорусь.

<sup>4</sup>Науково-дослідний інститут «ЛенНИИХиммаш» м. Санкт-Петербург, Російська Федерація

Досліджено технологію отримання та властивості етиленових композицій з різним вмістом мастил всередині. Показано вязко-механічні властивості поліетилену при додаванні різної кількості мастильних матеріалів. Приведені результати досліджень фізико-механічних та діелектричних властивостей поліетилену, що синтезований при надходженні нафтового масла, з додаванням 0,15% різних мастил та термооксидантів.

**Ключові слова:** поліетилен, мастила, композиції, полігліколи, діелектричні властивості, термооксиданти, компресори.

М.В. Котик<sup>1</sup>, І.Т. Когут<sup>1</sup>, Х.Г. Саффури<sup>2</sup>

## Особливості неінвазивного вимірювання рівня глюкози в крові із застосування ближнього інфрачервоного випромінювання

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ, 76018, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна,  
e-mail: [mishanyakit@gmail.com](mailto:mishanyakit@gmail.com)

В статті описано спосіб вимірювання концентрації рівня глюкози в крові людини неінвазивним методом з використанням оптичної техніки ближнього інфрачервоного випромінювання. У медичній практиці концентрація глюкози в крові у більшості випадків вимірюється інвазивними методами, що передбачають забір крові з пальця чи вени, в той час, як неінвазивні пристрої визначення рівня глюкози дозволяють оперативне вимірювання рівня без забору крові. Інвазивні методи є дорогими та болючими. Часте проколівання пальців викликає мозолі на шкірі, а також збільшує ризик поширення інфекційних захворювань. Таким чином, розробка системи неінвазивного вимірювання глюкози в крові буде корисною для хворих на цукровий діабет. Неінвазивний спосіб вимірювання рівня глюкози в крові людини ґрунтується на використанні безболісної оптичної технології на базі ближнього інфрачервоного (БІЧ) випромінювання. Пропонована система складається з випромінювачів сигналів довжиною хвилі 940 нм. Ці оптичні сигнали надсилаються через мочку вуха, а промені, котрі пройшли її, фіксуються фототранзистором, розташованим на іншій частині приладу. Концентрація глюкози в крові визначається шляхом аналізу варіації інтенсивності отриманого після проходження сигналу. Результати, отримані від розробленої системи, показують доцільність використання неінвазивного методу БІЧ для моніторингу рівня глюкози в крові. Точність вимірювань запропонованої системи може бути покращена шляхом інтегрального виконання її чутливих та випромінюючих елементів на основі КНІ КМОН-структур.

**Ключові слова:** глюкоза в крові, діабет, ближній інфрачервоний, неінвазивний метод, КНІ КМОН-структури.

*Стаття постуила до редакції 08.10.2017; прийнята до друку 05.12.2017.*

### Вступ

Цукровий діабет - це тип метаболічних захворювань, при якому вміст глюкози в крові (цукру в крові) в організмі людини суттєво зростає або є меншим за нормальний рівень. Збільшення рівня цукру відбувається через неадекватне вироблення інсуліну в клітинах крові, або це може бути пов'язано з неналежною реакцією клітин організму на інсулін. Діабет може призвести до серйозних ускладнень, напр., - серцева недостатність і сліпота в організмі людини [2]. Тому регулярний моніторинг рівня глюкози є актуальною проблемою.

Для ефективного лікування діабету пацієнти повинні періодично виміряти рівень глюкози в крові 3-5 разів на день, або набирати статистичні дані упродовж доби. В даний час люди з діабетом використовують інвазивний інструмент для

індивідуальних вимірювань – портативні глюкометри.

Неінвазивні методи моніторингу глюкози зменшують труднощі, пов'язані з вимірюванням глюкози, і, отже, знижують вартість медичного обслуговування. Неінвазивний метод вимірювання глюкози, як ІЧ спектроскопія, набуває поширення з роками, але присутні ще проблеми з точністю таких приладів.

У ближній інфрачервоній спектроскопії [3], клітини глюкози будуть виробляти найбільш слабкі сигнали поглинання в організмі людини, оскільки глюкоза є одним з біологічних компонентів, присутніх всередині людського тіла. При вимірюванні рівня глюкози БІЧ спектроскопія дозволяє проникати сигналам всередину тканини на глибину в межах від 1 до 100 міліметрів. Глибина проникнення зменшується, оскільки значення довжини хвилі сигналу збільшується на [4, 5].

## I. Принцип неінвазивного вимірювання рівня глюкози в крові

При взаємодії світлового променя з тканинами людського тіла, він ослабляється розсіянням, а також поглинанням тканинами. Через невідповідність показника заломлення позаклітинної рідини та клітинної мембрани в тканинах відбувається розсіювання світла. Індекс рефракції позаклітинної рідини залежить від концентрації глюкози, тоді як індекс клітинної мембрани вважається відносно постійним [6]. Закон "Бугера-Ламберта-Бера" (формула 1) відіграє важливу роль у вимірюванні поглинання, який говорить, що поглинання світла через будь-який розчин пропорційне концентрації розчину та довжині шляху, пройдених світловим променем [7].

На рис. 1. схематично показано ефект впливу молекул глюкози на світловий шлях [3-5]. Менша кількість глюкози призводить до меншого розсіювання, меншої довжини шляху і, отже, меншого поглинання, тоді як більше тканин глюкози призводить до більшого розсіювання, більшої довжини оптичного шляху і, отже, більшого поглинання тканини.

Через більшу абсорбцію у високій концентрації глюкози відбите світло має меншу інтенсивність в порівнянні з тканинами з меншим вмістом глюкози і визначається співвідношенням:

$$I = I_0 e^{-kcd}, \quad (1)$$

де  $I_0$ - інтенсивність пройденого світла,  $I$  - падаюча інтенсивність світла,  $d$ - довжина оптичного шляху всередині тканини,  $c$  – коефіцієнт глюкози, котрий залежить від кількості глюкози в опромінюючому середовищі. Провівши математичні перетворення із рівнянням 1, отримаємо вираз, для визначення концентрації глюкози:

$$c = \frac{\ln(I) - \ln(I_0)}{-kd}, \quad (2)$$

Після заміни  $\alpha = kd$ , де  $\alpha$  – деякий коефіцієнт особистості, який буде індивідуально розраховуватись і запрограмовуватись, при відлагодженні роботи неінвазивного пристрою вимірювання рівня глюкози в крові. Тоді рівняння 2 набуде вигляду:

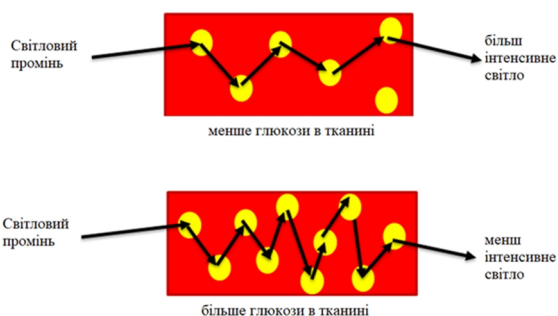


Рис. 1. Модель взаємодії ближнього інфрачервоного випромінювання з молекулами глюкози.

$$c = \frac{\ln(I) - \ln(I_0)}{-\alpha}, \quad (3)$$

Отже, виходячи із виразу 3, концентрація рівня глюкози в крові залежить від інтенсивності падаючого та пройденого випромінювання, не включаючи коефіцієнт особистості, котрий обраховується тільки один раз, і потім використовується як постійна величина.

## II. Обґрунтування вибору довжини хвилі випромінюючого світлодіода

Світло в діапазоні від 700 нм до 2500 нм потрапляє в область ближнього інфрачервоного випромінювання, що взаємодіє з тканиною з низьким енергетичним випромінюванням. Від 600 нм до 1300 нм розглядається як ближнє інфрачервоне вікно [8], яке також відоме як терапевтичне або оптичне вікно. Діапазон довжин хвиль, де світло має максимальну глибину проникнення в тканину, називається "Інфрачервоне вікно".

Глюкоза має піки поглинання світла на довжинах хвиль 940 нм, 970 нм, 1197 нм, 1408 нм, 1536 нм, 1688 нм, 1925 нм, 2100 нм, 2261 нм і 2326 нм [1], але при довжині хвилі 940 нм ослаблення оптичних сигналів іншими компонентами крові, такими як вода, тромбоцити, еритроцити і т. д. є мінімальним [6], отже, на довжині хвилі 940 нм може бути

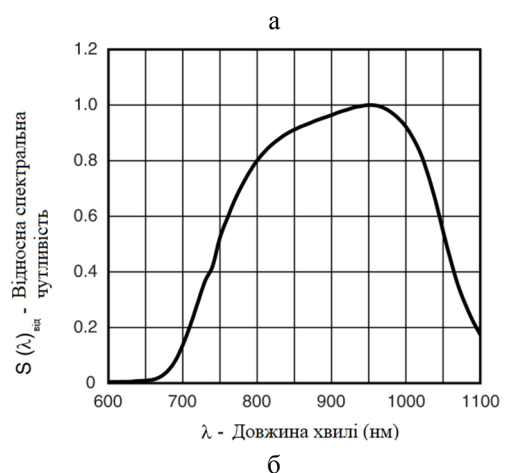
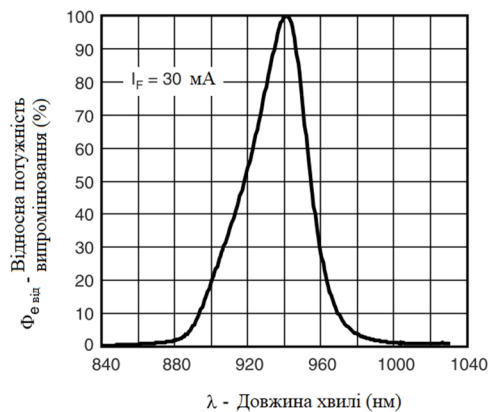


Рис. 2. Спектральна потужність випромінювання а) і відносна спектральна чутливість б) світлодіода та фототранзистора відповідно.

досягнута бажана глибина проникнення, і можна прогнозувати і визначати фактичну концентрацію глюкози.

Найбільш оптимально неінвазивне вимірювання рівня глюкози в крові проводити за допомогою персональної вушної кліпси, що складається із двох елементів : випромінюючого світлодіода та фототранзистора, піки випромінювання і поглинання, яких є сумісними із піком поглинання глюкози – 940 нм. Під час проведення дослідження було створено 4 пари чутливих елементів, котрі в свою чергу, давали різні пороги чутливості. Світлодіоди всюди були однакові - TSAL6100, а найкращі чутливі характеристики було отримано з фототранзистором - VEMD2000X01. Криві довжин хвиль поглинання і випромінювання зображено на рис. 2.

### III. Оцінка впливу температури на точність вимірювання рівня глюкози в крові

Температурна залежність, є одним із параметрів, котрі суттєво впливають на точність вимірювань, тому однією із вимог до проведення вимірювання є стабільність показу приладу в певному температурному діапазоні, або проведення вимірювання при стабільній температурі.

Проведення вимірювання за допомогою неінвазивної персональної вушної кліпси, виключає проведення вимірювань при різних температурах, оскільки вимірювання проводяться безпосередньо на тілі людини з відносно стабільною температурою, котра залишається сталою протягом тривалого періоду часу. Також при проведенні вимірювань за допомогою персональної вушної кліпси, за рахунок теплообміну, температура приладу встановлюється такою ж як і температура мочки вуха, і методами, що є перевагою, в порівнянні із інвазивними. Для оцінки впливу температури на точність вимірювань з використанням портативного інвазивного пристрою вимірювання рівня глюкози в крові Bionime RightTest GM-110 було проведено серію вимірювань для різних температур. Результати вимірювань

наведено в таблиці 1.

Залежність показів портативних інвазивних пристроїв для вимірювання рівня глюкози в крові від температури приладу, і відповідно, температури проходження електрохімічних реакцій, наведено на рис. 3. Оскільки персональна вушна кліпса складається із випромінюючого світлодіода та фототранзистора на певній довжині хвилі, її температурна залежність можна прирівняти до температурної залежності елементів, котрі входять до

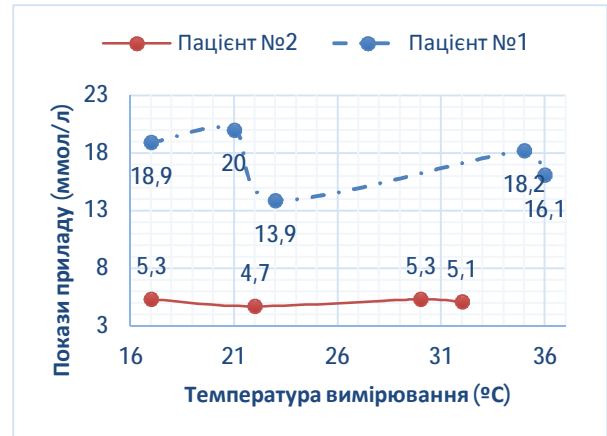


Рис. 3. Температури проходження електрохімічних реакцій.

