

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

№ 3  
2018  
Том 19  
Vol. 19

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

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

Свідоцтво про державну реєстрацію  
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration  
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

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

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

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

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

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

<http://journals.pu.if.ua/index.php/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://journals.pu.if.ua/index.php/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)

**Гжегош Віш** (доктор філософії, Жешув, Польща)

**ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ**

**Ащеулов А.А.** (д.т.н., Чернівці), **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), **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), **Жуковскі 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), **Святек 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**

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

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

**Grzegorz Wisz** (Dr., Rzeszów, Poland)

**EDITORIAL BOARD MEMBERS**

**Ascheulov A.** (Dr.Techn.Sci., Chernivtsy), **Budzulyak I.** (Dr.Phys.Math.Sci., Ivano-Frankivsk), **Borisova A.** (Dr.Techn.Sci., Kyiv), **Chuyko G.** (Dr.Phys.Math.Sci., Kherson), **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>Оптичні властивості гетеропереходу CdS/CdTe, отримані методом фізичного осадження з парової фази</b>	209
<i>Л.І. Никируй, О.В. Яремійчук, Ж.Р. Запужляк, Р.С. Яворський, П. Потера, І.В. Малярська, О.Я Федорик</i>	
<b>Множина важливих кінетичних властивостей кристалів та їх загальні статистичні розрахунки</b>	217
<i>Я.С. Буджак</i>	
<b>Молекулярно-динамічне моделювання коефіцієнта теплопровідності кремній/германієвих нанониток</b>	222
<i>А.С. Кішкар, В.В. Курилюк</i>	
<b>Методика отримання та дослідження оптичних властивостей вуглецевих квантових точок</b>	226
<i>С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.В. Ільницький, Б.Н. Кульчицький, Ю.Ю. Старчук</i>	
<b>Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук <math>A_4B_6</math></b>	230
<i>В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Т.О. Семко, О.М. Матківський, Г.Д. Матеїк, О.П. Коневич</i>	
<b>Температурна залежність показника заломлення скловидних сплавів системи <math>Ag - As - S</math></b>	234
<i>О.І. Шпак, І.П. Студеняк, І.І. Шпак</i>	
<b>Вплив іонізуючого випромінювання на структуру, електрофізичні і оптичні характеристики кристалів <math>Cd_{1-x}Zn_xTe</math></b>	239
<i>П.М. Фочук, В.П. Шафранюк, Г.І. Раренко, Є.С. Никонюк, А.І. Канак, З.І. Захарук</i>	
<b>Електропровідність та магнетопір мікроструктур кремнію за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик</b>	246
<i>Ю.М. Ховерко, Н.О. Щербань</i>	
<b>Розрахунок стабільності і перебудова поверхні кристалів в рамках DFT-обчислень</b>	254
<i>Б.П. Найдич</i>	

Технічні науки

<b>Удосконалення технології синтезу та властивості біодизельного палива</b>	258
<i>В.С. Рібун, С.А. Курта, Т.Ю. Громовий, О.М. Хацевич</i>	
<b>Проектування термоелектричного передпускового джерела тепла на газовому паливі</b>	270
<i>М.В. Максимук</i>	
<b>Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етєленових компресорів надвисокого тиску. 1. Вимоги щодо властивостей мастильних матеріалів для етєленових компресорів надвисокого тиску.</b>	279
<i>Г.О. Сіренко, М.І. Мартинюк, В.П. Свідерський</i>	

Персоналії

<b>Пам'яті Рувінського Марка Ауновича</b>	287
<b>Інформація для авторів</b>	288



Л.І. Никируй<sup>1</sup>, О.В. Яремійчук<sup>1,2</sup>, Ж.Р. Запухляк<sup>1,2</sup>, Р.С. Яворський<sup>1,2</sup>,  
П. Потера<sup>2</sup>, І.В. Малярська<sup>1</sup>, О.Я. Федорик<sup>1</sup>

## Оптичні властивості гетеропереходу CdS/CdTe, отримані методом фізичного осадження з парової фази

<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

У статті наведено дослідження оптичних властивостей тонкого шару сульфід кадмію на плівках телуриду кадмію. Тонкі плівки CdTe були отримані методом відкритого випаровування у вакуумі, використовуючи різні технологічні фактори, зокрема, різну товщину (різний час осадження  $\tau$ ) на скляних підкладах. Після осадження оптичні властивості аналізували методом Swanepoel, використовуючи спектри пропускання. Наступний тонкий шар CdS осаджувався методом термічного випаровування на тонких плівках CdTe. Досліджено зміну оптичних властивостей гетероструктури CdS/CdTe у порівнянні з тонкими плівками CdTe. Використовуючи метод Swanepoel, розраховано основні оптичні константи, такі як показник заломлення, коефіцієнт поглинання та оптична провідність. За допомогою цього методу отримано товщину тонкої плівки та порівняно її з експериментальними значеннями, отриманих за допомогою профілометра.

**Ключові слова:** гетероперехід тонких плівок, метод термічного випаровування, оптичні властивості.

Стаття поступила до редакції 28.08.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

### Вступ

Тонкоплівкові фотовольтаїчні сонячні елементи вважаються одними з перспективних сонячних елементів завдяки високій ефективності перетворення енергії, низькій вартості та зручності для широкомасштабного виробництва. Найбільш перспективними тонкоплівковими сонячними елементами є телурид кадмію (CdTe), селенід галію індію міді (CIGS) та аморфний кремній ( $\alpha$ -Si) з ефективністю 18,3 %, 20 % та 12,3 відповідно [1]. Як правило, ефективність тонкоплівкових сонячних елементів нижча в порівнянні з кремнієвими (на основі вафлі) сонячними елементами, однак виробничі витрати також нижчі. Як повідомлялося, [2] технологія CdTe коштує приблизно на 30 % менше, ніж технологія CIGS і на 40 % менше, ніж технологія  $\alpha$ -Si.

Передбачається, що теоретична ефективність сонячних елементів CdS/CdTe зростає до 28 – 30 % [3,4]. Проте реальна ефективність фотоелектричних сонячних елементів на основі гетеропереходу n-CdS/p-CdTe в шаруватій структурі становить 20,4 % [5], а ефективність сонячних модулів площею  $> 1 \text{ см}^2$

становить 16,5 % [6, 7]. Основні фактори впливу на цю різницю обумовлені оптичними втратами, поверхневою рекомбінацією, рекомбінацією в області простору заряду та тильним контактним ефектом.

Найкращі тонкоплівкові елементи малих площ на основі CdTe показують ефективність перетворення більшу 15 % [8]. Також були продемонстровані модулі великої площі з ефективністю апертури понад 10 % [9]. First Solar (найбільший виробник CdTe) повідомив, що середні показники ефективності швидко збільшилися з 12,9 % у 2012 році до 16,6 % у 2016 році для модулів CdTe (First Solar, 2017). Показник ефективності модуля на основі CdTe на даний момент становить 18,6 %. Найкращі показники ефективності CIGS до теперішнього часу становили 17,5 % для модулів [10]. Існує також значне промислове виробництво, засноване на матеріалах CdTe/CdS, представлене в значній мірі американською корпорацією First Solar, яка є постачальником фотоелектричних модулів, що використовуються на сьогодні найбільшою сонячною електростанцією Agua Caliente у Арізоні [11]. Слід зазначити, що технологія тонких плівок на основі CdTe - це перша технологія, яка дозволила

знизити виробничі витрати на сонячну енергію до 0,57 \$/Вт [12]. Незважаючи на 10% різницю в константах решітки CdS та CdTe, вони утворюють електрично відмінний гетероперехід, як показують його високі фактори заповнення, до  $FF = 0,75$  у виконаних пристроях.

Тонкі плівки гнучких сонячних батарей з використанням напівпровідникових сполук CdS/CdTe на сьогодні активно досліджують і в галузі інтересів декількох дослідницьких центрів у світі. Це пов'язано з тим, що гнучкі фотоелектричні елементи мають рекордну потужність на одиницю ваги - більше 2 кВт/кг [13]. Такі характеристики досягаються завдяки конструкції гнучкої сонячної панелі, де скляна підкладка замінюється поліамідною плівкою. В останні роки також з'явилися повідомлення про перші спроби виготовлення цього типу конструкцій на гнучких підкладках, включаючи обидві конфігурації: «superstrate» [14-15] і «substrate» [16].

В даний час розроблено багато методів для виробництва тонких плівок CdTe. У даній роботі представлений метод термічного випаровування [17]. Показник заломлення з даних оптичного пропускання може бути визначений генеруванням навколо максимумів та мінімумів пропускання так званого "розмиття" інтерференційної картини. [18]. Отже, інтерференційна картина вільного спектру поглинання осаджених плівок може бути використана для розрахунку показника заломлення за допомогою методу Swanepoel [19].

Це прямий метод, запропонований Swanepoel [20], який базується на використанні екстремумів інтерференційної картини тільки трансмісійного спектру, використовується для виведення реальної та уявної частин комплексного показника, а також для товщини напівпровідникової плівки. Завдяки використанню матеріалів з більш високим коефіцієнтом оптичного поглинання можна зменшити товщину активних фотоелектричних шарів [21], що впливає не тільки на зниження виробничих витрат, але й можливе зменшення ваги фотоелектричних приладів в залежності від того, яка підкладка використовується.

Багато теоретичних робіт зосереджені на детальному дослідженні залежності ефективності тонкопліткових сонячних елементів CdS/CdTe від деяких властивостей [22-26]. Однак результатів комплексних експериментальних досліджень спектральних залежностей основних оптичних констант було мало. Тому наші дослідження мають велике значення для подальшого розвитку високоефективних пристроїв на основі гетеропереходів для електроніки та сонячної енергії.

## Методологія експерименту

Спочатку тонкі плівки CdTe осаджували на очищених скляних підкладках методом термічного випаровування. У використовуваній установці можна одержувати серії (5-15 плівок) в одному циклі для різних технологічних параметрів: різної товщини  $d =$

**Таблиця 1**  
Технологічні параметри тонких плівок CdTe і CdS/CdTe

Номер зразка	Температура підкладки $T_s$ , К	Температура випаровування $T_E$ , К	Час осадження $\tau$ , sec
<i>CdTe/скло</i>			
21	470	820	180
24	470	845	160
<i>CdS/CdTe/скло</i>			
21	470	1150	45
24	470	1150	30

(0,01 - 12) мкм при постійній температурі осадження  $T_s = (300 - 570)$  К ; однакової товщини  $d$  з різними  $T_s$ ; різної температури випаровування  $T_E$  (600 - 1070) К з постійною товщиною  $d$  або температурою осадження  $T_s$ .

Тонкі плівки CdTe, для дослідження, були отримані з різною товщиною (різний час осадження  $\tau$ ) при постійних  $T_s$  та  $T_E$  (Таблиця 1). Температура осадження  $T_s$  становила 470 К, температура випаровування попередньо синтезованих сполук CdTe становила  $T_E = 870$  К. Товщини тонких плівок визначалися часом осадження  $\tau = (60 - 180)$  сек.

Наступним кроком було осадження шару CdS на тонких плівках CdTe методом термічного випаровування. Технологічні параметри показані в Таблиці 1.