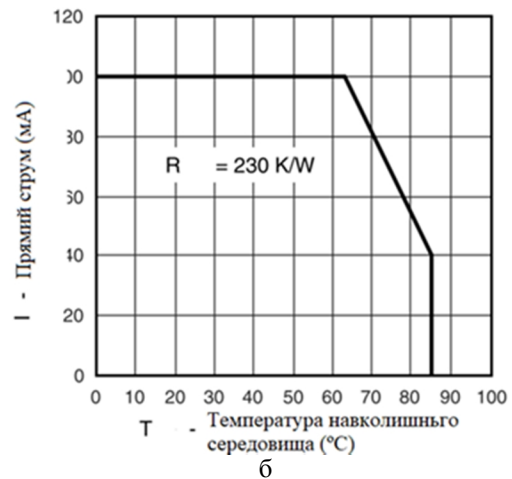
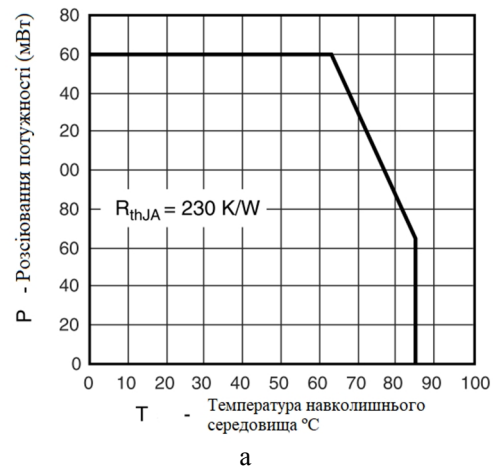
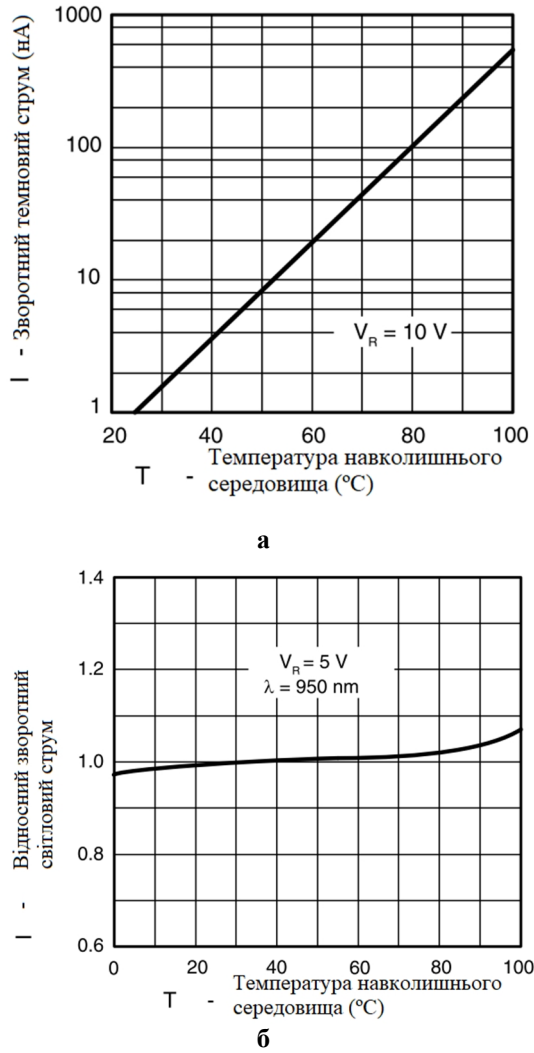


Рис. 4. Температурні характеристики світлодіода.

Таблиця 1

Залежність показів інвазивного глюкометра від температури навколишнього середовища

Пацієнт	Палець	Температура вимірювання (Т °C)	Покази приладу (ммол/л)
Пацієнт № 1	безіменний палець	23	13,9
		36	16,1
	середній палець	17	18,9
		21	20,0
Пацієнт № 2	безіменний палець	35	18,2
		22	4,7
		32	5,1
		30	5,3
		17	5,3



**Рис. 5.** Температурні характеристики фототранзистора.

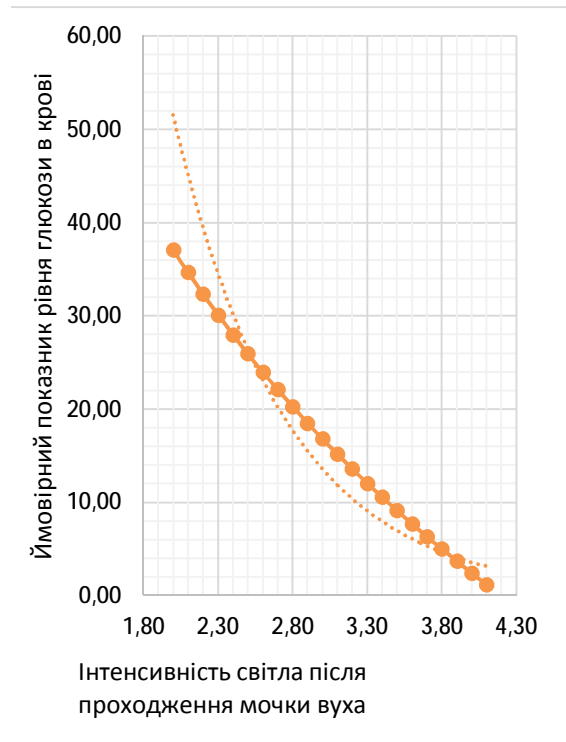
її складу.

Залежність роботи даних елементів від температури наведено на рис 4 та рис. 5.

Як видно із температурних залежностей даних елементів в інтервалі робочих температур (20 - 40 °С) виробником гарантується стабільна робота цих елементів.

## Висновки

Проаналізовано особливості інфрачервоного оптичного методу, що базується на неінвазивному вимірюванні глюкози в крові. Хороша кореляція спостерігається між вимірами глюкометра та розробленими системними вимірами. Отримані результати також показують доцільність використання неінвазивної методики вимірювання глюкози в крові на основі БІЧ. Для покращення



**Рис. 6.** Залежність коефіцієнта глюкози від інтенсивності пройденого крізь мочку вуха світла.

продуктивності і точності системи перспективним видається розробка відповідної мікросистеми-на-кристалі з інтегральним виконанням з використанням КНІ КМОН-структур [9].

На основі проаналізованої елементної бази розроблений і виготовлений експериментальний зразок портативного пристрою для вимірювання рівня глюкози в крові за допомогою неінвазивної оптичної техніки ближнього інфрачервоного випромінювання. Мікроконтролер запрограмований на основі рівняння регресії (3). Це рівняння формується так, що концентрацію глюкози можна виміряти неінвазивно.

На базі розробленого нами прототипу пристрою для неінвазивного контролю рівня глюкози в крові а також згідно із визначених залежностей (вираз 3) було побудовано графічні залежності для проміжку значень інтенсивності та заданого коефіцієнта особистості ( $\alpha = 0.02$ ) – підібраний експериментально (рис. 6).

**Котик М.В.** – аспірант кафедри інженерії та електроніки;

**Когут І.Т.** – доктор технічних наук, професор кафедри інженерії та електроніки;

**Саффури Х.Г.** – студентка IV курсу механіко-математичного факультету.

[1] I. Kogut, M. Kotyk, V. Virstyuk, "Sensory elements and devices operational diagnostic blood glucose," ICPTTN-XV (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015). P. 104.



- [2] J. Yadav, A. Rani, V. Singh, B.M. Murari, Near-infrared LED based non-invasive blood glucose sensor. IEEE International Conference on Signal Processing and Integrated Networks (SPIN). 2014. P. 591.
- [3] K. Maruo, T. Oota, M. Tsurugi, T. Nakagawa, H. Arimoto, M. Tamura, Y. Ozaki, Y. Yamada, New methodology to obtain a calibration model for noninvasive near-infrared blood glucose monitoring. Applied spectroscopy, 60(4), 441 (2006).
- [4] R. Myllylä, Z. Zhao, M. Kinnunen, Handbook of Optical Sensing of Glucose in Biological Fluids and Tissues, Dec.p. 419 (2008).
- [5] K. Maruo, M. Tsurugi, J. Chin, T. Ota, H. Arimoto, Y. Yamada, M. Tamura, M. Ishii, Y. Ozaki, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 9(2), 322 (2003).
- [6] Ashok Vajravelu, Nirmal Kumar, Iranian journal of medical sciences 38(1), 51, (2013).
- [7] J.S. Maier, S.A. Walker, S. Fantini, M.A. Franceschini, E. Optics letters 19(24), 2062 (1994).
- [8] A. Govada, C. Renumadhavi, K. Ramesh, International Journal of Advanced Research in Computer and Communication Engineering 3(1), 5122 (2014).
- [9] М.В. Котик, І.Т. Когур, В.В. Довгий, В.М. Грига, V-та міжнар. науково-практ. конф. «Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомукаційних системах» (Чернівці, 2016). С. 130.

M.V. Kotyk<sup>1</sup>, I.T. Kogut<sup>1</sup>, Ch.G. Saffouri<sup>2</sup>

## Sensory Elements and Devices Operational Diagnostic Blood Glucose

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60, Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine, e-mail: [mishanyakit@gmail.com](mailto:mishanyakit@gmail.com)

The article describes a method for measuring the concentration of glucose in human blood by non-invasive method using near-infrared optical technology. In medical practice, glucose concentration in the blood in most cases is measured by invasive methods involving the collection of blood from the finger or vein, while non-invasive devices for determining the level of glucose preserve the operational measurement of blood-borne levels. Invasive methods are expensive and painful. Frequent piercing of fingers causes corns on the skin, and also increases the risk of spreading infectious diseases. Thus, the development of a system of non-invasive measurement of glucose in the blood will be useful for patients with diabetes mellitus. Non-invasive way of measuring glucose levels in human blood is based on the use of pain-free optical technology based on near-infrared (BIC) radiation. The proposed system consists of emitters of signals with a wavelength of 940 nm. These optical signals are sent through the earlobe, and the rays passing through it are fixed by a phototransistor located on another part of the device. The concentration of glucose in the blood is determined by analyzing the intensity variation obtained after passing the signal. The results obtained from the developed system show the feasibility of using a non-invasive BIC method for monitoring blood glucose levels. The accuracy of the measurements of the proposed system can be improved by integrating its sensitive and emitting elements based on the SOI of the CMOS structures.

**Keywords:** blood glucose, diabetes, near-infrared, noninvasive method SOI CMOS-structure.

С.П. Новосядлий, І.І. Абрамова

## Особливості сигнальної системи автоматизованого проектування перетворювачів частоти - систем надвисоких частот

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail:iraabramova359@gmail.com

В даній статті проведено аналіз і викладено сучасні основи теорії сигнальної системи автоматизованого проектування при перетворенні частоти на незв'язаному електронному приладі — транзисторі надвисоких частот. Крім того, розглянуті схемотехнічні варіанти перетворювачів частоти на польових та біполярних транзисторах, діодах Шотткі (варикапах); викладена сигнальна теорія транзисторних і діодних перетворювачів частоти: резистивних і ємнісних. Схемотехнічні виконання перетворювачів частоти представляють варіанти сигнальної системи автоматизованого проектування на надвисоких частотах.

**Ключові слова:** перетворювачі НВЧ, польові, біполярні, САПР, Фур'є-перетворення, мікропроцесори.

Стаття поступила до редакції 14.09.2017; прийнята до друку 05.12.2017.

### Вступ

В інформаційному тракті (ІТ) телекомунікаційних систем здійснюється основна обробка сигналів з метою виділення, що міститься в ньому, інформації (демодуляції) і послаблення впливу завад. При цьому важливою задачею є виділення інформації з максимальною достовірністю – так званий оптимальне приймання. Для цього в викладі ІТ передбачають оптимальний фільтр, ланки післядетекторної обробки, слідкуючі системи частотного і фазового автоматичного підналаштування частоти, що використовується для демодуляції сигналу, а також для його пошуку і супроводження за частотою, фазою і затримкою. Тут перетворювачі частоти відіграють дуже важливу роль

в операціях приймання чи передачі сигналу, які і визначає сигнальна САПР, на особливостях якої ми і зупинимось в даній статті.

### І. Перетворювачі частоти і параметричні підсилювачі

Перетворювачі частоти (ПЧ) призначені для переносу спектра радіосигналу із однієї області радіочастотного діапазону в іншу. Таке перенесення спектра повинно проходити без зміни виду і параметрів модуляції, тобто лінійно (рис. 1). Перетворення частоти можливе в результаті перемноження двох напруг.

Одним з них є прийнятий сигнал

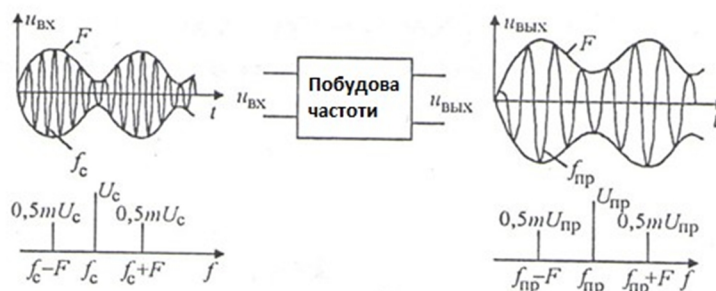


Рис. 1. Перетворювач частоти і спектра вхідного сигналу у вихідний.

$U_c = U_c \cos(\omega_c t + \varphi_c)$ , а другим – напруга допоміжного генератора, що формується в приймачі  $U_r = U_r \cos \omega_r t$ . Тоді при перемноженні сигнала і гетеродина появляються так звані комбінації складних частот:

$$U_c U_r = 0.5 U_c U_r [(\omega_r \pm \omega_c)t \pm \varphi_r]$$

Один з них виділяється фільтром і називається напругою проміжної частоти  $U_{np} = U_{np} \cos(\omega_{np} t + \varphi_{np})$ . Як бачимо, такий приймач напруг можна реалізувати за допомогою нелінійних ланок з періодичних змінних параметрів під дією генератора. В ролі нелінійних або параметричних елементів, які називають змішувачем, сьогодні використовують транзистори в дискретному або інтегральному виконанні і діоди.

Сигнал на вході змішувача повинен бути малим, щоб нелінійність його характеристики не приводила до замінних спотворень сигналу, що приймається. Напруга гетеродина первинно є великою, тому провідність змішувача змінюється за законом зміни напруги гетеродина (рис. 2).

Звичайно, його можна подати рядом виразів:

$$g_{21}(t) = G_{21}^{(0)} + \sum_{R=1}^{\infty} G_{21}^{(R)} \cos R \omega_r t, \quad (1)$$

де  $G_{21}^{(k)}$  – амплітуда  $k$ -ої гармоніки провідності нелінійного елемента;  $G_{21}^{(0)}$  – постійна складова провідності.

Струм на виході змішувача  $i = g_{21}(t) U_c$ . Підставляючи значення  $g_{21}(t)$  і  $U_c$  отримаємо таку залежність:

$$i = G_{21}^{(0)} U_c \cos(\omega_c t + \varphi_c) + 0.5 \sum_{k=1}^{\infty} G_{21}^{(k)} U_c \cos[(k \omega_r + \omega_c)t + \varphi_c] \quad (2)$$

Із даного виразу видно, що комбінаційні складові  $(k \omega_r \pm \omega_c)$  появляються внаслідок зміни провідності нелінійного елемента (НЕ) при дії напруги гетеродина. Вони мають також структуру, як і вихідний сигнал. Постійна складова провідності  $G_{21}^{(0)}$  не дає перетворення частоти. Аналогічні результати получаються при зміні ємності змішувача під дією напруги гетеродина.

Основними показниками якості ПЧ є: коефіцієнт підсилення за напругою і потужністю, діапазон робочих частот, вибірковість, коефіцієнт шуму, спотворення, стійкість, надійність. Вони є аналогічні показникам резонансних підсилювачів, проте деякі з них мають особливості характерні режиму перетворення частоти. Наприклад, на відміну від підсилювачів в ПЧ мають місце побічні канали приймання, які погіршують їх вибіркові властивості і заставляють приймати певні схемотехнічні рішення.

## II. Теорія перетворення частоти на невзаємному електронному приладі

Узагальнена структурна схема ПЧ подана на рис. 3. Він складається із нелінійного елемента (НЕ) – змішувача, фільтра проміжної частоти (ФПЧ) та гетеродина (Г).

Сам змішувач можна подати 6-полюсником, на який подаються напруга перетворюючого сигнала  $U_c$  і

гетеродина  $U_g$ , а на виході виділяється напруга вже проміжної частоти  $U_{np}$ . В подальшому поданні нелінійні матеріали (НЕ) разом з гетеродином будемо називати перетворюючим елементом (ПЕ).

Напруги сигнала і проміжної частоти є меншим напруги гетеродина, тому можемо вважати, що провідність НЕ змінюється тільки під дією напруги гетеродина. Це дозволяє застосувати до аналізу ПЧ простий метод теорії нелінійних кіл: струми в колах змішувача як функції підведених напруг можна подати у вигляді розпаду в ряди Тейлора по степеням малих напруг з відкиданням членів ряду з високими степенями.

Представимо вхідний і вихідний струми ПЕ у вигляді функції  $i_1 = f_1(U_g, U_c, U_{np})$ ;  $i_2 = f_2(U_g, U_c, U_{np})$ ; які визначаються статичними характеристиками змішувача і режимом його роботи. Для виведення рівняння прямого перетворення використаємо вирази струмів  $i_1$  та  $i_2$  як функції напруг і розкладемо в ряд Тейлора за степенями малих  $U_c$  і  $U_{np}$ , обмежившись членами розкладу не вище першого порядку:

$$i_2 = f_2(U_r) + \frac{\partial f_2(U_r)}{\partial U_c} U_c + \frac{\partial f_2(U_r)}{\partial U_{np}} U_{np} + \dots \quad (3)$$

Тут перший доданок представляє собою складову струму змішувача під дією напруги гетеродина  $i_{2c} = f_2(U_g)$ . Цей струм не містить комбінаційних складових, а має тільки компоненти з частотою гетеродина і його гармонік.

Похідна  $\frac{\partial f_2(U_r)}{\partial U_c}$  є диференціальною провідністю (крутизною) прямої дії ПЧ для напруги сигналу, яку позначимо через  $g_{21}$ . Вона періодично змінюється з

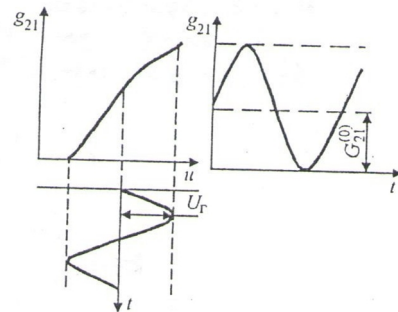


Рис. 2. Залежність провідності змішувача від напруги гетеродина.

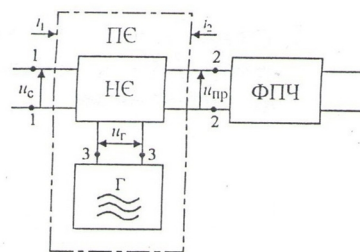


Рис. 3. Структурна схема перетворювача частоти на невзаємному перетворюючому елементі.

частотою гетеродина і може бути подана рядом Фур'є. Друга похідна  $\frac{\partial f_2(U_r)}{\partial U_{np}}$  представляє собою вже диференціальну вихідну провідність ПЧ  $g_{22}$ , яку також можна подати рядом Фур'є:

$$g_{22} = G_{22}^{(0)} + \sum_{R=1}^{\infty} G_{22}^{(R)} \cos k\omega_r t, \quad (4)$$

де  $G_{22}^{(0)}$  – постійна складова випадкової провідності змішувача (середнє значення  $g_{22}$  за період гетеродинної напруги);  $G_{22}^{(R)}$  – амплітуда R-ої гармоніки вихідної провідності. З врахуванням прийнятих позначень величина струму  $i_2$  може бути подана виразом:

$$i_2 = i_{2r} + q_{21} U_c + q_{22} U_{np}, \quad (5)$$

Переходячи до комплексних амплітуд, вираз для струму  $i_{np}$  можна подати:

$$\dot{I}_{np} = 0,5 G_{21}^{(k)} \dot{U}_c + G_{22}^{(0)} \dot{U}_{np} \quad (6')$$

$$\dot{I}_{np} = 0,5 G_{21}^{(k)} U_c + G_{22}^{(0)} U_{np} \quad (6'')$$

Тут  $\dot{U}_c = U_c e^{i\varphi_c}$ ;  $\dot{U}_{np} = U_{np} e^{i\varphi_{np}}$  – комплексні амплітуди напруг сигнала і проміжної частоти. Через  $U_c = U_c e^{-j\varphi_c}$  позначена комплексно-спроможна амплітуда  $U_c$ .

Вираз (6') є рівняння прямого перетворення інвертуючого ПЧ, в якого бокові смуги при перетворенні міняються місцями: нижня стає верхньою, а верхня нижньою (рис. 4, б).

Перший доданок в (6') характеризує процес перетворення частоти, а другий обумовлений реакцією навантаження. Коефіцієнт пропорційності між амплітудою вихідного струму проміжної частоти і амплітудою напруги вхідного сигналу при С.3 на виході називають крутизною перетворення:

$$G_{21np} = \frac{i_{np}}{U_c} = 0 = 0,5 G_{21}^{(k)} \quad (7)$$

Як бачимо, вона визначається половиною амплітуди R-ої гармоніки провідності прямої.

Вихідна провідність ПЧ при С3 на вході визначається постійною складовою вихідної провідності змішувача, змінюється під дією гетеродина:

$$G_{22np} = G_{22}^{(0)} = \frac{i_{np}}{U_c} = 0, \quad (7')$$

Якщо змішувач має нелінійну провідність оберненої дії, то в ПЧ поряд із прямим буде і обернене перетворення. Воно полягає в тому, що якщо до вихідних затискачів змішувача прикладена напруга проміжної частоти, то при дії гетеродинної напруги на вході буде протікати струм з частотою сигналу.

Для виведення рівняння оберненого перетворення вираз для струму  $i_1$  також розкладають в ряд Тейлора по  $U_c$  і  $U_{np}$  обмежуючись лінійними членами

$$i_1 = f_1(U_r) + \frac{\partial f_1(U_r)}{\partial U_c} U_c + \frac{\partial f_2(U_r)}{\partial U_{np}} U_{np} + \dots \quad (7'')$$

Аналогічно вводять позначення  $i_1 = f_1(U_r)$  – струм на вході змішувача при дії напруги гетеродина;  $g_{11} = \frac{\partial f_1(U_r)}{\partial U_c}$  – диференціальна вхідна провідність,  $g_{12} = \frac{\partial f_2(U_r)}{\partial U_{np}}$  – диференціальна провідність внутрішнього оберненого зв'язку (ОЗ). Далі, представляючи  $g_{12}$  і  $g_{11}$  рядами Фур'є аналогічно як і для струму  $i_2$  отримаємо вирази для комплексних амплітуд:

$$\dot{I}_c = G_{11}^{(0)} \dot{U}_c + 0,5 G_{12}^{(k)} \dot{U}_{np}, \quad (8')$$

при  $\omega_c = k\omega_r + \omega_{np}$  або  $\omega_c = \omega_{np} - k\omega_r$ ,

$$\dot{I}_c = G_{11}^{(0)} \dot{U}_c + 0,5 G_{12}^{(k)} U_{np}, \quad (8'')$$

при  $\omega_c = k\omega_r - \omega_c$ . Це і є рівняння оберненого перетворення для неінвертуючого (8') та інвертуючого ПЧ (8'').

Коефіцієнт пропорційності між амплітудою струму з частотою сигнала на вході  $\omega_c$  і амплітудою

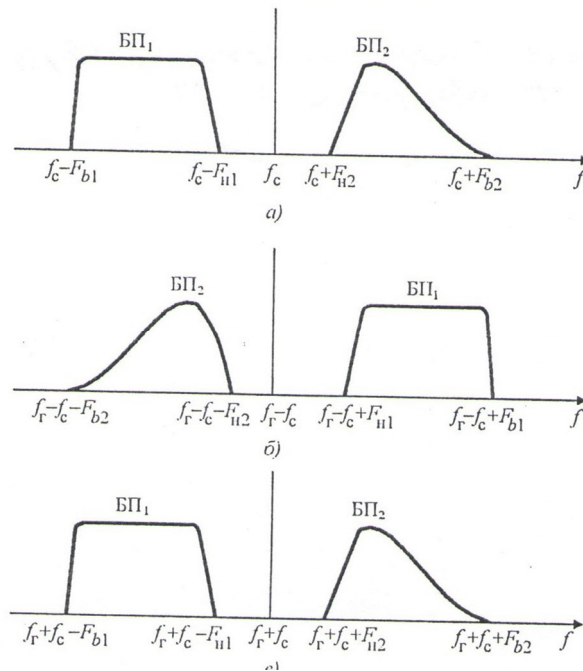


Рис. 4. Спектри перетворення неінвертуючого (а) та інвертуючого (б) перетворювача частоти.