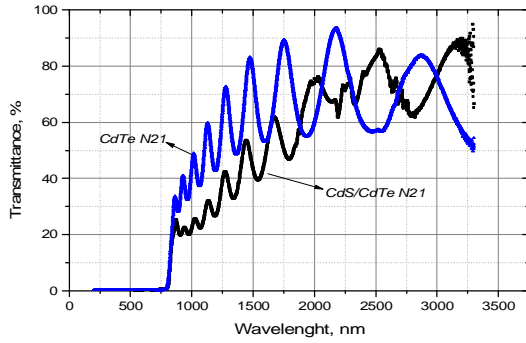
Товщину зразків аналізували з використанням профілометра Bruker Dektak XT. Спектри оптичного пропускання досліджувались шляхом вимірювання трансмісії,  $T$  при нормальних умовах і кімнатній температурі. Вимірювання проводили в діапазоні довжин хвиль 190 – 3300 нм з кроком 1 нм за допомогою спектрометра UV-Vis-NIR з серії Cary Agilent Technologies.

## Результати та обговорення

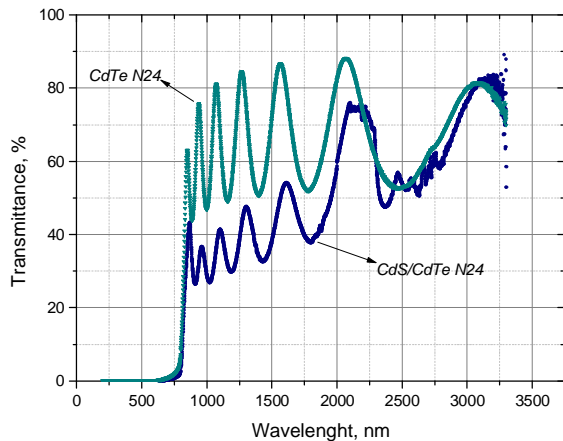
Оптична характеристика тонких плівок дає інформацію про інші фізичні властивості, такі як, ширина забороненої зони, зонна структура та оптично активні дефекти [27]. Вивчено вплив товщини та властивостей гетеропереходу на оптичне пропускання плівок CdTe та CdS/CdTe. Область основного поглинання спостерігалася в спектрах пропускання. Спектри пропускання тонких плівок CdTe та CdS/CdTe, отримані на скляних підкладках різної товщини, вимірювали в діапазоні довжин хвиль від 180 до 3300 нм і показані на рис.1-2. Можна помітити, що плівки дуже прозорі у ближній інфрачервоній області. Край поглинання становить близько 800 нм для всіх зразків, що цілком

відповідає ширині забороненої зони тонких плівок CdTe [28]. Крім того, спостережувані інтерференційні картини у спектрах оптичного пропускання є показником однорідності товщини осаджених плівок [29].

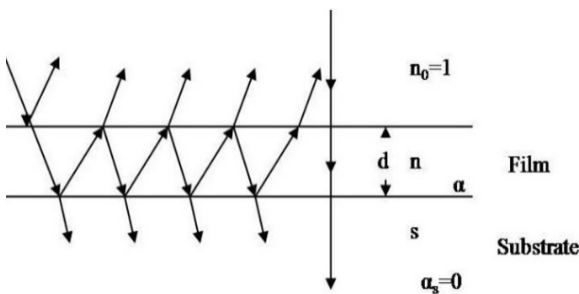
На рис. 1-2 можна побачити, що для вирощених плівок CdTe значення трансмісії досягають до 90 %, що також свідчить про високу прозорість плівок. Для товстої плівки CdTe No21 (Рис. 1) спостерігається



**Рис. 1.** Оптичний спектр пропускання тонких плівок CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (зразок 21).



**Рис. 2.** Оптичний спектр пропускання тонких плівок CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (зразок 24).



**Рис. 3.** Схематичне зображення тонкої плівки на підкладці. Стрілки вказують на передачу та відображення на різних поверхнях поділу.

більш плавне зростання трансмісії з довжиною хвилі в порівнянні зі зразком CdTe No24 (Рис. 2). Тут варто зазначити, що кількість "максимумів перешкод" також залежить від товщини плівки. Це можна пояснити тим, що існує різниця між показниками заломлення плівки та підкладки, а також через інтерференцію декількох світлових відбивань (Рис. 3) [30].

Значення трансмісії для гетеропереходу CdS/CdTe трохи нижче, ніж для чистих плівок CdTe, що може свідчити про більше відбивання або розсіювання в товщині плівки.

Одним з найпопулярніших методів, який використовує ці інтерференційні смуги для визначення оптичних властивостей матеріалу, є метод Swanepoel [31].

Тонка плівка на прозорій підкладці виглядає так, як на Рис.3. На цьому малюнку  $n$ ,  $\alpha$ ,  $d$  та  $T$  позначають показник заломлення, коефіцієнт поглинання, товщина та трансмісія плівки відповідно.

Прозора підкладка товщиною на кілька порядків більша з показником заломлення та коефіцієнтом поглинання  $\alpha_s = 0$  і пропусканням  $T_s$ . Показник заломлення для повітря  $n_0 = 1$ . Якщо товщина  $d$  є рівномірною, то інтерференційні ефекти утворюють спектр. Інтерференційні смуги можуть бути використані для обчислення оптичних констант плівки, таких як показник заломлення, товщина плівки, коефіцієнт поглинання та оптична провідність.

Трансмісія  $T$  для нормального падіння, обумовлена інтерференцією хвилі, переданої з трьох інтерфейсів, може бути розрахована як [32]:

$$T = T(n, x) = \frac{Ax}{B - Cx \cos(\varphi) + Dx^2} \quad (1)$$

де

$$A = 16n^2s \quad (2)$$

$$B = (n + 1)^2(n + s^2) \quad (3)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (4)$$

$$D = (n - 1)^2(n - s^2) \quad (5)$$

$$\varphi = \frac{4\pi n d}{\lambda} \quad (6)$$

$$x = e^{-\alpha d} \quad (7)$$

Максимуми та мінімуми інтерференційних смуг визначаються з наступних рівнянь:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (8)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (9)$$

Індекс заломлення підкладки визначається з наступного виразу ( $T_s = \max$ ):

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{1/2} \quad (10)$$

З вище вказаних рівнянь визначається показник заломлення:

$$n = (N + (N^2 - s^2)^{1/2})^{1/2} \quad (11)$$

де

$$N = \frac{2s(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (12)$$

Таблиця II

Оптичні властивості обчислені методом Swanepoel для гетероструктури CdS /CdTe (№ 21)

$\lambda$ , nm	$T_M$	$T_m$	n	$d_1$ , nm	m	$\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{opt}}$ , $10^{11}$
2000	0,7562	0,5164	2,237				
1790	0,6739	0,4688	2,275				
1672	0,6184	0,4275	2,353	1729,00	3	2700,72	15,0
1543	0,5754	0,3953	2,425	1663,77	4	3069,41	17,5
1443	0,5359	0,3553	2,578	1318,88	4,5	4879,36	29,6
1339	0,4787	0,3286	2,583	1397,76	5	4053,22	24,6
1271	0,4252	0,2922	2,690	1514,54	5,5	5032,84	31,9
1188	0,3661	0,2666	2,644	1687,91	6	4306,65	26,8
1134	0,321	0,2386	2,695	1923,22	6,5	4872,13	30,9
1069	0,2902	0,224	2,643	2025,55	7,5	4553,93	28,3
1027	0,2572	0,2065	2,584		8		
976	0,2436	0,2003	2,520		8,5		
			<i>(d)</i> 1657,58 exp 1689 nm				

Таблиця III

Оптичні властивості обчислені методом Swanepoel для тонкої плівки CdTe (№ 21)

$\lambda$ , nm	$T_M$	$T_m$	n	$d_1$ , nm	m	$\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{opt}}$ , $10^{11}$
1	2	3	4	5	6	7	8
2498	0,9441	0,5529	2,382				
2181	0,9362	0,5474	2,391				
1935	0,914	0,5506	2,353	1403,159	3	64,44	2,85
1752	0,8929	0,5377	2,372	1442,819	4	511,03	2,53
1596	0,8624	0,5302	2,358	1414,053	4,5	455,21	6,75
1474	0,8305	0,5024	2,420	1437,777	5	1185,00	5,06
1363	0,7756	0,4869	2,397	1316,820	5,5	896,46	11,6
1277	0,726	0,4498	2,479	1467,810	6	1981,87	9,55
1192	0,66	0,4287	2,451	1481,673	6,5	1656,57	106
1129	0,5966	0,3158	3,043		7,5	1480,10	5,8
1	2	3	4	5	6	7	8
1064	0,541	0,3742	2,457	1473,072	8	1005,82	15
1016	0,4881	0,3383	2,539	1547,714	8,5	2523,31	18
965	0,4509	0,3252	2,490	1444,584	9,5	3076,79	22,6
928	0,4095	0,2977	2,548	1422,981	10,5	3766,45	19,7
889	0,3759	0,2835	2,500	1403,159	11,5	3346,23	
			<i>(d)</i> 1441,13 exp 1485 nm				

Таблиця IV

Оптичні властивості обчислені методом Swanepoel для гетероструктури CdS/CdTe (№ 24)

$\lambda$ , nm	$T_M$	$T_m$	n	$d_1$ , nm	m	$\alpha$ , $cm^{-1}$	$\sigma_{opt}$ , $10^{11}$
1804	0,3662	0,2589	2,745				
1611	0,3907	0,2698	2,758				
1434	0,4132	0,2783	2,781	1196,811	3,5	5683,348	37,2
1304	0,4402	0,2983	2,699	1396,410	4	3771,711	24
1188	0,4758	0,3073	2,763	1293,906	4,5	4733,311	30,8
1102	0,5022	0,3264	2,692	1341,083	5	3214,134	20,4
1023	0,5409	0,3457	2,666	1781,445	6	2375,072	14,9
961	0,6244	0,3783	2,665	1516,782	6,5	2219,331	13,9
			<i>(d) 1421,071 exp 1490 nm</i>				

Таблиця V

Оптичні властивості обчислені методом Swanepoel для тонкої плівки CdTe (№ 24)

$\lambda$ , nm	$T_M$	$T_m$	n	$d_1$ , nm	m	$\alpha$ , $cm^{-1}$	$\sigma_{opt}$ , $10^{11}$
2477	0,885	0,5265	2,402				
2066	0,8812	0,5172	2,432				
1782	0,8764	0,5191	2,419	1290,680	2,5	571,4192	3,25
1566	0,8664	0,5077	2,449	1293,241	3	1040,131	5,99
1397	0,8549	0,5069	2,436	1292,578	3,5	724,5566	4,15
1268	0,8444	0,4914	2,484	1265,469	4	1369,256	8
1159	0,826	0,4907	2,461	1319,135	4,5	808,1503	4,68
1073	0,8111	0,4724	2,516	1294,507	5,5	1637,885	9,7
998	0,7767	0,4691	2,478	1391,304	6	972,2801	5,67
939	0,7573	0,4466	2,550	1350,514	7	2085,314	12,5E
888	0,6826	0,4379	2,452	1792,857	8	947,8748	5,47
850	0,6309	0,4286	2,380		9		
			<i>(d) 1365,59 exp 1215 nm</i>				

Використовуючи рівняння (11) та (12) та з урахуванням  $s = 0,92$ , можна отримати показник заломлення зразків CdTe та CdS/CdTe. Розрахункові значення показника заломлення (n) представлені в таблицях II-V для тонких плівок CdTe та гетероструктури CdS / CdTe. Показник заломлення - це діапазон частот, в яких плівки слабо поглинають. На Рис.4-5 показано зміну показника заломлення плівок CdTe, а середнє значення - приблизно 2,48 для зразка №21 і 2,45 для зразка №24. Ці значення цілком відповідають літературним, які мають відношення до тонких плівок CdTe до 2,5 [33]. Для гетероструктури CdS/CdTe ці значення приблизно 2,52 для зразка №21 і 2,72 для №24. Ці дані відповідають літературним [34].

Товщина плівки розраховується з рівняння:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (13)$$

за умови, що  $n_1$  та  $n_2$  є показниками заломлення хвиль  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$ , розраховані для двох сусідніх максимумів або мінімумів. Для зразків CdS/CdTe No21 та CdTe No21 товщини плівок представлені у таблиці II та таблиці III, відповідно, як  $d_1$ . Порівнюючи експериментальні та розрахункові значення товщини, можна відзначити, що невелика різниця в значенні пов'язана з похибкою експериментальних досліджень.

Порядок інтерференції m на максимумах спектрів пропускання для довжини хвилі  $\lambda_1$  становить:

$$m = \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \quad (14)$$

де  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$  - довжини хвилі двох сусідніх максимумів пропускання ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ).

Для області, де відбувається сильне поглинання світла, показник заломлення визначається наступним чином:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(n-1)^2(n-s^2)}{E_m - (E_m^2 - (n^2-1)^2(n^2-s^2))^2} \quad (15)$$

де

$$E_m = \left( \frac{8n^2s}{r_m} \right) - (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (16)$$

Для гетеропереходу CdS / CdTe відбувається значне збільшення коефіцієнта поглинання світла в кілька разів, перш за все, в короткохвильовій області спектра (Рис.6-7). Це пов'язано з тим, що тонкий шар CdS, завдяки великій забороненій зоні (2,42 еВ),

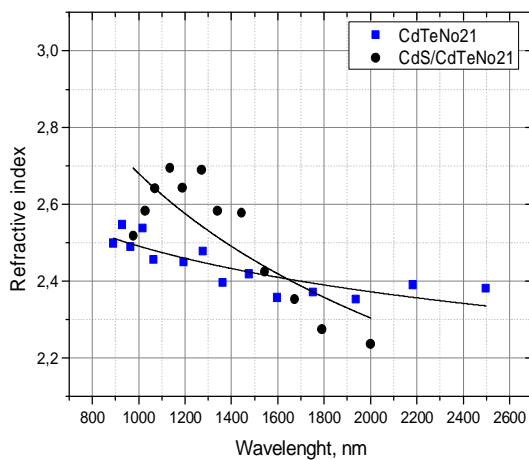


Рис. 4. Залежність показника заломлення від довжини хвилі тонкої плівки CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (№ 21).

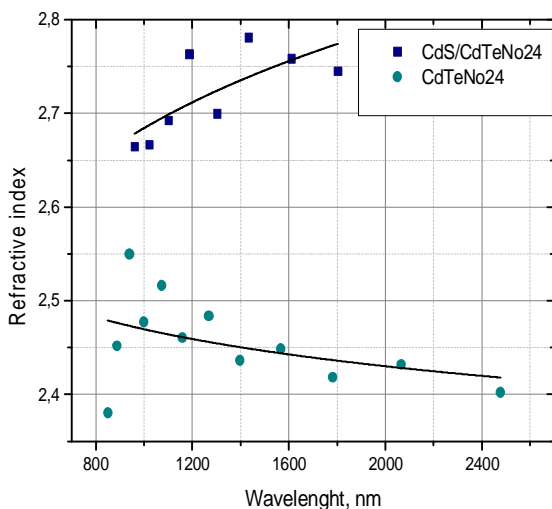


Рис. 5. Залежність показника заломлення від довжини хвилі тонкої плівки CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (№ 24).

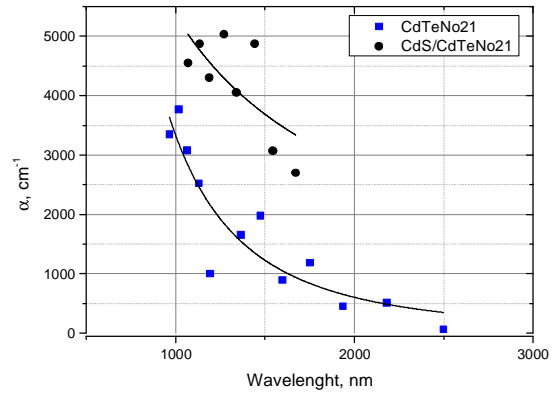


Рис. 6. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для тонкої плівки CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (№ 21).

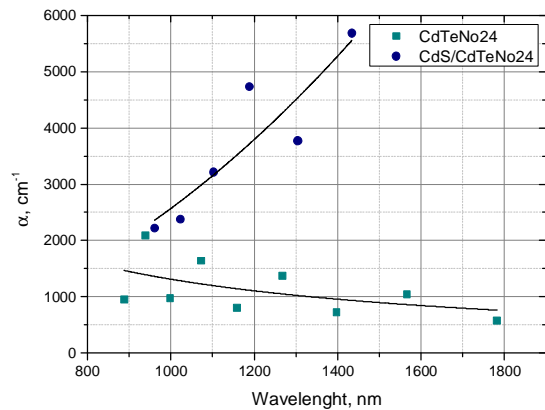


Рис. 7. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для тонкої плівки CdTe та гетероструктури CdS/CdTe (№ 24).

відіграє роль «вікна поглинання» для поглинання світла.

Фотони, поглинені в шарі «вікон», не сприяють фотоструму, оскільки дуже ймовірно, що відбувається рекомбінація, що приводить до розсіювання світла. Тому поглинання в шарі CdS є джерелом значних втрат.

Для зразків 21 та 24 значна різниця коефіцієнтів поглинання спостерігається для відповідних довжин хвиль. Можна відзначити, що коефіцієнт поглинання для тонких плівок CdTe набуває більших значень, ніж для гетеропереходу CdS / CdTe на відповідних довжинах хвиль для обох зразків.

## Висновки

1. Гетероструктури CdS/CdTe на скляних підкладках осаджено методом відкритого випаровування у вакуумі за різних технологічних факторів, зокрема різної товщини.

2. Проведено аналіз оптичних властивостей тонких плівок CdTe а також досліджено їх зміну



після додавання «абсорбційного вікна» CdS.

3. Встановлено, що тонких шар CdS істотно підвищує абсорбційні властивості плівки.

4. Теоретично обраховано товщину плівки і отримані результати збігаються із експериментальними дослідженнями профілометра.

5. Показано, що гетероструктури CdS/CdTe завдяки високій поглинальній здатності мають перспективу використання як фотоелектричні перетворювачі світла.

**Никируй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого  
**Яремійчук О.В.** - магістрантка кафедри фізики і хімії твердого тіла і Жешувського університету  
**Занухляк Ж.Р.** - аспірантка кафедри фізики та хімії твердого тіла  
**Яворський Р.** - аспірант кафедри фізики та хімії твердого тіла і Жешувського університету  
**Потера П.** – доктор фізичних наук лабораторії матеріалознавства для промисловості,  
**Малярська І.В.** - магістрантка кафедри фізики і хімії твердого тіла.  
**Федорик О.Я.** - студентка III курсу.

- [1]. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 41), Prog. Photovolt. Res. Appl. 21 (2013) 1.
- [2]. R. Swami, Solar cell, Int. J. Sci. Res. Publ. 2 (2012) 1.
- [3]. L. Kosyachenko, T. Toyama, Current–voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 120 (2014) 512.
- [4]. L. Zhi, F. Lianghuan, Z. Guanggen, L. Wei, Z. Jingquan, W. Lili, W. Wenwu, Influence of CuxS back contact on CdTe thin film solar cells, J. Semicond. 34 (2013) 014008.
- [5]. H. Kim, K. Cha, V.M. Fthenakis, P. Sinha, T. Hur, Sol. Energy 103, 78 (2014).
- [6]. L. Kranz, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 119, 278 (2013).
- [7]. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Progr. Photovolt.: Res. Appl. 21, 827 (2013).
- [8]. Britt and Ferekides, 1993; Ohyama et al., 1997
- [9]. Ullal et al., 2000.
- [10]. Green et al., 2017.
- [11]. <http://www.firstsolar.com/>, dost. z dn. 17/06/2013.
- [12]. S. Girish Kumar, K.S.R. Koteswara Rao, Energ. Environ. Sci. 7, 45 (2014).
- [13]. A.Romeo, M. Arnold, D.L. Batzner, H. Zogg, A.N. Tiwari, Proc. Conf. “ PV in Europe from PV Technology to Energy Solutions”. Rome, 377 (2002).
- [14]. V.Valdna , J. Hiie, Pros. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Munich, 1233 (2001).
- [15]. J. Perrenoud, S. Buecheler, A. N. Tiwari, „Flexible CdTe solar cells with high photovoltaic conversion efficiency”, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference PVSC, Philadelphia, PA, USA, 695-699, (2009).
- [16]. W. L. Rance, J. M. Burst, M. O. Reese, D. M. Meysing, C. A. Wolden, T. A. Gessert, S. Garner, X. Li, P. Cimo, C. Kosik-Williams, T. M. Barne, „Flexible CdTe superstrate solar cells on flexible glass”, IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference, Tampa, FL, USA, (2013).
- [17]. R.S. Yavorskyi, Z.R. Zapukhlyak, Ya.S. Yavorskyi, L.I. Nykyruy. Vapor Phase Condensation for Photovoltaic CdTe Films. Physics and Chemistry of Solid State V. 18, № 4 (2017) P. 410-416. DOI: 10.15330/pcss.18.4.416.
- [18]. J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, J. Phys. E: Sci. Instrum. 9, 1002 (1976).
- [19]. R. Swanepoel, J. Phys. E, Sci. Instrum. 16, 1214 (1983).
- [20]. R. Swanepoel, J. Phys. E, Sci. Instrum. 17, 896 (1984)
- [21]. F. Alvarez, N. Lalla, A. Lamagana, „Thin film CdS/CdTe solar cells prepared by electrodeposition using low cost material”, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 459-462, (1997).
- [22]. L.A. Kosyachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko, Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure, Thin Solid Films 517 (2009) 2386.
- [23]. H.A. Mohamed, Influence of the optical and recombination losses on the efficiency of CdS/CdTe solar cell at ultrathin absorber layer, Can. J. Phys. 92 (2014) 1350.
- [24]. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, V.V. Motushchuk, Recombination losses in thin-film CdS/CdTe photovoltaic devices, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 2201.
- [25]. V.V. Brus, On quantum efficiency of nonideal solar cells, Sol. Energy 86 (2012) 786.
- [26]. H.A. Mohamed, Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses, J. Appl. Phys. 113 (2013) 093105.
- [27]. G.Wisz, I.Virt, P.Sagan, P.Potera, R.Yavorskyi. Structural, optical and electrical properties of Zinc Oxide layers produced by pulsed laser deposition method // Nanoscale Research Letters. – 2017. - 12: 253. DOI: 10.1186/s11671-017-2033-9
- [28]. Punitha K. et al 2014.
- [29]. Yavorskyi, R., Nykyruy, L., Wisz, G. et al. Appl Nanosci (2018). <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0872-z>.
- [30]. Moshfegh A et al 2005; Punitha K et al 2014.
- [31]. Swanepoel R 1983; Shaaban E 2012.