напруга проміжної частоти на виході змішувача  $U_{np}$  при К.3 на вході називають крутизною обертання перетворюється:

$$G_{12np} = \frac{i_c/\dot{U}_{np}}{\dot{U}_c} = 0,5G_{12}^{(k)}, \quad (8''')$$

Вихідна провідність ПЧ при К.3 на виході визначається постійною складовою вхідної провідності змішувача:

$$G_{11np} = G_{11}^{(0)} = \frac{i_c/\dot{U}_c}{\dot{U}_{np}}, \quad (8''''')$$

Тому в загальному випадку при використанні інерційного НЕ у змішувачі всі параметри у виразах (6) і (8) комплексними, аналогічно параметрам підсилювального приладу (транзистора), але із врахуванням режиму перетворення частоти та дії напруги гетеродина. Таким чином, неінвертуючий ПЧ можна описати наступну систему двох лінійних рівнянь 4-полосника:

$$\begin{cases} I_c = Y_{11}U_c + Y_{12}U_{np} \\ U_{np} = Y_{21}U_c + Y_{22}U_{np} \end{cases} \quad (9)$$

Отриманий вираз (9) справедливий тільки для амплітуд, а не миттєвих значень струмів і напруг, які відрізняються за частотою на вході і виході. Вони описують результат, а не механізм перетворення частоти і видають той факт, що при малих сигналах перетворюючий елемент (ПЕ) можна розглядати як активний лінійний 4-полосник, а дія гетеродина на НЕ виражається в параметрах перетворення (7) і (8). Так як рівняння (9) за формою співпадають із системою рівнянь активного 4-полосника (транзистора) з використанням відомих рівнянь:

$$\dot{I}_2 = Y_{21}\dot{U}_1 + Y_{22}\dot{U}_2,$$

то для ПЧ є справедливою еквівалентна схема резонансного підсилювача з врахуванням параметрів перетворення. Це дозволяє поширити на ПЧ результати розглянутої

теорії резонансних і смугових підсилювачів заміною параметрів підсилювачів на параметри перетворення, використовуючи теорію 4-полосників, що дозволяє сформулювати сигнальну САПР для перетворювачів частоти. Наприклад, резонансний коефіцієнт обвалення перетворювача визначається виразом:

$$K_{0np} = mn|Y_{21np}|R_c \quad (10)$$

де  $|Y_{21np}|$  - модуль комплексної крутизни перетворення,  $k_c = \rho K_f$ ;  $\rho$  - хвильовий опір фільтра,  $K_f$  - коефіцієнт передачі фільтра.

Обернене перетворення аналогічне оберненому зв'язку (ОЗ) в підсилювачі, але вона є вже нелінійною. В ПЧ на невзаємному елементі ОЗ є більш складним, ніж в підсилювачі, але перевіряти перетворювач на стійкість елемента приймати відповідні міри для її підвищення.

### III. Аналіз побічних каналів перетворення в ПЧ

На відміну від резонансного підсилювача напруга на виході ПЧ вже появляється, виходячи із теорії розділу 1, на різних частотах вхідного сигналу  $f_c = kf_r \pm f_{np}$  в залежності від номера гармоніки частоти гетеродина (5).

На проміжній частоті  $f_{np}$  представляє собою просто

підсилювач з крутизною  $G_{21}^{(0)}$ . Це канал прямого проходження сигналу  $U_c = U_c \cos(\omega_c t + \varphi_c)$  без переносу спектра відносно частоти гетеродина. Перетворення на першій гармоніці частоти гетеродина  $f_c$  є пропорційна  $G_{21}^{(1)}$  на частотах вихідного сигналу  $f_c - f_{np}$  і  $f_c + f_{np}$ . Перетворення на другій гармоніці гетеродина  $2f_c$  є вже пропорційною  $G_{21}^{(2)}$  на частотах  $2f_c - f_{np}$  і  $2f_c + f_{np}$  і так далі. Відповідно, як бачимо із рис. 5 частотна характеристика має вже декілька максимумів (1, 2, 3...). Тобто, чим вищий порядок перетворення, тим, як правило, менша крутизна перетворення, а, значить коефіцієнт підсилення змішувача. В смугу пропускання фільтра на виході ПЧ попадають продукти перетворення коливань всіх каналів. Одним із цих каналів є основним, а решта – побічними, які мішають перетворенню. Наприклад, якщо основним вибрано канал 2 з частотою  $f_c$ , то побічним буде мканал, який є ніби дзеркальним відображенням основного каналу 2, тому його називають дзеркальним (або симетричним), його частота  $f_3$  відрізняється від частоти основного каналу на  $2f_{np}$ . Подавлення дзеркального каналу полегшується на більш високій проміжній частоті. Рішення цього протиріччя можна досягти при двійному чи трійному перетворенні частоти. Схема подвійного перетворення частоти подана на рис. 6. Тут застосований сигнал з частотою  $f_c$  послідовно перетворюється в першому і перетворювачах частоти. Відносно висока перша проміжна частота дозволяє здійснити необхідне послаблення дзеркального каналу в преселекторі фільтра  $f_1$ . Перетворений сигнал на частоті  $f_{np1}$  виділяється фільтром  $f_2$  вже в тракці першої проміжної частоти, а потім ще раз понижується перетворювачем ПЧ<sub>2</sub>. Порівняно низька друга проміжна частота полегшує формування вже необхідної резонансної характеристики і смуги пропускання тракту  $f_{np2}$  фільтром  $f_3$ .

Особливість подвійного перетворення частоти полягає в появленні другого дзеркального каналу  $f_{\partial 2} = f_c - f_{np2}$ , що відстає від частоти  $f_{np1}$  на  $f_{np2}$  і розміщеного симетрично відносно частоти другого гетеродина (рис. 7). В преселекторі другий дзеркальний канал суттєво не послаблюється, так як друга проміжна частота  $f_{np2}$  відносно є низькою і  $f_{\partial 2}$  розміщується достатньо близько до частоти приймаючого сигналу.

На виході першого ПЧ частоти  $f_{\partial 2}$  перетворюються в частоту  $f_{\partial 1} - f_{\partial 2} = f_{\partial 1} - (f_c - 2f_{np2}) = f_{np1} + f_{np2} = f_{np3}$ , яка повинна бути подавлена в тракці першої проміжної частоти фільтром  $f_2$ , який і для цього призначений. В інфрадіах (такий супергетеродинний приймач, коли  $f_{np} > f_{cmax}$ , який відрізняється тим, що при його роботі в діапазоні частот перелаштовується тільки гетеродин, а преселектор не перелаштовується), застосовується перетворення частоти, при якому перша проміжна частота  $f_{np1}$  вибиралась вище максимальної частоти сигналу. У другому перетворювачі частоти  $f_{np1}$  перетворюється вже в  $f_{np2}$  і виділяється фільтром  $f_2$ . Так як частота  $f_{np1}$  висока, то для пониження її до необхідного значення одного перетворення ПЧ може

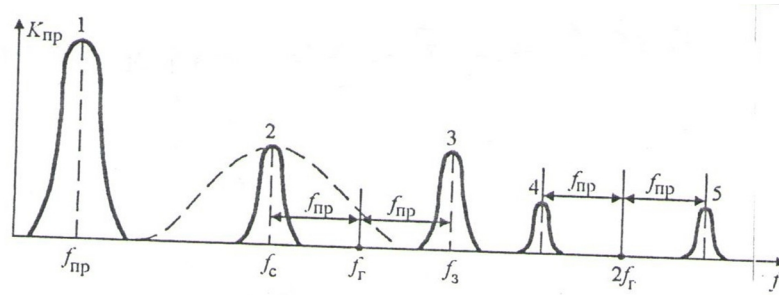


Рис. 5. Спектр вихідної напруги в перетворювачі частоти.

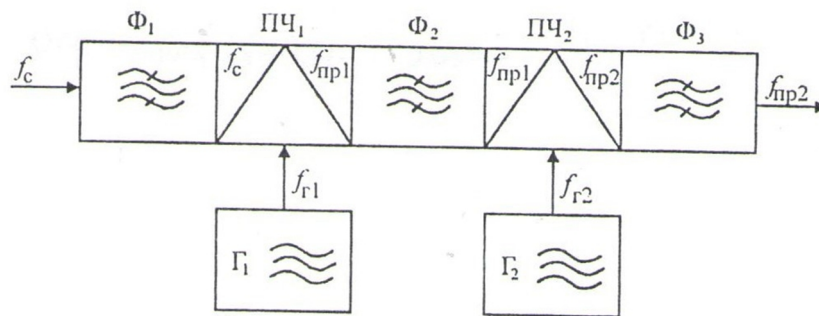


Рис. 6. Схема подвійного перетворення частоти.

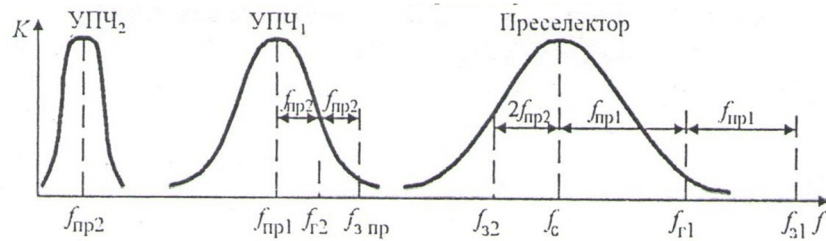


Рис. 7. Резонансні характеристики подвійного перетворення частоти.

бути недостатнім, тому в інфрадінах може використовуватись і третій ПЧ. Тут вже добавляється і третій дзеркальний канал, подавлення якого забезпечується фільтром  $f_3$ .

Перевага інфрадіна полягає в певному спрощенні преселектора (тобто фільтра  $f_1$ ). В приймачі із змінним переналаштуванням в широкому діапазоні частот цей фільтр є небажаним, бо він потребує плавного пере налаштуванням в піддіапазоні та перенесення котушок для зміни піддіапазонів. Тому механічний перемикач є складним і малонадійним та недопускає мініатюризацію. Сенсорні перемикачі є також складними і недостатньо надійними. При умові  $f_{пр1} > f_{cmax}$  побічний канал приймання на проміжній частоті знаходиться поза діапазоном частот приймача. За верхньою межею свого діапазона розміщена і частота дзеркального каналу. При  $f_{z1} = f_c + f_{пр1}$  вона лежить в межах від  $(f_{cmin} + 2f_{пр1})$  до  $(f_{cmax} + 2f_{пр1})$ . Це і дозволяє використовувати в ролі фільтра  $f_1$  переналаштований фільтр ФПЧ, то пропускає на вхід ПЧ<sub>1</sub> весь спектр з частотами, які є меншими  $f_{cmax}$ .

Частотна характеристика ПЧ, що подана на рис. 5 має місце при малих рівнях вхідного сигналу, коли нелінійність за сигналом вже не проявляється. При великих рівнях вхідного сигналу нелінійність змішувача по відношенню до сигналу приводить до збільшення числа побічних каналів приймання. В

цьому випадку проміжна частота утворюється у вигляді комбінації  $f_{nb} = kf_z \pm nf_c$ , де  $k, n = 1, 2, \dots$ . При  $n = 1$  має місце лінійне перетворення частоти. Частоти побічних складників приймання визначається формулою  $f_{nb} = kf_z/n \pm nf_c/n$ . Наприклад, для  $R = n = 2$  створюються два побічних канали так званої напівдзеркальної частоти  $f_{ндз} = f_z \pm 0,5f_{nb} = f_c \pm 0,5f_{nb}$ . Вони утворюються при прямому перетворенні по другим гармонікам  $|2f_{ндз} - 2f_z| = f_{ндз}$ . Напівдзеркальний канал  $f_{ндз} = f_c + 0,5f_{nb}$  при  $f_z > f_c$  або  $f_{ндз} = f_c - 0,5f_{nb}$  при  $f_z < f_c$  є дуже близьким до частоти корисного сигналу  $f_c$  в ε ряді ближче дзеркального каналу і його дуже трудно відфільтрувати.

Тоді із-за додаткових побічних каналів появляються інтерференційні спотворення у вигляді свистів (завад) не тільки на проміжній частоті, але і на гармоніках і субгармоніках  $f_{nb}$ , а також на частотах, що віддалені від  $f_z$  на  $\pm 0,5f_{пр}, \pm f_{пр}/3$  і таке інше. Перетворювач є одним з перших каскадів приймача, тому його шуми можуть суттєво впливати на загальний коефіцієнт шуму і, відповідно, на реальну чутливість РПРП

#### IV. Схемні особливості транзисторних ПЧ

Для перетворення частоти використовують як польові, так і біполярні транзистори, як нелінійні елементи. В них перетворення частоти проходить внаслідок зміни крутизни характеристики прямої передачі під дією напруги сигналу і гетеродина уна змішувальні елементи. На рис. 8,а) приведені схеми ПЧ з окремим гетеродином на ПТ і БТ. В першій схемі напруга сигналу подано в коло затвора, а напруга гетеродина – в коло витоку. За сигналом отримуємо схему із ЗВ, а для гетеродина – схема із ЗЗ. В другій схемі на БТ напруга сигналу подається в базу, а напруга гетеродина – в коло емітера. Цим досягається відміна розв'язка кіл сигналу і гетеродина.

Краща розв'язка між сигнальною і гетеродиною ланками досягається в схемі на двозатворному ПТ (рис.1.8б), де напруга сигналу і гетеродина подаються на різні затвори. В такій схемі перетворення частоти проходить тому, що при зміні напруги на гетеродинному затворі змінюється крутизна характеристики по сигнальному затвору. Це оригінальне схемне рішення ПЧ.

Дуже добра розв'язка кіл сигналу і гетеродина та висока стійкість до самозбудження в широкому діапазоні частот досягається в каскадних (Е-Б) змішувачах. На рис.1.8,в) приведено варіант схеми в якій напруги сигналу і гетеродина подаються на бази різних транзисторів (БТ).

За сигналами каскодна схема ЗЕ-ЗБ, що забезпечує високу стійкість. Перетворення частоти проходить внаслідок зміни крутизни характеристики другого БТ, на якому зібраний змішувач. Аналогічно можна побудувати каскодний змішувач на ПТ (ЗВ-ЗЗ).

Підсилювальний елемент ПЧ – це транзистор, який можна використати одночасно і для генерування коливачів (автогенератор). В даному випадку ПЧ називають генеруючим або автоданним. Але оптимальні режими для генерування та перетворення частоти є неоднаковим. Стабільність частоти генерації отримуємо низькою, тому такі ПЧ можна реалізувати тільки в недорогих приймачах невисокого класу. Тому найбільше поширення отримати ПЧ з окремим гетеродином.

Режим за постійним струмом змішувачів

вибирають так, щоб працювати на нелінійному участку (ділянці) в передачі і по можливості використати область з лінійною зміною крутизни цієї характеристики (рис. 9).

Із рис. 9 а) амплітуда першої гармоніки крутизни  $G_{21}^{(R)} \approx 0,5(g_{21max} - g_{21min})$ , а крутизна перетворення за першою гармонікою  $G_{21пр} = 0,5G_{21}^{(1)} = 0,5(g_{21max} - g_{21min})$ . В режимі підсилення можна прийняти умову, що  $g_{21} = g_{21max}$ , відповідно, крутизна в режимі перетворення менша крутизни в режимі підсилення.

Аналітичний розрахунок параметрів ПЧ на БТ можливий з використанням експоненційної

апроксимації характеристик  $i_c = f(U_{\delta c})$ , то апроксимується експонентою  $i_c = i_0(e^{bU_{\delta c}} - 1)$ , де  $i_0$  і  $b$  – параметри експоненти, які визначаються із реальних вад транзистора. Враховуючи  $i_k = h_{21}\delta i_e$ , визначимо крутизну

$$g_{21} = \frac{dir}{dU_{\delta r}} = nUB \frac{dir}{dU_{\delta r}} = nU\delta v i_0 e^{bU_{\delta c}} \quad (11)$$

В цьому виразі  $I_{k0} = n_{21}\delta I_{r0} = n_{21}\delta i_0 e^{bU_{\delta c0}}$  – струм колектора в робочій точці;  $J_0(bU_c)$  і  $J_k(bU_c)$  – модулі функцій уявного аргументу першого ряду нульового і R-го.

Вхідні і вихідні опори транзисторів в режимі перетворення приблизно в 1,5-2 рази більша, ніж в режимі підсилення, а вхідні і вихідні ємності в режимі підсилення і перетворення є однакові.

В ПТ стік затворна характеристика є квадратичною, тому залежність крутизни цієї характеристики  $g_{21}$  від  $U_{30}$  лінійна (рис. 8, в). Вихідне зміщення на затворі  $U_{30}$  беруть рівним половині напруги відсічки.  $U_{30} = 0,5U_{a\delta c}$ , а амплітуду напруги гетеродина  $U_c$  рівною  $U_{30}$ , щоб повністю використати лінійну область зміни крутизни і не заходити в область появи струмів затвора. При цьому амплітуда першої гармоніки крутизни  $= 0,5g_{21max}$ , де - крутизна в робочій точці. Крутизна перетворення  $G_{21пр} = 0,5=0,5$ . Звідси бачимо, що крутизна перетворення  $G_{21пр}$  в 2 рази є меншою крутизни в режимі підсилення при тій же напрузі зміщення на затворі  $U_{30}$ . В розглянутому режимі без відсічення амплітуди вищих гармонік крутизни  $G_{21}^{(2)}$ ,  $G_{21}^{(3)}$  і вище є рівні нулю. Відповідно, тут матимемо тільки два побічних каналу приймання: дзеркальний і прямий.

В інтегральному виконанні ПЧ часто виконують за балансовою або подвійною балансовою схемою. Тут для балансових перетворювачів частоти використовують диференціальні каскади (рис. 9).

Тут колекторна напруга на змішувальні транзистори  $VT_1$  і  $VT_2$  подається через середню точку котушки індуктивності вихідного резонансного контура, налаштованого на проміжну частоту. Струми  $i_1$  та  $i_2$  транзисторів пари  $VT_1$  і  $VT_2$  через вихідний контури течуть зустрічно, і вихідна напруга є пропорційна їх різниці, як в диференціальному каскаді. Напруга гетеродина на змішувальні транзистори подаються через транзистор  $VT_3$  синфазно, тому струми  $i_1$  та  $i_2$  з частотою гетеродина, його гармонік та складові струмів шумів гетеродина, мають в обох транзисторах однакові фази, взаємно компенсуються і не створюють напруги у вихідному колі. Під дією напруги гетеродина змінюється крутизна характеристики кожного із транзисторів  $VT_1$  і  $VT_2$  диференціальної пари.

В розглянутих балансових ПЧ не подавляються частоти дзеркального каналу. Перетворювач з компенсацією завад дзеркального каналу можна побудувати і за схемою (рис. 9). Принцип роботи такого двоканального компенсатора із фазовим подовженням полягає в тому, що приймаючий сигнал в різних каналах має однакову фазу і при сумуванні в загальному тракті подвоюється, а відповідно дзеркальні завади є протифазними за фазою і компенсують один одного.

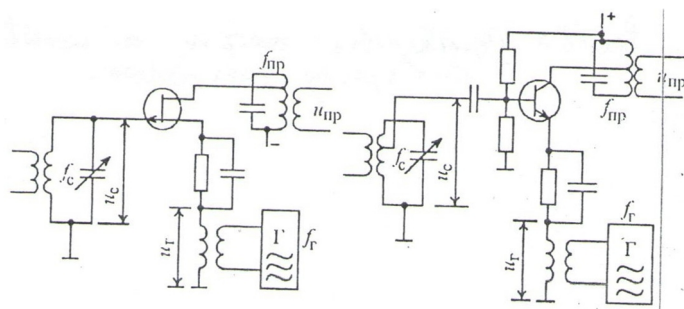


Рис. 8, а. перетворювачі частоти на полярних і біполярних транзисторах.

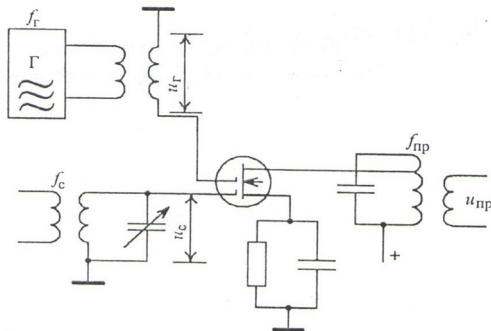


Рис. 8, б. Перетворювач частоти на двозатворному польовому транзисторі.

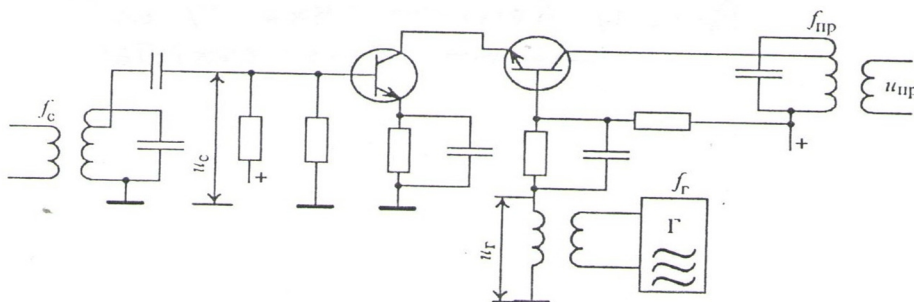


Рис. 8, в. Каскадна схема перетворювача частоти на біполярних транзисторах.

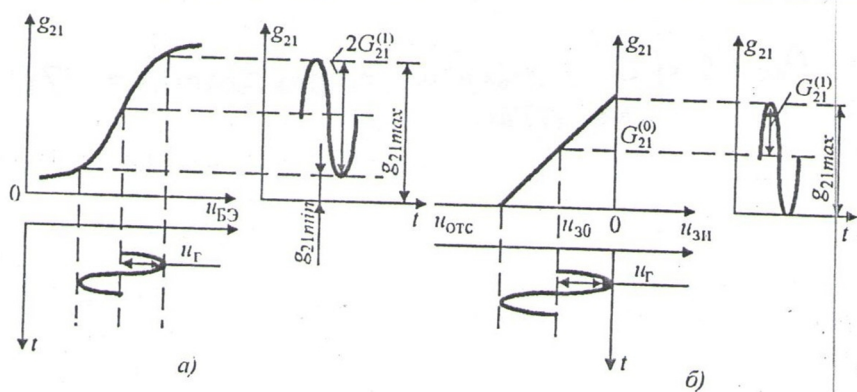


Рис. 8, г. Стокозатворна характеристика перетворювача частоти на полярних транзисторах з бар'єром Шотткі.

Напряга від гетеродина подається на змішувачі  $C_{м1}$  і  $C_{м2}$  в ролі яких можуть використовуватись любі із розглянутих вище схем. Напряга сигналу основного каналу  $U_c = U_c \cos(\omega_c t + \varphi_c)$  та дзеркального каналу подаються на змішувач. Тоді на виході змішувач  $C_{м1}$  після фільтра ФПЧ буде виділятися напряга проміжної частоти основного і дзеркального каналів:

$$U_{ак1} = U_{ак} K_n \cos[(\omega_{ак} - \omega_r)t + \varphi_{ак} + \varphi_c]$$

де  $K_n$  – коефіцієнт передачі змішувача разом з фільтром ФПЧ. На виході другого змішувача  $C_{м2}$  після

$C_{м1}$  безпосередньо і на змішувач  $C_{м2}$  через фазовертач  $f_n$  із зсувом за фазою на  $\pi/2$ . В роботі основного каналу приймається сигнал на частоті  $f_c = f_c + f_{нр}$ , а в ролі дзеркального  $f_{зк} = f_c - f_{нр}$

ФПЧ (якщо коефіцієнт передачі фазовертача приймають рівним одиниці) відповідно матиме вид:

$$U_{ак2} = U_{ак} K_n \cos[(\omega_{ак} - \omega_r)t + \varphi_{ак} + \frac{\pi}{2} - \varphi_c]$$

Після фазовертача  $f_n$  фаза сигналу  $U_{ц2}$  є однаковою з фазою  $U_{ц1}$  ( $\varphi_{ц2} = \varphi_{ц1} = \varphi_c - \varphi_c$ ), а фаза



завади  $U_{зк2}$  відрізняється від фази  $U_{зк1}$  на величину  $\pi$ . При однакових коефіцієнтах передачі трактив змішувачів напруги сигнала на виході суматора має вже подвоєну амплітуду, а напруга дзеркальної завади відповідно компенсується і на виході є відсутні. В цьому і оригінальність даної схемотехніки змішувача з компенсацією завад.

## V. Схемотехнічні особливості транзисторних перетворювачів НВЧ

В діапазонів НВЧ біполярні транзистори використовуються до частот 10 ГГц на більш високих частотах до 100 ГГц використовують ПТШ на рис. 10, а. Тут транзистор включений за схемою ЗБ. Коливання і гетеродина подані на емітер через направлений відокремлювач (НВ), який служить для розв'язки кіл сигнала і гетеродина.

Контур  $L_1C_2$  в колі емітера налаштований на проміжну частоту і усуває обернений зв'язок за струмом цієї частоти.

Другий контур  $L_2C_4$  у вихідній ланці також налаштований на проміжну частоту. Вихідне зміщення на базу подане через подільник  $R_3R_4$ . Конденсатори  $C_1$  і  $C_6$  є роздільними, а  $C_1$  – одночасно і узгоджувачий.