- [32]. Swanepoel R: Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. J. Phys. E 1983, 16: 1214–1224. 10.1088/0022-3735/16/12/023.
- [33]. R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, D. Lane, Optical design and fabrication of fully sputtered CdTe/CdS solar cells, J. Phys: Conf. Ser. 286, 012038, (2011).
- [34]. Lisco, F., Kaminski, P. M., Abbas, A., Bowers, J. W., Claudio, G., Losurdo, M., & Walls, J. M. (2015). High rate deposition of thin film cadmium sulphide by pulsed direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 574, 43-51.

L.I. Nykyruy<sup>1</sup>, O.V. Yaremiichuk<sup>1,2</sup>, Z.R. Zapukhlyak<sup>1,2</sup>, R.S. Yavorskyi<sup>1,2</sup>, P. Potera<sup>2</sup>,  
I.V. Malyarska<sup>1</sup>, O.Ya. Fedoryk<sup>1</sup>

## Optical Properties of CdS/CdTe Heterojunction Prepared by Physical Vapor Deposition Technique

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, T. Shevchenko, 57, 76-018, Ukraine,  
e-mail: [roctyslaw@gmail.com](mailto:roctyslaw@gmail.com)

<sup>2</sup>Rzeszow University, Rejtana 16C, 35-959 Rzeszow, Poland

The paper presents the study of the optical properties of a thin layer of Cadmium Sulphide deposited on Cadmium Telluride films. CdTe thin films were obtained by vapor phase condensation method using different technological factors, in particular, different thickness (different time of deposition  $\tau$ ) on glass substrates. After deposition the optical properties were analysed by Swanepoel method, using transmission spectra. The upper thin layer of CdS was deposited by thermal evaporation method on CdTe thin films. The change in optical properties of CdS/CdTe heterojunction in comparison with CdTe thin films was investigated. Using a Swanepoel method were calculated the main optical constants, such as refractive index, absorption coefficient and optical conductivity. By this method the thickness of the thin film was determined and compared with the experimental values obtained by the profilometer.

**Keywords:** thin films heterojunction, thermal evaporation method, optical properties.



Я.С. Буджак

## Множина важливих кінетичних властивостей кристалів та їх загальні статистичні розрахунки

Національний університет „Львівська політехніка”, в. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013,  
e-mail: jabudjak@ukr.net

В нерівноважній термодинаміці відомі узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. Вони описують відгук провідного середовища на дію дрейфових полів в ньому та магнітного поля. В ці рівняння входять феноменологічні тензори та коефіцієнти, які визначають всю множину важливих кінетичних властивостей провідних кристалів. Отже, для виявлення природи властивостей кристала необхідно виявити природу множини кінетичних тензорів і коефіцієнтів, які входять в узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. В даній роботі вся множина цих важливих величин для ізотропних кристалів методами статистичної фізики розраховуються при загальних умовах спостереження, а також показано вплив просторового квантування на кінетичні властивості в 2D та 1D кристалах.

**Ключові слова:** потенціал Гіббса, ентропія, електропровідність, теплопровідність, алгоритм, тензор.

Стаття поступила до редакції 02.04.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

### I. Кінетичні властивості кристалів

У нерівноважній термодинаміці показано, що коли в провідному кристалі створити електричне поле з напруженістю  $\mathbf{E}$ , або градієнт температури  $\nabla_{\mathbf{r}} T$  (ці збурення в кристалі можуть існувати і одночасно), і помістити цей кристал в магнітне поле з вектором індукції  $\mathbf{B}$ , то в кристалі за наявності таких полів виникають процеси перенесення електрики і теплоти. Вони описуються першим та другим законами нерівноважної термодинаміки

$$\frac{dU_e}{dt} = -\text{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \mathbf{E},$$

I– (перший закон нерівноважної термодинаміки)

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left( \mathbf{j} \mathbf{E} - \frac{\mathbf{q} \nabla_{\mathbf{r}} T}{T} \right),$$

II–( другий закон нерівноважної термодинаміки)

У цих рівняннях  $\mathbf{j}, \mathbf{q}$  – це вектори густини електричного струму та теплового потоку, а  $U_e, S_e$  – це, відповідно, внутрішня енергія та ентропія системи.

В статистичній фізиці показано, що при зростанні ентропії в термодинамічній системі мають місце

явища переносу теплоти і електрики (явища електропровідності та теплопровідності), і, навпаки, якщо в системі мають місце явища переносу теплоти і електрики то її ентропія зростає.

У нерівноважній термодинаміці показано, що явища електропровідності та теплопровідності кристала відповідно описуються такими узагальненими рівняннями електропровідності і теплопровідності:

$$\mathbf{j} = (s_{ik}(\mathbf{B})) \mathbf{E} - (b_{ik}(\mathbf{B})) \nabla_{\mathbf{r}} T \quad (1)$$

$$\mathbf{q} = (g_{ik}(\mathbf{B})) \mathbf{E} - (h_{ik}(\mathbf{B})) \nabla_{\mathbf{r}} T \quad (2)$$

Рівняння (1) та (2) – це загальновідомі в нерівноважній термодинаміці узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. Вони описують відгук провідного середовища на дію електричного поля, градієнта температури та магнітного поля. Феноменологічні постійні, які входять в ці рівняння  $(s_{ik}(\mathbf{B}))$ ,  $(b_{ik}(\mathbf{B}))$ ,  $(g_{ik}(\mathbf{B}))$ ,  $(h_{ik}(\mathbf{B}))$  – це тензори кінетичних коефіцієнтів, які певним способом характеризують багато матеріальних властивостей провідного середовища (кристала). Вони володіють такими властивостями симетрії Онзагера:

$$(s_{ik}(\mathbf{B})) = (s_{ki}(-\mathbf{B})); (b_{ik}(\mathbf{B})) = (b_{ki}(-\mathbf{B}));$$

$$\left( g_{ik}(\dot{B}) \right) = T \left( b_{ki}(-\dot{B}) \right) \quad (3)$$

Рівняння (1) та (2) шляхом лінійного

перетворення, враховуючи властивості симетрії Онзагера (3). можна привести до такого вигляду:

$$\dot{E} = \left( r_{ik}(\dot{B}) \right) \dot{j} + R(\dot{B}) \left[ \dot{B} \times \dot{j} \right] + \left( a_{ik}(\dot{B}) \right) \nabla_r T + N(\dot{B}) \left[ \dot{B} \times \nabla_r T \right] \quad (4)$$

$$\dot{q} = \left( p_{ik}(\dot{B}) \right) \dot{j} + P(\dot{B}) \left[ \dot{B} \times \dot{j} \right] - \left( c_{ik}(\dot{B}) \right) \nabla_r T + S(\dot{B}) \left[ \dot{B} \times \nabla_r T \right] \quad (5)$$

В цих рівняннях квадратними дужками позначені векторні добутки відповідних векторів.

Фізичний зміст феноменологічних тензорів та коефіцієнтів рівнянь (4)–(5) легко можна з'ясувати за допомогою різних феноменологічних законів нерівноважної термодинаміки, які описують всю сукупність гальваномагнітних і термомагнітних явищ в напівпровідникових кристалах.

Такий аналіз показує, що в цих рівняннях  $(r_{ik}), (a_{ik}), (p_{ik}), (c_{ik})$  – це, відповідно, матеріальні тензори питомого опору, ефекта Зеебека, ефекта Пельтье та питомої теплопровідності кристала;  $R, N, P, S$  – це, відповідно, коефіцієнти ефектів Холла, Нернста–Етінгсгаузена, Нернста та Рігі–Ледюка.

Всі тензори і коефіцієнти, у відповідності з принципом симетрії Онзагера для кінетичних коефіцієнтів, можуть бути лише парними функціями вектора магнітної індукції.

Ці формули зв'язку дають можливість зіставляти результати експериментальних вимірювань з висновками макроскопічної теорії нерівноважної термодинаміки. Вони показують, що при наявності магнітного поля в кристалі, відносно прості явища електропровідності і теплопровідності ускладнюються.

В цьому випадку появляются додаткові, так звані, гальваномагнітні і термомагнітні ефекти. Перші зумовлені дією магнітного поля на омичну частину електричного струму, другі – на теплову частину. У відповідності з узагальненим рівнянням **опровідності** (1), бо електричний струм складається із омичної частини, пропорційної напруженості електричного поля  $\dot{E}$ , і теплової, пропорційної градієнту температури  $\nabla_r T$ .

Всі тензори і коефіцієнти, які входять в ці рівняння, мають прагматичні значення для сучасної твердотілої електроніки, бо вони характеризують різні властивості кристалів, які використовуються у виробництві приладів і систем твердотілої електроніки.

## II. Статистичні розрахунки кінетичних властивостей кристалів

Як показано в роботах [1, 2] всі кінетичні властивості кристала статистичними методами розраховуються за допомогою великого канонічного потенціалу Гіббса

$$\Omega = -2kT \sum_p \ln \left\{ 1 + \exp \left( \frac{m + \Delta m \frac{\mathbf{r}}{p} - e \frac{\mathbf{r}}{p}}{kT} \right) \right\}, \quad (6)$$

Цей потенціал детально описаний в цитованих роботах, в яких приведені розрахунки за допомогою цього потенціалу всієї множини важливих кінетичних властивостей ізотопних напівпровідникових 3D, 2D та 1D кристалів.

В сучасній літературі кристали з макроскопічними розмірами позначають знаками 3D, тонкопластинкові кристали мікроскопічної товщини  $d$  позначають знаками 2D, а ниткоподібні кристали товщини  $d$  позначають знаками 1D.

Приведені розрахунки показують, що кінетичні властивості 3D кристалів в слабкому магнітному полі, або за його відсутності описуються такими алгоритмічними формулами:

$$r(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{1}{en} \frac{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}, \quad (7)$$

$$R(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{1}{zen} \frac{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T) J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)^2}, \quad (8)$$

$$a(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left( \frac{k}{ze} \right) \left[ \frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \mathbf{m}^\bullet \right], \quad (9)$$

$$N(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left( \frac{k}{e} \right) J_H(\mathbf{m}^\bullet, T) \left[ \frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \frac{J(1,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)} \right], \quad (10)$$

$$p(\mathbf{m}^\bullet, T) = T a(\mathbf{m}^\bullet, T), \quad (11)$$

$$P(\mathbf{m}^\bullet, T) = T N(\mathbf{m}^\bullet, T), \quad (12)$$

$$\alpha(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left( \frac{k}{e} \right)^2 \frac{T}{r(\mathbf{m}^\bullet, T)} \left[ \frac{J(2,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \left( \frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} \right)^2 \right], \quad (13)$$

$$U_H(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)};$$

$$U_D(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)}, \quad (14)$$

$$n(\mathbf{m}^\bullet, T) = J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T), \quad (15)$$

Ці формули показують, що анізотропія набута кристалом під дією магнітного поля зникає, якщо вектор магнітної індукції  $\dot{B}$  цього поля відповідає умові слабкого магнітного поля  $\left( (u(e, T) B_3)^2 \ll 1 \right)$ , або за його відсутності.