Схема змішувача на ПТШ з подачею коливань сигнала і гетеродина на затвор через направлений відокремлювач подана на рис. 10, б). В ролі фільтра сигнала і одночасно узгоджувачої ланки використовують відрізок мікросмужкової лінії (МСЛ) довжиною  $l_2 = \lambda/4$  та короткозамкнений

спектр довжиною  $l_1 = \lambda/4$ . Через даний спектр подається напруга зміщення наизатвор ( $E_3$ ). У вихідному стоковому колі транзистора ПТШ крім фільтра проміжної частоти (ФПЧ) використовують фільтр верхніх частот (ФВЧ), функції якого виконує розімкнений відрізок довжиною  $l_3 = \lambda_c/4$ , то забезпечує КЗ на частоті гетеродина частотно послаблюючі коливання других комбінаційних частот для усунення перевантаження ППЧ напругою гетеродина. На схемі  $C_p$  – розділюючі конденсатори,  $C_\phi, R_\phi$  – компенсатор і резистор фільтра в полі живлення.

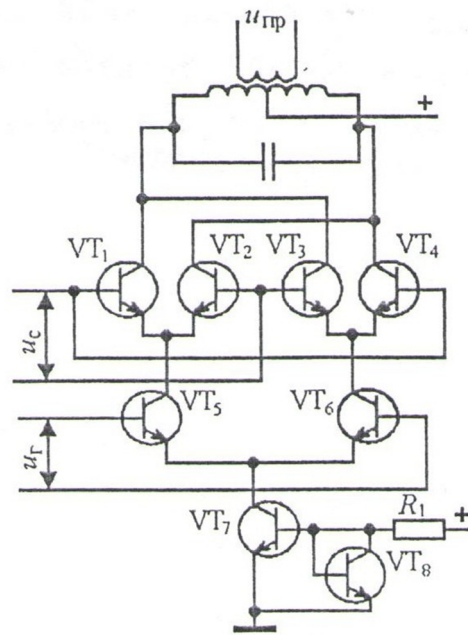
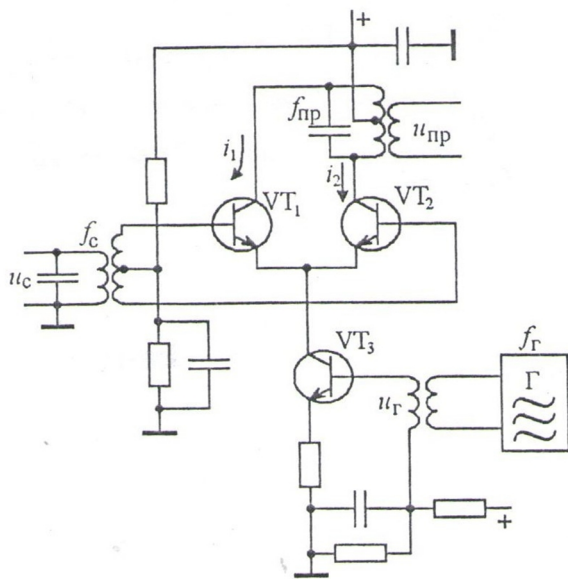


Рис. 9, а. перетворювач частоти, виконаний за балансовою схемою з використанням диференціального каналу.

Рис. 9, б. Схема подвійного балансового змішувача, яка використовує три диференціальні пари транзисторів

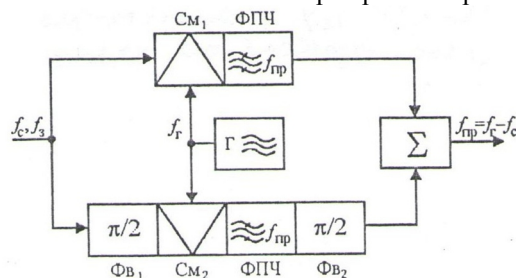
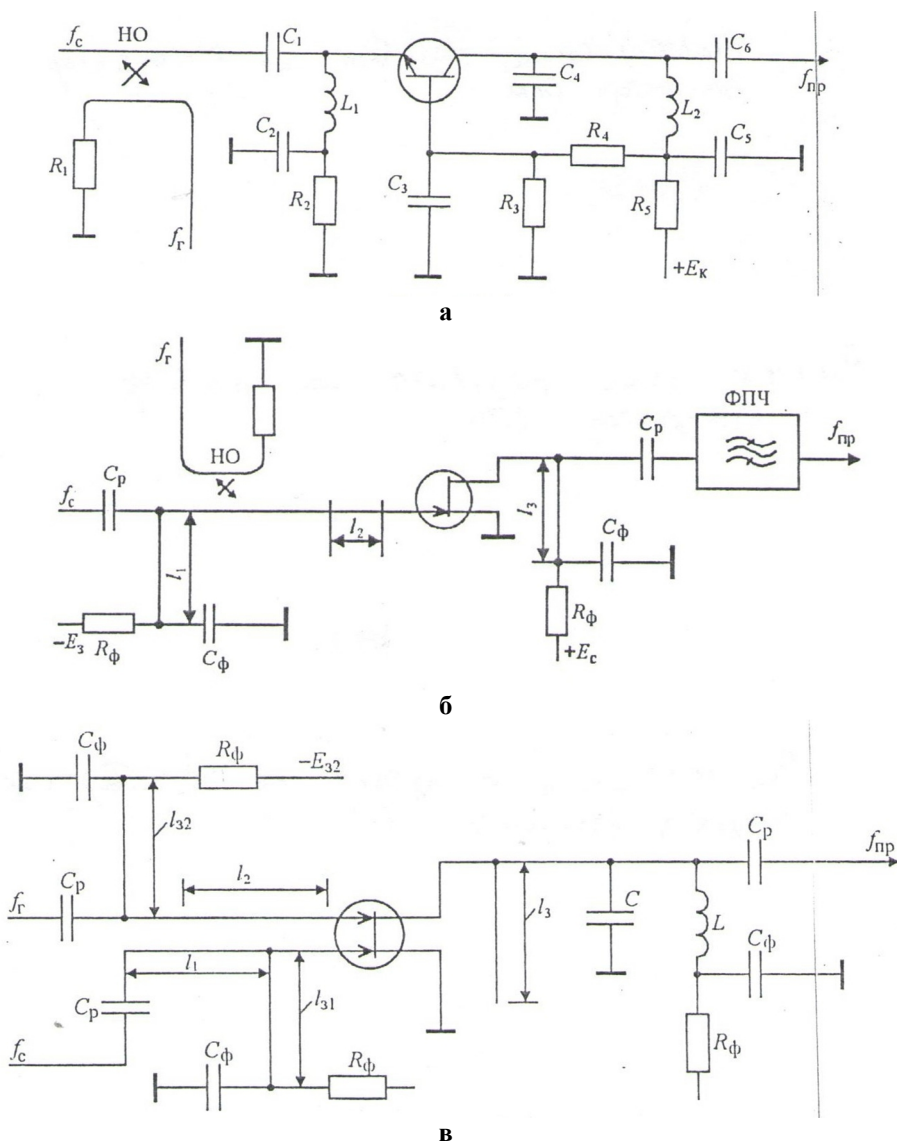


Рис. 9, в. перетворювач частоти з компенсацією завад дзеркального каналу.



**Рис. 10.** Схема змішувача: а) - на біполярному транзисторі біполярному транзисторі з бар'єром Шотткі.; б) - на польовому полярному транзисторі з бар'єром Шотткі.; в) - на двозатворному польовому транзисторі з бар'єром Шотткі.

Недоліком схем, що подані на рис.1.10,а), б) є необхідність великої потужності гетеродина із-за послаблення її в направляючому відвідлювачі (АВ). Схема на ДЗ ПТШ, що подана на рис.1.10,в), усуває ці недоліки.

Коливання сигналу підводяться до першого затвора через відрізок мікросмугової лінії довжиною  $l_1 = \lambda_c/4$ , а коливання гетеродина через відрізок лінії довжиною  $l_2 = \lambda_c/4$  до другого затвора. Цим забезпечується якісна розв'язка кіл сигнала і гетеродина без використання мостів або направлених відвідлювачів (НВ). Відрізки мікросмугових ліній довжиною  $l_1$  і  $l_2$  є узгоджувачими ланками між джерелом сигналів і гетеродина та входами транзисторів. Вихідне зміщення на затвори подається через коротко-замкнені шлейфи довжиною  $l_{31} = \lambda_{cm}$  і  $l_{32} = \lambda_{cm}$ . Розімкнений шлейф довжиною  $l_3 = l_c/4$  забезпечує К.З стоку для коливань гетеродина. Для перетворення НВЧ характерно багатократна взаємодія коливань комбінаційних частот. Зокрема,

виникають ефекти, що зумовлені оберненими і вторинними перетвореннями. Розглянемо проявлення цих ефектів на приладі змішувача з різницевою частотою  $f_{np} = |f_c - f_c|$ . Спектри основних частот змішувача, коли  $f_c$  нижче і вище  $f_c$  на рис.11. При оберненому перетворенні вихідна напруга з частотою  $f_{np}$  створює на вході змішувача поряд з напругою сигнальної частоти  $f_c = f_c \pm f_{np}$ . В результаті вторинного перетворення вхідна напруга дзеркальної частоти утворює на виході змішувача коливання з перетвореною частотою  $f_{np}' = |f_{\partial z} - f_c| = f_{np}$ . Фази цього коливання залежить від багатьох факторів і, як правило, відрізняється від фази напруги проміжної частоти, яку отримують при основному перетворенні, що може проводити до появи частотних і фазових спотворень сигнала.

Виникнення коливань дзеркальної частоти в змішувачі можливе і без оберненого перетворення із-за безпосередньої взаємодії коливань сигнальної частоти і другої гармоніки гетеродина  $2f_c - f_c = f_c \pm f_{np}$

$= f_{\partial 3}$ . В цьому співвідношенні верхній знак відповідає випадку  $f_2 < f_c$ , а нижній -  $f_2 > f_c$ .

В результаті прямого перетворення на виході для дзеркальної частоти (ДЗЧ), можуть бути значними і суттєво залежними від частоти.

Для запобігання частотних і фазових спотворень із-за впливу коливань ДЗЧ і СЧ застосовують змішувачі з використанням енергії комбінаційних частот шляхом відбивання або поглинання цих коливань спеціальних фільтрових схемах. Один із варіантів побудови змішувача з використанням коливань ДЗЧ і СЧ при  $f_2 < f_c$  подано на рис.12,а), де ФС – смуговий фільтр, що пропускає  $f_c$  і не пропускає  $f_{\partial 3}$ , ФСЧ – фільтр, що закорочує на виході транзистора коливання  $f_{c4}$ .

Колівання дзеркальної частоти (ДЗЧ), що виникають в транзисторі і коливання сумарної частоти (СЧ) при  $f_2 < f_c$  відбиваються відповідно від фільтрів ФС і ФСЧ і повертаються в транзистор. Фази відбитих коливань підбираються вибором змішувача одночасно з різницевою  $f_{np}$  появляються і коливання сумарної частоти (СЧ)  $f_{c4} = f_2 + f_c$ . При оберненому і вторинному прямому перетворенню воно створює напругу з частотою  $f_c$  на вході ( $f_c = f_{c4} - f_2$ ) і з частотою  $f_{np}$  на виході змішувача, причому при  $f_2 < f_c$  маємо  $f_{np} = f_c - f_2$ , а при  $f_2 > f_c$  отримуємо  $f_{np} = f_2 - f_c$ . Фазові зсуви між продуктами основних і вторинних перетворень, як і відстаней  $l_1$  і  $l_2$  від цих фільтрів до транзистора. У випадку синфазності коливань основної проміжної частоти і  $f_{np}$ , отриманих в результаті перетворення відбитих коливань  $f_{c4}$  і  $f_{\partial 3}$  енергетичні властивості змішувача замітно покращуються. допомогою протифазного мостового пристрою (ПМП). В приведеній схемі рис.12,а) ПМП на виході проміжної частоти на стоках транзистора

Транзисторні змішувачі з поглинанням дзеркальної і сумарної частот є більш широкосмуговими, але дещо поступається змішувачам відбивного тону за підсилювальними і шумовими характеристиками. При побудові таких змішувачів зазвичай використовується ФС і ФЦ. Схема такого змішувача з поглинанням дзеркальної частоти (ДЗЧ) приведена на рис.11. Феритовий циркулятор (ФЦ) на частоті сигналу працює як вентиль. Коливання дзеркальної частоти (ДЗЧ), що

поступають від транзистора до анега ФЦ, поглинаються в узгодженому навантаженні (УН). Застосування ФЦ зменшує також випромінювання гетеродина в коло живлення сигналу.

Балансні транзисторні змішувачі (БТЗ) складаються із двох однакових транзисторних двозатворних каскадів в сукупності з мостовими пристроями. При чому на відміну від балансних підсилювачів в БТЗ появляється додаткова можливість встановлення балансу підбором фази гетеродита, і тому в БТЗ знаходять також застосування і синфазних, і квадратурних і мостових пристроїв. На рис. 13,а) приведена схема балансового змішувача на ДЗПТШ з використанням ПМП. Але змішувачі з відбиванням комбінаційних продуктів є вузькосмуговими, так як синфазність розглянутих коливань може бути забезпечена тільки у відносно невеликій області частот. Тут змішувальні транзистори збуджуються сигналом протифазно, а гетеродином – синфазно. Вихідні коливання протифазні, і тому їх необхідно сумувати завиконано у вигляді двох фазообертачів ( $f_0$ ) із загальним зсувом фаз і суматора.