В цих формулах  $J(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T)$  – головний

розрахунковий функціонал. Для довільного ізотропного закону дисперсії носіїв струму:

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\dot{m}} = \frac{p^2}{2m\dot{m}} = E(e), \quad (16)$$

цей функціонал має таке значення:

$$J(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty \left( \frac{e}{kT} \right)^i u(e, T)^j G(e) \left( -\frac{df_0}{de} \right) de = \int_0^\infty x^i u(xkT, T)^j G(xkT) \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx =$$

$$= U(r, T)^j N_C(T) \int_0^\infty x^i u(x)^j G(x) \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx = U(r, T)^j N_C(T) I(i, j, m^\bullet, T) \quad (17)$$

$$J(0, 0, m^\bullet, T) = \int_0^\infty G(e) \left( -\frac{df_0}{de} \right) de = \int_0^\infty g(e) f_0 de = n(m^\bullet, T), \quad G(e) = \int_0^e g(e) de, \quad (17, a)$$

Для ізотропного закону дисперсії (16), який відповідає умовам симетрії кристалічної ґратки, функція  $E(e)$  – це однорідна квантово-механічна функція енергії першого порядку. Для ізотропного параболічного закону дисперсії, або закону дисперсії Кейна, вона відповідно має такі значення:

$$E(e) = e, \quad E(e) = e + \frac{e^2}{E_G}$$

Крім того, в цій формулі  $m$  – маса вільного електрона,  $m^\bullet$  – відносна ефективна маса носія струму в кристалі,  $E_G$  – ширина забороненої зони енергії носіїв струму в кристалі. Для даного закону дисперсії головний розрахунковий функціонал  $J(i, j, m^\bullet, T)$  описується формулою (17), в якій використані такі позначення: безрозмірний функціонал

$$I(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i \frac{(E(x))^{(rj-j/2+3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx, \quad (18)$$

В цьому функціоналі функцію  $u(xkT, T) = U(r, T) \frac{E(x)^{(r-1/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^2}$  називають функцією

розсіювання. Вона описує вплив механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки на кінетичні властивості кристалів, а показник розсіювання  $r$  залежить від природи кристала та природи дефектів;  $U(r, T)$  – розмірна функція температури з розмірністю рухливості, вона описується такою формулою:

$$U(r, T) = \left[ \frac{1}{T} (U_A d(0, r) + U_O d(1, r)) + U_I d(2, r) \right] (m^\bullet)^{(r-5/2)} T^{(r-1/2)}, \quad (19)$$

де  $U_A, U_O, U_I$  – розмірні константи кристала, які залежать від природи кристала та від природи механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки, а  $d(m, n)$  – це відома функція Кронеккера, вона має такі значення:  $d(m, n) = 1$ , якщо  $m = n$ ,  $d(m, n) = 0$ , якщо  $m \neq n$ ;

$$N_C(T) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left( \frac{2pmm^\bullet kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (20)$$

Алгоритмічні формули (7)-(15) з функціоналом (17) повністю виясняють природу всієї множини актуальних кінетичних властивостей кристалів. В зв'язку з цим вони мають практичні застосування в

дослідницьких лабораторіях твердотілої електроніки, в яких синтезують різні напівпровідникові кристали та експериментально досліджують їх кінетичні властивості.

У зв'язку з цим розглянемо простий випадок, коли закон дисперсії носіїв струму в ізотропному

кристалі параболічний  $e = \frac{p^2}{2m\dot{m}}$ , а безрозмірний

функціонал  $I(l, j, m^\bullet, T)$  – за формулою (18) для параболічного закону дисперсії описується такою загальною формулою:

$$I(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty x^{[i+(r-1/2)j+3/2]} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx = F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet), \quad (21)$$

В цій формулі функція  $F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet)$  з нижнім індексом  $[i+(r-1/2)j+3/2]$  – це, добре вивчений в кінетичній теорії кристалів, інтеграл Фермі.

Формула (21) дає можливість за допомогою інтегралів Фермі розрахувати всю множину кінетичних властивостей (7)–(15) для кристалів з довільним рівнем виродження їх носіїв струму.

Для невироджених носіїв зарядів ( $m^\bullet < -4$ ) інтеграл Фермі має таке значення:

$$F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet) = \Gamma\left(i + \left(r - \frac{1}{2}\right)j + \frac{5}{2}\right) \cdot e^{m^\bullet},$$

де  $\Gamma\left(i + \left(r - \frac{1}{2}\right)j + \frac{5}{2}\right)$  – гамма функція Ейлера.

Отже, в цьому випадку маємо:

$$I(l, j, m^\bullet, T) = \Gamma\left(i + \left(r - \frac{1}{2}\right)j + \frac{5}{2}\right) \cdot e^{m^\bullet}, \quad (22)$$

У випадку сильного виродження ( $m^\bullet > +4$ ) інтеграл Фермі (21) добре апроксимується такою формулою:

$$F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet) \cong (m^\bullet)^{[i+(r-1/2)j+3/2]}, \quad (23)$$

тому безрозмірний функціонал (38) дорівнює:

$$I(l, j, m) \cong m^{[i+(r-1/2)j+3/2]}, \quad (24)$$

Формули (22) та (24) дають можливість розрахувати кінетичні властивості кристала (7) - (15) з невиродженими, або сильно виродженими носіями струму з параболічним законом дисперсії. Згідно з цими розрахунковими алгоритмами маємо такі результати розрахунків:

а) для кристалів з невиродженими носіями зарядів

$$s(m^\bullet, T) = en(m^\bullet, T)U_D(T), \quad (25)$$

$$R(m^\bullet, T) = \frac{1}{zen(m^\bullet, T)} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\Gamma\left(2r + \frac{3}{2}\right)}{(\Gamma(r+2))^2}, \quad (26)$$

$$a(m^\bullet, T) = \frac{k}{ze} \left[ (r+2) - m^\bullet \right], \quad (27)$$

$$N(m^\bullet, T) = \frac{k}{e} U_H(T) \left( \frac{1}{2} - r \right), \quad (28)$$

$$p(m^\bullet, T) = Ta(m^\bullet, T), \quad P(m^\bullet, T) = TN(m^\bullet, T), \quad (29)$$

$$c(m^\bullet, T) = \left( \frac{k}{e} \right)^2 s(m^\bullet, T)T(r+2), \quad (30)$$

$$U_D(T) = U_0^{(r)}(T) \frac{\Gamma(r+2)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)},$$

$$U_H(T) = U_D(T) \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\Gamma\left(2r + \frac{3}{2}\right)}{(\Gamma(r+2))^2}, \quad (31)$$

$$U_H(T) = U(r, T) \frac{\Gamma\left(2r + \frac{3}{2}\right)}{(\Gamma(r+2))}, \quad (31, a)$$

$$n(m^\bullet, T) = 2 \left( \frac{2pm^\bullet kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{m^\bullet}, \quad (32)$$

б) для кристалів з сильно виродженими носіями зарядів

$$s(m^\bullet, T) = en(m)U_D(m, T) \quad (33)$$

$$R(m, T) = \frac{1}{zen(m)}, \quad (34)$$

$$a(m, T) = \frac{p^2}{3} \left( \frac{k}{ze} \right) \left( \frac{kT}{m} \right) (r+1), \quad (35)$$

$$N(m, T) = \frac{p^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right) U_H(T) \left( \frac{kT}{m} \right) \left( \frac{1}{2} - r \right), \quad (36)$$

$$p(m, T) = Ta(m, T), \quad P(m, T) = TN(m, T), \quad (37)$$

$$c(m, T) = \frac{p^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 s(m, T)T, \quad (38)$$

$$U_H(m, T) = \left[ \frac{1}{T} (U_A d(0, r) + U_O d(1, r)) + U_I d(2, r) \right] (m^\bullet)^{(r-5/2)} m^{(r-1/2)}, \quad (39)$$

$$U_H(m, T) = U_D(m, T), \quad (39, a)$$

$$n(m, T) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left( \frac{2pm^\bullet m}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (40)$$

У випадку сильного виродження носіїв струму їх рухливості дрейфу  $U_D$  і рухливості Холла  $U_H$

співпадають між собою, а температурна функція  $U(r, T)$ , для розсіювання носіїв струму на теплових кристалічній гратки може характеризуватися показниками розсіювання  $r = 0$ , або  $r = 1$  має таке значення  $U(r, T) \sim \frac{1}{T}$ . Це складний процес

розсіювання.

Для розсіювання вироджених носіїв струму на іонізованих домішках кристалічної ґратки, яке характеризується показником розсіювання  $r = 2$ , їх рухливості  $U_D(m, T)$  та  $U_H(m, T)$  співпадають між собою, тобто маємо

$$U_D(m, T) = U_H(m, T) = U_I \cdot (m^{\bullet})^{-1/2} m^{3/2} \sim const.$$

Отже, рухливість носіїв струму в цьому випадку від температури не залежить.

В 2D та 1D кристалах спостерігається просторове квантування енергетичного спектру носіїв струму кристала. У зв'язку з цим в таких кристалах спостерігається кореляція їх кінетичних властивостей з товщиною  $d$ .

Дійсно, в цитованій літературі показано, що головні кінетичні функціонали  $J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{2D}$  та  $J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{1D}$ , які визначають кінетичні властивості 2D та 1D кристалів описуються такими алгоритмічними формулами:

$$J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{2D} = J(i, j, m^{\bullet}, T) \exp(-F(d)_{2D}), \quad (41)$$

$$J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{1D} = J(i, j, m^{\bullet}, T) \exp(-F(d)_{1D}), \quad (41)$$

В цих формулах кореляційні функції  $F(d)_{1D}$  та  $F(d)_{2D}$  мають такі значення:

$$F(d)_{1D} = \frac{3\sqrt{p}}{8} \cdot \frac{F_{[i+(r-1/2)j+1]}^{(m^{\bullet})}}{F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}^{(m^{\bullet})}} \cdot \left( \frac{I_D(T)}{d} \right) \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot \frac{F_{[i+(r-1/2)j+1/2]}^{(m^{\bullet})}}{F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}^{(m^{\bullet})}} \cdot \left( \frac{I_D(T)}{d} \right) \right), \quad (42)$$

$$F(d)_{1D} = \frac{3\sqrt{p}}{8} \cdot \frac{F_{[i+(r-1/2)j+1]}^{(m^{\bullet})}}{F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}^{(m^{\bullet})}} \cdot \left( \frac{I_D(T)}{d} \right), \quad (43)$$

а функція  $I_D(T) = \left( \frac{h^2}{2pm^{\bullet}kT} \right)^{1/2}$  – це довжина теплової хвилі Дебройля, функціонал  $J(i, j, m^{\bullet}, T)$  описується формулою (17).