В балансних транзисторних змішувачах (БТЗ) суттєво послаблюються побічні канали приймання з парними гармоніками вхідного сигналу. Зокрема, подавлені канали півдзеркальної частоти  $f_{\partial 3} = f_c \pm 0,5f_{np}$ . Як і балансові підсилювачі, тобто диференціальні, БТЗ мають великий динамічний діапазон і кращий коефіцієнт стоячої хвилі в порівнянні з одностранзисторними підсилювачами.

Кінцеві транзисторні змішувачі (КТЗ), що подані на рис.13,б) будуються на основі двох балансних змішувачів. В них подавляються побічні канали приймання з парними гармоніками і сигналу, і гетеродина. В порівнянні з БТЗ вони мають кращі характеристики по потужності насичення та інтермодуляційним спотворенням, що появляються при дії декількох високочастотних завад.

В балансових і кільцевих перетворювачах не подавляються канали дзеркальної частоти. Їх послаблюють за допомогою СД в преселекторі, але частотні вимоги до характеристик таких фільтрів неможливо виконати, особливо при низькій проміжній частоті ( $f_{np} \ll f_c$ ). Для подавлення каналів дзеркальної частоти (ДЗЧ) базуються двоканальні

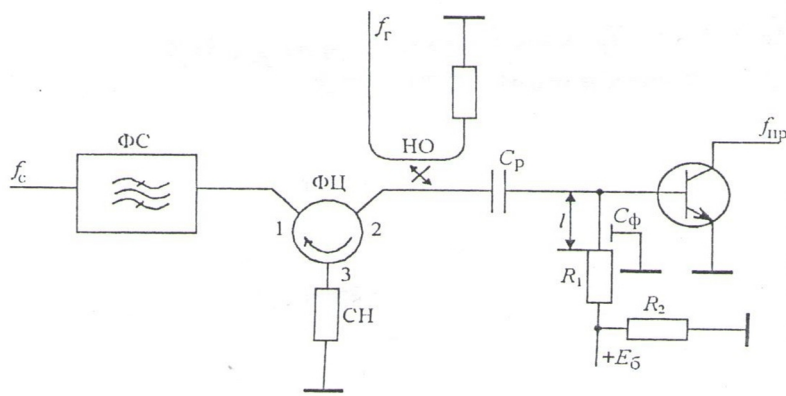


Рис. 11. Транзисторний змішувач з поглинанням дзеркальної частоти і сумарної частоти.

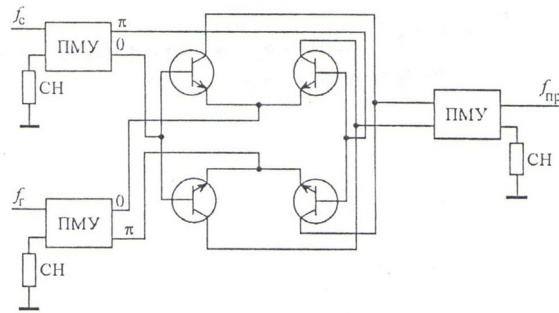


Рис 12, а. Схема балансового змішувача.

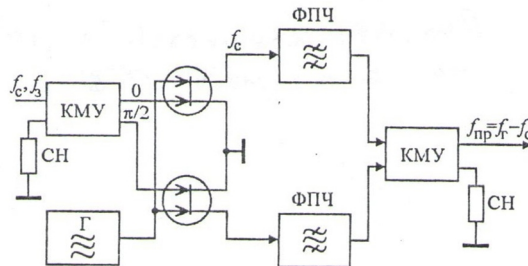


Рис. 12, б. Компенсаційний змішувач на двозатворних полярному транзисторі з бар'єром Шотткі.

компенсаційні схеми, які складаються із двох змішувачів, в ролі яких можуть бути використані любі із розглянутих нами схем в сукупності із фазообертачами. Варіант побудови двоканального компенсаційного змішувача на двозатворних ПТ з подавленням ДзЧ подана на рис.12, б).

Тут в ролі квадратурного подільника сигнала на вході і квадратурного суматора коливаний  $f_{пр}$  на виході використовують квадратурний мостовий пристрій (КМП), що забезпечує фазовий зсув між вихідними плечами, рівний  $\pi/2$ . Застосування КМП полегшує погодження з джерелом сигналу і навантаженням. Коливання сигнала подаються на перші затвори транзисторів із зсувом  $\pi/2$ , а коливання гетеродина послаблюють за допомогою СД в преселекторі, але частотні вимоги до характеристик таких фільтрів неможливо виконати, особливо при низькій проміжній частоті ( $f_{пр} \ll f_c$ ). Для подавлення каналів дзеркальної частоти (ДзЧ) базуються двоканальні компенсаційні схеми, які складаються із двох змішувачів, в ролі яких можуть бути використані любі із розглянутих нами схем в сукупності із фазообертачами. Варіант побудови двоканального компенсаційного змішувача на двозатворних ПТ з подавленням ДзЧ. В ролі квадратурного подільника сигнала на вході і квадратурного суматора коливаний  $f_{пр}$  на виході використовують квадратурний мостовий пристрій (КМП), що забезпечує фазовий зсув між вихідними плечами, рівний  $\pi/2$ . Застосування КМП полегшує погодження з джерелом сигналу і навантаженням. Коливання сигнала подаються на перші затвори транзисторів із зсувом  $\pi/2$ , а коливання

гетеродина подаються на другі затвори цих же транзисторів в однаковій фазі, тобто синфазно. Після проходження вихідного КМП вихідні сигнали складаються синфазно, а коливання дзеркальної частоти гасяться в узгодженому навантаженні. Проведено оглядовий аналіз і викладено сучасні основи теорії сигнальної САПР при перетворенні частоти на невзаємних електронних приладах — транзисторах і діодах НВЧ.

1. Розглянуті схемотехнічні варіанти перетворювачів частоти на польових та біполярних транзисторах, діодах Шотткі (варікапах).

2. Викладена сигнальна теорія транзисторних і діодних перетворювачів частоти: резистивних і ємнісних (параметричних).

3. Розроблено оригінальний точковий НВЧ-діод на GaAs для змішувачів та перетворювачів частоти.

4. Розроблена і фактично реалізована теорія помножувачів частоти на мікропроцесорному фур'є-перетворенні для періодичних, неперіодичних, дискретних (цифрових) сигналів, схемотехніка яких дозволить виготовляти ПЧ в інтегрованому виконанні.

**Новосядлий С.П.** – доктор технічних наук, професор кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

**Абрамова І.І.** - магістрант кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

- [1] В.Н. Тимонтеев, Л.М. Величко, В.А. Ткаченко, Аналоговые перемножители сигналов в радиоэлектронной аппаратуре (Радио и связь, Москва, 1982).
- [2] Полевые транзисторы на GaAs. Принципы работы и технология изготовления. Перевод с англ. под. Ред. А.В.Лоренцо (Радио и связь, Москва, 1988).

- [3] Г.И. Веселов, Е.Н. Егоров, Ю.Н. Алехин, Микроэлектронные устройства СВЧ (Высшая школа, Москва, 1988).
- [4] Л.Г. Гассанов, А.А. Липатов, В.В. Марков, Н.А. Могильченко, Твердотельные устройства СВЧ в технике связи (Радио и связь, Москва, 1988).
- [5] В.С. Эткин, А.С. Берлин, П.П. Бобров, Полупроводниковые усилители и преобразователи СВЧ (Радио и связь, Москва, 1983).
- [6] Н.Т. Бова, Ю.Г. Ефремов, В.В. Конін, Мікроелектронні пристрої НВЧ (Техніка, Київ, 1984).
- [7] Патент на винахід № 110188. Спосіб формування точкових НВЧ-діодів з малим часом перетворення і відбивання (Новосядлий С.П., Варварук В.М). Дата подачі заявки 29.12.2014. присвоєно 25.11.2015 БП № 22.
- [8] В.А. Васин, А.Н. Сенин, Ю.Н. Себекин, Радио-системы передачи сигналов (Горячая линия, Москва, 2005).

S.P. Novosyadlyj, I.I. Abramova

## **Features of the Signal System of Automated Design of Frequency Converters Systems - Ultrahigh Frequencies**

*Carpathian National University. V.Stefanyk Str. Shevchenko, 57, m. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 76018, e-mail: [iraabramova359@gmail.com](mailto:iraabramova359@gmail.com)*

The article analyzes and outlines the modern principles of the theory of the signaling system of automated design with frequency transformations on a non-reciprocal electronic device - the transistor of ultrahigh frequencies. In addition, schematic variants of frequency converters on field and bipolar transistors, Schottky diodes (varicaps) are considered; the signal theory of transistor and diode frequency converters is described: resistive and capacitive. Schematic performances of frequency converters represent variants of the signaling system of automated designing at ultrahigh frequencies.

С.П. Новосядлий, Р.В. Вальтер

## Комп'ютерне моделювання рекурсивних цифрових фільтрів другого порядку сигнальної системи автоматизованого проектування

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ,  
76000, Україна, e-mail: rom.valter2013@meta.ua

В статті викладений аналітичний метод моделювання програмних рекурсивних цифрових фільтрів другого порядку з нулями на колі одиничного радіуса. Розроблено відповідний алгоритм масштабування даного складу фільтрів для сигнальної системи автоматизованого проектування (САПР).

Стаття постуила до редакції 26.06.2017; прийнята до друку 05.12.2017.

### Вступ

Запропонований метод обробки сигнальної САПР полягає у тому, щоб показати необхідність розробки рекурсивних цифрових фільтрів (РЦФ) з переналаштованою структурою. Величини, які закладені в основному розрахунку і синтезу програмуємих цифрових фільтрів, в основному визначаються видом переналаштування параметрів. Тут відповідно розрізняють масштабне і немасштабне переналаштування параметрів амплітудно-частотних характеристик (АЧХ, або годограф). Найчастіше при розробці програмованих як трансверсальних так і рекурсивних цифрових фільтрів використовується масштабне переналаштування, при якому змінюються параметри масштабування:

- частота зрізу  $\psi_3$  для фільтрів нижніх частот (ФНЧ) і фільтрів верхніх частот (ФВЧ);
- центральна частота  $\psi_0$  і смуга пропускання  $\Delta\psi$  для смугових фільтрів (СФ). при цьому добротність  $Q$  залишається постійною;
- аналогові фільтри є базовою основою для цифрових фільтрів.

### I. Теорія і методика

Програмованим рекурсивних цифрових фільтрам першого і другого порядків відводиться роль базових ланок в каскадних і паралельних структурах більш високих порядків ( $\geq 3$ ). Тут найбільш

універсальність має бікватратний блок, який дозволяє реалізуватися на базі одного спец-обчислювача ФНЧ, ФВЧ і смугового чи рекурсивного фільтра. Передатна функція (характеристична) ланки другого порядку визначається так:

$$H(z) = B_0 \frac{1+B_1z^{-1}+B_2z^{-2}}{1+A_1z^{-1}+A_2z^{-2}}, \quad (1)$$

де  $B_0$  – масштабуючий множник,  $A_i, B_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) – коефіцієнт фільтра  $Z$ -положення змінних  $z$ -перетворень.

В даній статті представлені аналітичні вирази для розрахунку (моделювання) коефіцієнтів передавальної функції програмованих РЦФ є саме методом на основі аналогових фільтрів. Це пояснюється тим, що на сьогодні дуже добре розроблені і добре вивчені методи синтезу аналогових фільтрів і тут є важливий довідковий матеріал для різного виду апроксимації. При цьому розрахунок коефіцієнтів функції  $H(z)$  із передавальної функції аналогового прототипу з веденого до раціонального вигляду оператора перетворення  $p$ -області в  $z$ -область.