Досить детальний метод аналізу

експериментальних даних за допомогою формул (7)-(15), деяких кінетичних властивостей 3D кристалів із законом дисперсії Кейна приведені в цитованій роботі [2].

**Буджак Я.С.** – професор, доктор фізико-математичних наук.

[1] Я.С. Буджак, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 7 (2017).

[2] Я. Буджак, В. Чабан, Енергетичні та кінетичні властивості напівпровідникових кристалів («ПростірМ», Львів, 2017).

Ja.S. Budjak

## A Set of Important Kinetic Properties of Crystals and their General Statistical Calculations

National University "Lviv Polytechnic", 12 Bandery st., Lviv, Ukraine, 79013, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

In non-equilibrium thermodynamics, the generalized equations of electric conductivity and heat conductivity are well known. They describe the response of the conductive medium to the effect of the drift fields in it and the magnetic field. These equations include phenomenological tensors and coefficients that determine the whole set of important kinetic properties of conducting crystals. Therefore, in order to find out the nature of crystal properties, it is necessary to clarify the nature of the set of kinetic tensors and the coefficients included in the general equilibrium of electrical conductivity and thermal conductivity. In this article, we will calculate the whole complex of these important quantities for isotropic crystals by statistical physics methods for general conditions of observation. And show the effect of spatial quantization on kinetic properties in 2D and 1D crystals.

**Keywords:** Gibbs potential, entropy, electrical conductivity, thermal conductivity, algorithm, tensor.

А.С. Кішкар, В.В. Курилюк

## Молекулярно-динамічне моделювання коефіцієнта теплопровідності кремній/германієвих нанониток

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13,  
e-mail: [kuryluk@univ.kiev.ua](mailto:kuryluk@univ.kiev.ua)

З використанням методу нерівноважної молекулярної динаміки розраховано коефіцієнт теплопровідності кремній/германієвих нанониток різної геометрії і компонентного складу. Показано, що при зростанні вмісту германію  $x$ , теплопровідність нанониток  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  зменшується, досягає мінімуму при  $x=0,4$  і поступово починає зростати. Виявлено, що в порожнистих Si нанонитках коефіцієнт теплопровідності монотонно зменшується при зростанні радіуса порожнини. Розраховано фононні спектри та проаналізовано механізми фононного розсіювання в досліджуваних нанонитках.

**Ключові слова:** коефіцієнт теплопровідності, нанонитка, кремній, германій, молекулярна динаміка.

Стаття постуила до редакції 11.06.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

### Вступ

В останні роки напівпровідникові кремнієві нанонитки привертають велику увагу дослідників завдяки своїм електричним і механічним властивостям, а також перспективам широкого використання при розробці сонячних елементів [1], польових транзисторів [2], літій-іонних батарей [3]. Крім того, передбачається, що Si нанонитки можуть використовуватися в якості ефективного термоелектричного матеріалу [4, 5], тим більше, що на даний час існують численні методи синтезу як нанониток із контрольованими розмірами, кристалографічною орієнтацією, поверхневими властивостями, так і їх однорідних масивів [6].

Ефективність термоелектричних матеріалів характеризується безрозмірним параметром  $ZT$ , що має назву термоелектричної добротності і визначається як [7]

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

де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $T$  – температура,  $k$  – коефіцієнт теплопровідності. Отже, як випливає з (1), зниження теплопровідності матеріалу при незмінній його електропровідності може зумовлювати підвищення ефективності термоелектричного перетворення. Згідно наявних експериментальних даних [4-8], у кремнієвих нанонитках досягається значення  $ZT \sim 1$ , що майже в 100 разів перевищує аналогічне значення для об'ємного кремнію. Саме тому Si нанонитки

вважають перспективним термоелектричним матеріалом, який можна використовувати для збільшення термоелектричної добротності інших структур шляхом зменшення їхньої теплопровідності.

Теплопровідність кремнієвих нанониток може варіюватись під впливом багатьох факторів, серед яких поперечні розміри і довжина, наявність дефектів, деформація, температура тощо. Для подальшого зменшення теплопровідності нанониток з метою оптимізації термоелектричної добротності на сьогодні запропоновано низку підходів, які включають уведення розсіюючих домішок, використання діркових структур та шорстких поверхонь [9-11]. Сучасний розвиток нанотехнологій дозволяє створювати нанонитки з контрольованою геометрією, тому було запропоновано різні шляхи створення нанониток для термоелектрики, зокрема, нанонитки з надграток [12], нанонитки типу «ядро-оболонка» [13], пористі нанонитки [14], вигнуті нанонитки [15]. Іншим можливим шляхом є використання нанониток з різним композитним складом [16]. В останньому випадку перспективним кандидатом для практичних застосувань є нанонитки  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , оскільки кремній і германій це елементи однієї групи періодичної таблиці, мають однакову кристалічну структуру та високу взаєморозчинність. Зазначимо, що експериментальні дослідження теплових властивостей нанониток є складною, а іноді й неможливою задачею. Тому як альтернативний і



надійний метод для вивчення процесів теплоперенесення в наноструктурах на сьогодні широко використовують метод молекулярної динаміки (МД).

Метою даної роботи є дослідження впливу вмісту германію та модифікації геометрії Si/Ge нанониток на величину їхньої теплопровідності при кімнатній температурі з використанням методу нерівноважної молекулярної динаміки.

## I. Методика досліджень

Для розрахунку коефіцієнта теплопровідності  $k$  у даній роботі використано метод нерівноважної молекулярної динаміки. Опис міжатомної взаємодії Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge виконано за допомогою потенціалу Терзофф. У якості досліджуваних модельних структур монокристалічну SiGe нанонитку з круглим перерізом та Si нанонитку з циліндричною порожниною вздовж її осі (рис. 1). Вісь  $z$  спрямовувалась по довжині нанонитки, а вздовж вказаної осі накладались періодичні граничні умови. Вихідна структура будувалась на основі Si нанонитки, в якій атоми кремнію розміщувались у вузлах кристалічної решітки об'ємного кремнію, діаметр нитки  $D_{NW}$  дорівнював 12, а її протяжність  $L$  - 100 параметрів решітки кремнію, що відповідає поперечному перерізу нанонитки  $33,3 \text{ nm}^2$  та довжині  $L = 54,3 \text{ nm}$ .  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  нанонитка створювалась із вихідної структури шляхом випадкового заміщення атомів кремнію атомами германію. Для побудови порожнистої нанонитки проводилось видалення атомів кремнію з центральної частини нанонитки до утворення циліндричної порожнини радіусом  $R_h$ .

Перед МД розрахунками коефіцієнта теплопровідності початкова структура кожної досліджуваної нанонитки термалізувалась і релаксувала при нульовому зовнішньому тиску і постійній температурі в умовах NPT-ансамблю

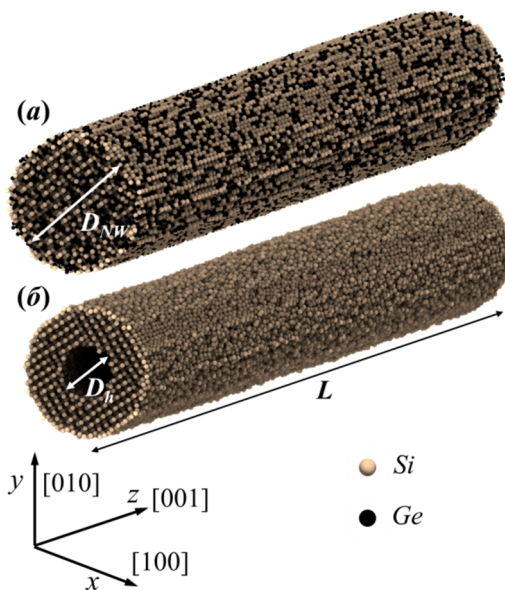


Рис. 1. Схематичне зображення суцільної  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  нанонитки (а) та порожнистої Si нанонитки (б).

(постійні кількість частинок  $N$ , тиск  $P$  і температура  $T$ ) для одержання рівноважної системи без внутрішніх напружень. Після цього кожна структура моделювалась у рамках нерівноважної молекулярної динаміки. У всіх розрахунках інтегрування рівнянь руху здійснювалось з кроком по часу 0,5 фс. Усі структури релаксували впродовж 250 пс, після чого впродовж 1,5 нс виконувалось накопичення інформації про тепловий потік у системі для розрахунку коефіцієнта теплопровідності  $k$ . На останньому етапі виконувалась безпосередній розрахунок величини  $k$  за рівняннями нерівноважної молекулярної динаміки. Технічні деталі розрахунку методом нерівноважної МД представлені, наприклад, у роботі [17].

## II. Результати та їх обговорення

На першому етапі вивчався вплив вмісту германію  $x$  на теплопровідність  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  нанониток. Результати розрахунків теплопровідності при 300 K показано на рис. 2, де представлено залежність величини  $k$  від атомної частки германію. Видно, що збільшення концентрації Ge зумовлює швидке зменшення коефіцієнта теплопровідності при  $x < 0,1$ . Подальше збільшення  $x$  виявляє тенденцію до зменшення теплопровідності і поблизу  $x = 0,4$  досягається мінімальне значення  $k_{\min} = 1,6 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ . Після проходження мінімуму, крива  $k(x)$  поступово зростає при подальшому збільшенні концентрації Ge. Одержана концентраційна залежність теплопровідності для нанонитки є досить схожою на експериментальну криву, що спостерігається для об'ємного  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Зміни коефіцієнта теплопровідності пов'язані зі зменшенням довжини вільного пробігу фононів унаслідок розсіювання на локальних неоднорідностях сполуки.

Іншим важливим аспектом даної роботи є вивчення впливу геометрії кремнієвих нанониток на величину їх теплопровідності. Для цього досліджувався коефіцієнт теплопровідності

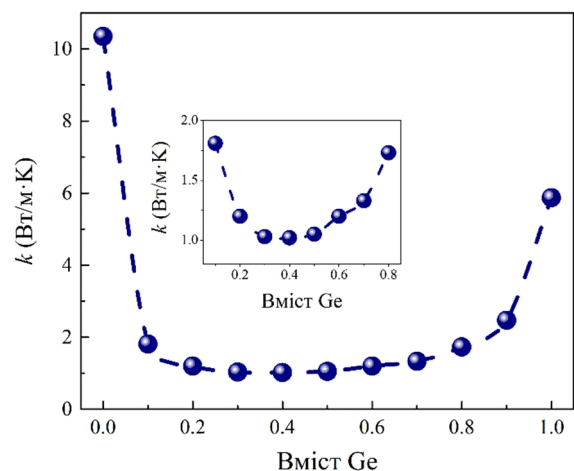
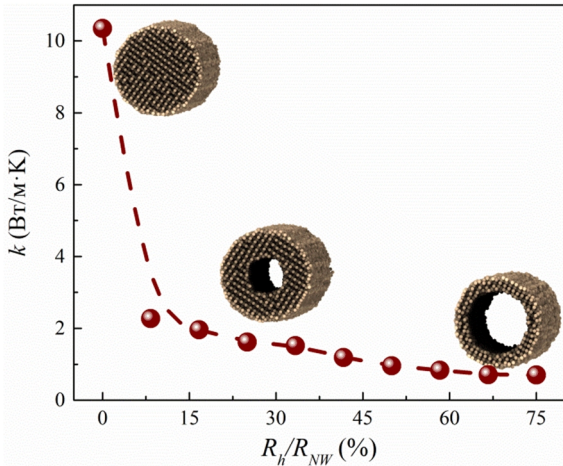
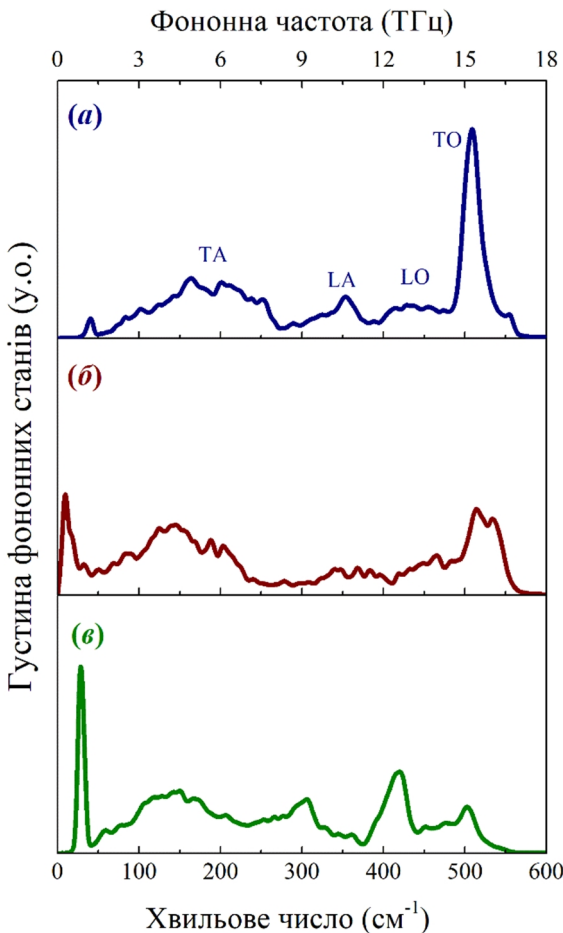


Рис. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності суцільної  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  нанонитки від вмісту германію  $x$ . На вставці – ділянка кривої  $k(x)$  для  $0,1 < x < 0,8$ .

порожнистих нанониток, які формувались шляхом видалення частини атомів кремнію з ідеальної нанонитки Si для утворення циліндричної порожнини. Як видно з результатів МД моделювання (рис. 3), коефіцієнт теплопровідності порожнистих нанониток монотонно зменшується зі збільшенням



**Рис. 3.** Залежність коефіцієнта теплопровідності порожнистої Si нанонитки від радіуса порожнини.



**Рис. 4.** Розраховані фононні спектри для нанониток: Si суцільної (а), Si порожнистої (б) та Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> суцільної (в). Смуги фононного спектру: TA і LA – поперечні і поздовжні акустичні, TO і LO – поперечні і поздовжні оптичні.

радіусу порожнини. Відносно невелика порожнина з радіусом  $R_h$ , що становить 10 % від радіусу нанонитки  $R_{NW}$ , зумовлює майже п'ятикратне зменшення коефіцієнта теплопровідності. Більше того, при  $R_h = 0,75R_{NW}$ , величина теплопровідності порожнистої нанонитки складає лише 10 % від теплопровідності суцільної кремнієвої нанонитки при кімнатній температурі.

Зміни теплопровідності нанониток, зумовлені варіацією компонентного складу чи геометрії аналізували за допомогою фононних спектрів вказаних наноструктур (рис. 4). Розрахунок фононних спектрів виконано методом Фур'є-перетворення автокореляційної функції швидкості [18]. Для суцільної кремнієвої нанонитки чітко проявляються смуги, пов'язані з оптичними та акустичними фононними модами (рис. 4, а), а загальний вигляд спектру є майже таким, як і в об'ємному кремнії. При утворенні порожнини (рис. 4, б), помітним є суттєве зменшення інтенсивності високочастотних смуг, що відповідають оптичним коливанням. Водночас, спектр порожнистої Si нанонитки містить низькочастотну інтенсивну смугу, що практично не проявляється в спектрі суцільної нанонитки. Подібні перебудови фононного спектру проявляються і для суцільної нанонитки з компонентним складом Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> (рис. 4, в). Часткове заміщення кремнію атомами германію також пригнічує фононні LO- та TO- смуги та призводить до появи низькочастотного піку, який, найімовірніше, відповідає TA-фононам.

Виявлені зміни коефіцієнта теплопровідності та фононних спектрів у досліджуваних нанонитках ми пов'язуємо з появою додаткових центрів розсіювання. У випадку порожнистої нанонитки таким центром розсіювання є внутрішня поверхня структури, тоді як для Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> – неоднорідності компонентного складу, зумовлені хаотичним розміщенням атомів германію у вузлах решітки кремнію. Оскільки радіус порожнини і середні відстані між атомами германію мають порядок величини 0,1 – 1 нм, то найінтенсивніше розсіюватимуться саме високочастотні фонони, які характеризуються малою довжиною вільного пробігу. Як наслідок – внесок високочастотних фононних мод у процеси теплоперенесення зменшується, що й приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності. Варто зазначити, що зростання інтенсивності низькочастотних фононних смуг в Si порожнистій та SiGe суцільній нанонитках з одночасним зменшенням їхньої теплопровідності вказує на те, що зазначені смуги мають локалізований характер. Подібні локалізовані фононні моди було раніше виявлено в Si/Ge нанонитках типу «ядро-оболонка» [19].

## Висновки

1. У представленій роботі виконано молекулярно-динамічне моделювання процесів теплоперенесення в SiGe нанонитках різного компонентного складу та геометрії.



2. Показано, що шляхом варіації вмісту германію в нанонитках та зміни діаметра циліндричної порожнини досягається майже десятикратне зменшення коефіцієнта теплопровідності.

3. Результати моделювання коефіцієнта теплопровідності проаналізовано на основі перебудови фононних спектрів досліджуваних нанониток.

4. Отримані в роботі результати можуть бути використані при проектуванні термоелектричних елементів на основі SiGe нанониток.

**Кішкар А.С.** - студент фізичного факультету;  
**Курілюк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук,  
доцент, доцент кафедри фізики металів.

- [1] P. Yu, J. Wu, S. Liu, J. Xiong, C. Jagadish, Z. M. Wang, Nano Today 11(6), 704 (2016).
- [2] B. Wang, T. Stelzner, R. Dirawi, O. Assad, N. Shehada, S. Christiansen, and H. Haick, ACS Appl. Mater. Interfaces 4(8), 4251 (2012).
- [3] M. Zamfir, H. Nguyen, E. Moya, Y. Lee, and D. Pribat, J. Mater. Chem. A 1, 9566 (2013).
- [4] A. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. Yu, W. Goddard, J. Heath, Nature 451, 168 (2008).
- [5] G. Schierning, Phys. Status Solidi A 211(6), 1 (2014).
- [6] G. Gadea, A. Morata, A. Tarancon, Semiconductors and Semimetals, 2018 (In press).
- [7] A. Majumdar, Science 303, 777 (2004).
- [8] A. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, W. Liang, E. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang, Nature 451, 163 (2008).
- [9] Y. Wang, B. Liab and G. Xie, RSC Adv. 3, 26074 (2013).
- [10] J. Lee; J. Lim; P. Yang, Nano Lett. 15, 3273 (2015).
- [11] J. Lim, K. Hippalgaonkar, S. Andrews, A. Majumdar, and P. Yang. Nano Lett. 12, 2475 (2012).
- [12] M. Hu and D. Poulikakos, Nano Lett. 12, 5487 (2012).
- [13] G. Xie, B. Li, L. Yang, J. Cao, Z. Guo, J. Appl. Phys. 113, 083501 (2013).
- [14] [14]. Y. Zhao, L. Yang, L. Kong, M. Nai, D. Liu, J. Wu, Y. Liu, S. Chiam, W. Chim, C. Lim, B. Li, J. Thong, and K. Hippalgaonkar, Adv. Funct. Mater. 27, 1702824 (2017).
- [15] J. Jiang, N. Yang, B. Wang, and T. Rabczuk, Nano Lett. 13, 1670 (2013).
- [16] H. Kim, I. Kim, H. Choi, and W. Kim, Appl. Phys. Lett. 96, 233106 (2010).
- [17] V. Kuryliuk, O. Korotchenkov, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 88, 228 (2017).
- [18] D. Noid, M. Koszykowski, and R. Marcus, The Journal of Chemical Physics 67, 404 (1977).
- [19] M. Hu, K. Giapis, J. Goicochea, X. Zhang, and D. Poulikakos, Nano Lett. 11, 618 (2011).

A.S. Kishkar, V.V. Kuryliuk

## Molecular Dynamics Modeling of Thermal Conductivity of Silicon/Germanium Nanowires

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

The thermal conductivity of silicon/germanium nanowires with different geometry and composition has been studied by using the nonequilibrium molecular dynamics method. The thermal conductivity of the  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire is shown to firstly decrease, reaches a minimum at  $x=0.4$  and then to increase, as the germanium content  $x$  grows. It was found that in the tubular Si nanowires the thermal conductivity decreases monotonously with increasing radius of the cylindrical void. The phonon spectra were calculated and the mechanisms of phonon scattering in the investigated nanowires were analyzed.

**Keywords:** *thermal conductivity, nanowire, silicon, germanium, molecular dynamics.*

С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій,  
Р.В. Ільницький, Б.Н. Кульчицький, Ю.Ю. Старчук

## Методика отримання та дослідження оптичних властивостей вуглецевих квантових точок

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025,  
Україна, e-mail: [svitlana.bardashevcka@gmail.com](mailto:svitlana.bardashevcka@gmail.com)

Запропонована методика синтезу ВКТ на основі нанопористого вуглецю отриманого із рослинної сировини. Встановлено, що у короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, тоді як у довгохвильовій області вона пов'язана станом дефектів. Кінетика згасання ФЛ не є строго експоненційною що найбільш ймовірно свідчить про розподілений характер згасання від окремих емітерів.

**Ключові слова:** пористий вуглецевий матеріал, вуглецеві квантові точки, фотолюмінісценція, квантово-розмірний ефект.

*Стаття постуила до редакції 06.09.2018; прийнята до друку 15.09.2018.*

### Вступ

Вуглецеві квантові точки (ВКТ) [1] являють собою новий клас вуглецевих наноматеріалів з очевидною флуоресценцією, що складається з дискретних, квазі-сферичних вуглецевих наночастинок з розмірами менше 10 нм. ВКТ інтегрують унікальні оптичні властивості квантових точок з особливими електричними властивостями  $sp^2$ -вуглецевих матеріалів, що робить їх відмінними від традиційних напівпровідникових квантових точок або інших вуглецевих наноматеріалів (наприклад, графенів та вуглецевих нанотрубок).