### II. Практичне застосування

Використання аналогового прототипу дозволяє основі білінійного  $z$ -перетворення отримати наступні вирази для аналітичного моделювання:

- для цифрових ФНЧ  $B_1 = 2$ ;

$$A_1 = \frac{\Omega_A^2 (\Omega_A^2 (2x^2 + 1) - 2)}{\Omega_A^2 (x^2 + 0,5) + \sqrt{2}x\Omega_A + 1}, \quad (2)$$

$$A_2 = \frac{\Omega_A^2 (x^2 + 0,5) - \sqrt{2}x\Omega_A + 1}{\Omega_A^2 (x^2 + 0,5) + \sqrt{2}x\Omega_A + 1};$$

- для цифрових ФВЧ  $V_1 = -2$

$$A_1 = \frac{2 - \Omega_B^2 (\Omega_B^2 (2x^2 + 1))}{\Omega_B^2 (x^2 + 0,5) + \sqrt{2}x\Omega_B + 1}, \quad (3)$$

$$A_2 = \frac{\Omega_B^2 (x^2 + 0,5) - \sqrt{2}x\Omega_B + 1}{\Omega_B^2 (x^2 + 0,5) + \sqrt{2}x\Omega_B + 1};$$

де  $x = sh[0,5ars(10^{0,1dn} - 1) f^{\psi/2}]; \quad \Omega_A = tg\pi\psi'_A;$   
 $\Omega_B = tg\pi\psi'_B; \quad \psi'_A = \frac{\psi_A}{\psi_D}; \quad \psi'_B = \frac{\psi_B}{\psi_D},$

тут  $\Delta n$  – нерівність АЧХ РСХ в смузі пропускання  $\partial B$ ;  $\psi_A, \psi_B$  – частоти зрізу цифрових ФНЧ і ФВЧ відповідно  $\psi_D$  – частота дискретизації;

- для смугових фільтрів  $V_0 = 0$ ;

$$A_1 = \frac{2(\Omega_0^2 - 1)}{1 + \frac{\omega}{\varepsilon} + \Omega_0^2}, \quad (4)$$

$$A_2 = \frac{1 - \frac{\omega}{\varepsilon} + \Omega_0^2}{1 + \frac{\omega}{\varepsilon} + \Omega_0^2},$$

де  $d = 10^{\frac{\Delta n}{20}}$  – площина апроксимації:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{1 - d^2}}{d^2}, \quad \Omega_0^2 = tg\left(\frac{\pi\psi_1}{\psi_D}\right) tg\left(\frac{\pi\psi_2}{\psi_D}\right),$$

$$\omega = tg\left(\frac{\pi\psi_2}{\psi_D}\right) - tg\left(\frac{\pi\psi_1}{\psi_D}\right).$$

Розв'язуючи рівняння (1) відносно  $\Delta n, \psi_A$ , (2) відносно  $\Delta n, \psi_B$ , отримаємо такі розрахункові вирази:

$$\Delta n = 10 \lg \left( sh^2 \left( 2 \operatorname{arsh} \frac{1 - A_2}{\sqrt{6A_2 - A_2^2 - A_2^2 - 1}} \right) \right) + 1, \quad (5)$$

$$\psi'_A = \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{2\sqrt{6A_2 - A_2^2 - A_2^2 - 1}}{\sqrt{2}(A_2 - A_1 - 1)},$$

$$\psi'_B = \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{2\sqrt{6A_2 - A_2^2 - A_2^2 - 1}}{\sqrt{2}(A_2 + A_1 + 1)}.$$

Оскільки  $\Delta n, \psi'_A, \psi'_B$  є позитивними числами, то із рівняння (1) і (2) виконуються обмеження на величина  $A_1$  і  $A_2$ .

$$A_2 - A_1 + 1 > 0, \quad A_1^2 - 4A_2 > 0, \quad 1 - A_2 > 0, \quad (6)$$

$$A_2 + A_1 + 1 > 0$$

Область обмежень (6) тут інтерпретується як область на площині з прямокутними координатами  $A_1$  і  $A_2$ , яка обмежена трикутником, вершини якого розміщені в точках  $(-2, 1)$ ,  $(2, 1)$ ,  $(0, -1)$ . Ця область стійкості фільтра розділена параболою  $A_2 - A_1^2/4$  на дві частини: область слабого демпфірування ( $\frac{A_1^2}{4} < A_2 < 1$ ) і область сильного демпфірування ( $-1 < A_2 < A_1^2/4$ ). У випадку реалізації ФНЧ і ФВЧ управління частотою зросту доцільно виконувати в першій області, близькій до параболі, тобто коли допускаються швидко затухаючі власні коливання фільтра. Таким чином, область аналізу АЧХ (чи годограф) обмежена нерівностями:

$$-2 < A_1 < 2, \quad 0 < A_2 < 1$$

Структуру програми машинного аналізу АЦХ (ФЧХ) розглянута на прикладі ФНЧ. Вона включає в себе наступні блоки алгоритму:

- введення значення частоти дискретизації  $\psi_D$

і початкової частоти аналізуючої області  $\psi_0$ , аналізу  $\Delta \psi$ , значення коефіцієнтів  $A_1$  і  $A_2$ ;

- обчислення значень АЧХ  $H(\varphi)$ ,

$\varphi = 2\pi(\varphi_0 + i\Delta\varphi)/\varphi_D; i = 1, 2, \dots, n$ ;

- перевірити АЧХ на існування екстремумів у вибраному інтервалі частот;

- пошук в масиві  $H(\varphi_i)$  максимального і мінімального значення і запам'ятовування відповідних частот;

- пошук в масиві  $H(\varphi_0)$  точки  $(A \ \omega \ \varepsilon \varphi - 3)$  дБ на інтервалі  $D > \varphi > \varphi_0$ ;

- розрахунок нерівномірності АЧХ;

- виведення на екран вихідних даних і результатів аналізу.

Проведений аналіз показує, що програмовані цифрові фільтри, які реалізовані у вигляді базової ланки з нулями передатної функції, розміщеними на колі одиничного радіуса, зберігає достатньо широкі можливості перебудовування АЧХ шляхом зміни коефіцієнтів  $A_1$  і  $A_2$ . Частоту зрізу ФНЧ можна регулювати, наприклад при  $\varphi_D = \text{const}$  і  $\Delta H < 3$  дБ, якщо вибрати  $A_2 = 0,5 - 0,55$ , а коефіцієнт  $A_1$  змінюється в межах  $-1,2 < A_1 < 0$ . При цьому необхідно виконувати умову масштабування  $H_{\max} = 0$  шляхом зміни множника  $V_0$  в межах (4 - 30) дБ. Регулювання частоти зрізу ФВЧ при цих же можливостях на  $\varphi_D$  і  $\Delta H$  можливо в межах граничних і для цього необхідно вибрати коефіцієнт  $A_2 = 0,4 - 0,45$  та знайти другий коефіцієнт в межах  $-1,2 < A_1 < 1,2$ , підбираючи для кожної пари  $(A_1$  і  $A_2)$  коефіцієнт масштабування  $V_0$ , завдяки якому  $H_{\max}$  змінюється на величину від 14,4 дБ до 21,0 дБ.

Проведений алгоритм розрахунку використовувався при апаратурній реалізації програмового РЦФ, де використовувались 10-розрядні коефіцієнти передатної функції, а розрядність операторів всередині самого обчислювача була рівна 12.

Порівнявши результат експерименту з теоретичними розрахунками, показано високу адекватність даного комп'ютерного моделювання.

## Висновки

1. Розроблено алгоритм комп'ютерного моделювання рекурсивних цифрових фільтрів (ФНЧ, ФВЧ, СФ).

2. За допомогою масштабного коефіцієнта  $V_0$  виконується алгоритм масштабування РЦФ.

3. Розроблений алгоритм моделювання визначає сигналову САПР цифрової фільтрації.

**Новосядлий С.П.** – доктор технічних наук, професор кафедри комп'ютерної інженерії і електроніки;  
**Вальтер Р.В.** – студент.

[1] Э. Айфичер, Б. Джервис, Цифровая обработка сигналов. Практический подход (Вильямс, Москва, 2004).

[2] А. Антонию, Цифровые фильтры: анализ и проектирование (Радио и связь, Москва, 1983).

[3] Р. Блейхут, Быстрые алгоритмы цифровой обработки сигналов: Пер. с англ. (Мир, Москва, 1989).

- [4] В.И. Бондарев, Г. Трёстер, В.С. Чернега, Цифровая обработка сигналов: Методы и средства. Учеб. пособие для вузов. 2-е изд.(Конус, Харьков, 2001).
- [5] А.С. Глинченко, А.И. Голенюк, Принципы организации и программирования сигнальных процессоров ADSP-21XX (Изд-во КГТУ, Красноярск, 2000).
- [6] Л.М. Гольденберг и др., Цифровая обработка сигналов: Учебное пособие для вузов (Радио и связь, Москва, 1990).
- [7] В.С. Гутников, Фильтрация измерительных сигналов (Энергоатомиздат, Ленинград, 1990).
- [8] Д. Даджион, Р. Мерсеро, Цифровая обработка многомерных сигналов (Мир, Москва, 1988).
- [9] В.И. Дмитриев, Прикладная теория информации: Учебник для студентов вузов (Высшая школа, Москва, 1989).
- [10] В. Дьяконов, И. Абраменкова, MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник (СПб.: Питер, 2002).
- [11] А.В. Оппенгейм, Р.В. Шафер, Цифровая обработка сигналов (Связь, Москва, 1979).
- [12] Р.В. Хемминг, Цифровые фильтры (Недра, Москва, 1987).
- [13] В. Шрюфер, Обробка сигналів. Підручник / за ред. В.П. Бабак (Либідь, Київ, 1992).

S.P. Novosyadly, R.V. Valter

## **Computer Modeling of Second-Order Recursive Digital Filters of the Automated Design Signaling System**

*Prekarpathian National University named after Vasyl Stefanyk, 57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

In the article the analytical method of modeling software recursive digital filters of the second order with zeros on the circle of the single radius is presented. The corresponding algorithm of scaling of this composition of filters for signal CAD is developed.



*З глибоким сумом сповіщаємо,  
що 27 листопада 2017 року пішов з життя*

***Дмитрук Микола Леонтійович***

***доктор фізико-математичних наук, професор,  
завідувач відділу поляритонної оптоелектроніки***



Наукова діяльність доктора фіз.-мат. наук, професора **Дмитрука Миколи Леонтійовича** була пов'язана з Інститутом фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, в якому він пройшов шлях від аспіранта (1962/1965 р., відділ фізики поверхні напівпровідників) до завідувача відділу поляритонної оптоелектроніки (з 1996 р.).

Унікальною особливістю експериментальних і теоретичних робіт М.Л. Дмитрука було поєднання електрофізичних методів дослідження електронних явищ на поверхні напівпровідників і оптики поверхні твердих тіл (поляритонні явища, наноплазмоніка). Це дозволило закласти новий напрямок в фізиці поверхні: електронно-поляритонні явища в твердотільних структурах і в прикладній фізиці – поляритонну оптоелектроніку.

За прикладні дослідження в галузі мікроелектроніки Дмитрук М.Л. був удостоєний звання Лауреата Державної премії України (1984 р.). Премією ім. К.Д. Синельникова НАН

України він був відзначений у 1996 р., а за роботу “Напівпровідникові надгратки з напруженими шарами: електронні і коливні стани” він став лауреатом премії президентів Академій наук України, Білорусі і Молдови (1996 р.). Микола Леонтійович був членом Українського (з 1990 р.) та Американського (з 1996 р.) фізичних товариств. Починаючи з 1970 р. здійснював реферування наукової літератури, що надходить до бібліотеки Інституту фізики напівпровідників НАНУ, на основі чого регулярно випускається Бюлетень з фізики поверхні напівпровідників (10-12 випусків щорічно). Був членом редколегій журналів “Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics” та “Фізика і хімія твердого тіла”. Кілька років працював в Міжнародному Енциклопедичному Бюро з фізики – написання, редагування і рецензування статей для україномовної енциклопедії. За вагомий особистий внесок у розвиток вітчизняної науки, створення національних наукових шкіл, зміцнення науково-технічного потенціалу України та з нагоди Дня науки йому було присвоєно почесне звання «Заслужений діяч науки і техніки України».

Дмитрук М.Л. проводив активну науково-організаційну діяльність. З 1983 року працював в спеціалізованих вчених радах із захисту дисертацій Інституту напівпровідників АН УРСР, Київського університету ім. Тараса Шевченка, Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. До цього часу був членом двох Рад із захисту докторських дисертацій, членом оргкомітетів вітчизняних і міжнародних наукових конференцій; під його керівництвом було підготовлено 19 кандидатських і дві докторських дисертації. Він підтримував тісні наукові зв'язки з ученими багатьох країн світу (Угорщина, Польща, Японія, Болгарія, Словаччина, Росія, Узбекистан, Мексика та ін.), був керівником грантів ДКНТ України, Американського фізичного товариства, Польського і Угорського комітетів з наукових досліджень, УНТЦ, НАТО та ін.

Микола Леонтійович був дуже відповідальною, надійною та доброзичливою людиною, користувався повагою і заслуженим науковим авторитетом серед своїх колег по відділу і всього колективу Інституту.

**Висловлюємо щирі глибокі співчуття рідним і близьким покійного та колегам**

## 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, завірений печаткою)/



Всеукраїнський науковий журнал  
**ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Ukrainian Scientific Journal  
**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE**

**Том 18, № 4**  
**Volume 18, № 4**

**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 15.12.2017 р. Формат 60×84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 6,8  
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008  
Тел. +38(0342) 58-04-32