ВКТ переважно складаються з карбогенного ядра та поверхневих функціональних груп. Структура більшості ВКТ змінюється від аморфного до нанокристалічного ядра з переважно  $sp^2$  гібридизацією вуглецю, ґраткові відстані яких узгоджуються з графітним або турбостатичним вуглецем. Одночасно ВКТ, як правило, закінчуються оксигенними фракціями (вмістом 5-50 мас.%) на їх поверхні [2, 3]. Оксигенні фракції забезпечують високу розчинність у водних розчинах і потенціал для подальшої функціоналізації у порівнянні з іншими вуглецевими наноматеріалами.

Вуглець зазвичай є чорним матеріалом, і характеризується слабкою флуоресценцією. Проте вуглецеві квантові точки привертають велику увагу через їх сильну люмінесценцію.

Розроблені різні методи синтезу ВКТ, такі як лазерна абляція, дуговий розряд, електрохімічні методи, гідротермічний метод, ультразвуковий метод, метод дегідратації кислоти та метод піролізу. ВКТ знаходять широке застосування в області оптоніки, матеріалах для сонячних елементів, які використовують барвники, органічних сонячних елементів, суперконденсаторах, а також для світлових випромінювальних пристроїв та каталізу.

"ВКТ" – це комплексний термін для різних нанорозмірних вуглецевих матеріалів. У широкому сенсі всі нанорозмірні матеріали, які складаються в основному з вуглецю, можна назвати ВКТ. Структура ВКТ складається з  $sp^2/sp^3$  вуглецю та киснево-азотних груп або полімерних агрегатів. ВКТ в основному включають графенові квантові точки, вуглецеві наноточки та полімерні точки. Графенні квантові точки мають один або декілька шарів графена та пов'язуєчі хімічні групи на краях. Вуглецеві наночастинок завжди сферичні, і вони діляться на вуглецеві наночастинок, які не володіють далеким порядком кристалічної ґратки, і ВКТ, які мають очевидну кристалічну ґратку. Внаслідок цього центр фотолюмінісценції (ФЛ) дуже різний для різних типів вуглецевих наноточок. Полімерні точки є агрегованими або поперечно-зв'язаними полімерами, отримані з лінійних полімерів або мономерів. Крім того, вуглецевий сердечник і зв'язані полімерні ланцюги можуть самостійно

об'єднуватись у форму полімерних точок. Завдяки різноманітності вуглецевих точок існує безліч підходів до їх отримання, найбільш поширеними з яких є "зверху – вниз" різання з різних джерел вуглецю і "знизу – вверх" синтезу з органічних молекул або полімерів та модифікації поверхневої функціональності або пасивація [4].

## I. Експеримент

### Отримання пористого вуглецевого матеріалу

Найбільш поширеними методами отримання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) є фізична або хімічна активація вуглецевмісної сировини. Хімічна активація зазвичай відбувається при температурах (400 – 800 С) і супроводжується використанням зневоднюючих агентів (фосфорна кислота, хлористий цинк, гідрооксид калію).

Хімічну активацію розглядають як реакцію між твердим прекурсором (відходи кавової гущі) та хімічним реагентом (ортофосфорною кислотою). Маса кінцевого продукту та його структура залежать від концентрації і співвідношення вихідних компонентів, температури та часу активації. Необхідною умовою при хімічній активації є видалення залишкових активаційних реагентів та неорганічного залишку, які містяться у вихідному карбонізованому матеріалі [5].

Ортофосфорна кислота виступає в ролі активуючого агента і сприяє зневодненню первинного матеріалу, що призводить до зменшення температури деградації матеріалу, збільшення маси отриманого карбонізованого вуглецевого матеріалу та сприяє утворенню його пористої структури.

При отриманні активованого вуглецю шляхом хімічної активації вихідної сировини ортофосфорною кислотою важливим є співвідношення між кількістю кислоти та вихідної сировини:  $Y = m(H_3PO_4)/m(BC)$ , яке становило у нашому випадку 1,25:1; 1,00:1; 2,00:1.

Етапи активації проводили відповідно до методики отримання кислотноактивованих вуглецевих матеріалів [6]. Спочатку кавову гущу висушували та подрібнювали до фракції 2,5 - 4 мм, отриманий матеріал ділили на порції і змішували з ортофосфорною кислотою концентраціями від 4 до 32 %, з кроком 4 %. Отриману суміш ретельно перемішували протягом 1 - 2 годин, після чого зразки висушували при 100 °С впродовж 24 годин до досягнення сталої маси. Отриманий таким чином карбонізований вуглецевий матеріал поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 450 °С, 500 °С і 550 °С відповідно, при швидкості нагріву 10 °С/хв. в аргоновій атмосфері при швидкості потоку газу 30 мл/хв. При досягненні заданої температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження отриманого матеріалу до кімнатної температури проводили відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при 80 °С до досягнення постійної маси.

Отримані вуглецеві матеріали позначали

Таблиця 1

Відношення маси кислоти до маси вихідної сировини та температури термообробки

$Y = \frac{m(H_3PO_4)}{m(BC)}$	1,25	1,00	2,00
Зразок	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>

відповідно до співвідношення маси ортофосфорної кислоти та вихідної сировини (табл. 1). В отриманих зразках змінюючи відношення  $Y = (m(H_3PO_4))/m(BC)$ , можна контролювати розподіл пор за розміром в межах 0,5 – 20 нм та питому площу поверхні в діапазоні 900 – 1850 м<sup>2</sup>/г. Зокрема у зразках C<sub>1</sub> та C<sub>2</sub> формується мікропориста структура з сумарним об'ємом пор до 0,8 см<sup>3</sup>/г, зразок C<sub>3</sub> є мезопористим з розміром пор 5 - 50 нм, що становить 75% загального об'єму пор. Для синтезу ВКТ, використовувався мікропористий вуглецевий матеріал з питомою площею поверхні 1600 м<sup>2</sup>/г, мікропори в якому становлять 90 %.

Синтез домінованих вуглецевих точок включає в себе один молекулярний прекурсор, який забезпечує основну структуру вуглецю, тоді як інший молекулярний прекурсор вводить в структуру інші елементи. Найбільш поширеним поєднанням у цьому відношенні є лимонна кислота як джерело вуглецю в поєднанні з молекулами, що містять азот, наприклад, етилендіамін або сечовина.

#### Зразок 1 (VKT 1)

0,8 г вуглець C<sub>1</sub>, 1,6 г лимонної кислоти (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), 50 мл. води та 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH змішували та нагрівали до температури t = 170 °С протягом 4,5 год. Після охолодження в режимі виключеної печі до кімнатної температури отриманий розчин екстрагували дихлорметаном (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), після чого сушили протягом 12 год.

#### Зразок 2 (VKT 2)

0,8 г вуглець C<sub>1</sub>, 0,8 г лимонної кислоти (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), 50 мл. води та 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH змішували та нагрівали до температури t = 170 °С протягом 4,5 год. Після охолодження в режимі виключеної печі до кімнатної температури отриманий розчин екстрагували дихлорметаном (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), після чого сушили протягом 12 год.

## II. Результати і обговорення

Спектри ФЛ (рис. 1), її збудження та кінетику загасання люмінесценції досліджували в неполяризованому світлі при кімнатній температурі.

У процесі фотолюмінесценції відбувається перетворення поглинутої світлової енергії в енергію люмінесцентного випромінювання. Поглинаюча здатність речовини характеризується спектром поглинання. Хвилі, при поглинанні яких виникає люмінесценція, утворюють смугу збудження. Таких смуг може бути декілька. Сукупність усіх смуг збудження утворює спектр збудження. В даній роботі обох випадках спектр збудження представлений тільки однією смугою із вузьким максимумом у

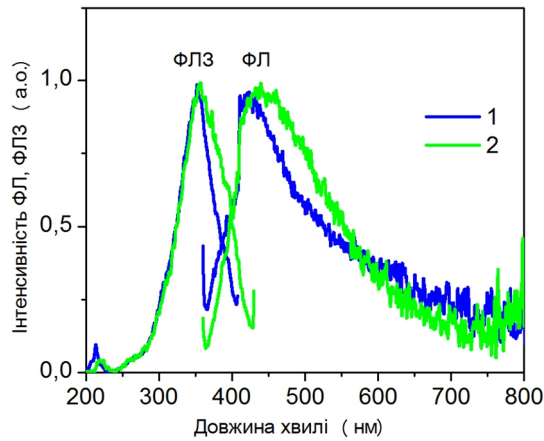


Рис. 1. Спектри випромінювання ФЛ  $C_1 - 1$ ,  $C_2 - 2$ .

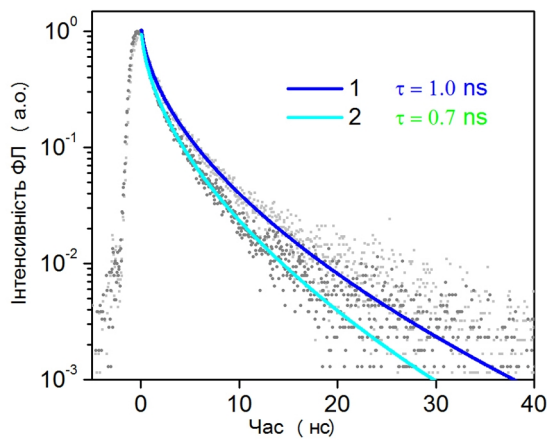


Рис. 2. Флуоресцентна кінетика згасання ВКТ  $C_1 - 1$ ,  $C_2 - 2$ .

видимому діапазоні спектру з  $\lambda_m = 351$  нм (зразок 1) та  $\lambda_m = 355$  нм (зразок 2).

Спектр ФЛ обох зразків є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації, зумовлених анігіляцією екситонів та рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами. Спектр ФЛ являє собою смугу, яка виникає в результаті перекривання двох індивідуальних смуг свічення, локалізованих у двох областях видимого діапазону. У короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, а в довгохвильовій – смуга, пов'язана із дефектними станами. Зразки містять велику кількість частинок різного розміру, в результаті чого розмірний зсув лінії є неоднорідно уширеним.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що в обох випадках утворюються одногипні структури, проте другий зразок характеризується ширшим розподілом частинок за розмірами та більшим розміром частинок основної фракції.

Флуоресцентне згасання ідентичних флуорофорів у системі повинно бути строго експоненціальним при умові, що вони взаємодіють однаково з навколишнім середовищем та не беруть участі у реакціях збуджених станів. Отримані нами результати

демонструють кінетику згасання, що є строго не експоненційною (рис. 2). Відсутність помітної залежності кінетики згасання від довжини хвилі збудження не пояснюють раніше отримані результати. Така поведінка свідчить про «розподілений» характер згасання з окремих емітерів, що пов'язано з їх безперервним розподілом, який демонструє зміну у швидкості згасання.

Відомо, що неекспоненційна поведінка згасання флуоресценції з'являється також тоді, коли флуорофор демонструє будь які збуджені стани реакцій, такі як перенесення заряду або FRET (з англ. Förster resonance energy transfer). Ці реакції відбуваються зі зменшенням енергії донора та її частковим поглинанням акцептором у більш довгохвильовому діапазоні спектру. Якщо ці ефекти присутні, то вони повинні зникати при збудженні у червоній області. Таким чином, лише FRET акцептор повинен збуджуватися у цьому випадку та кінетика згасання повинна відрізнятися від тієї, що спостерігалася б у максимумі збудження флуорофора або у синьому діапазоні. Однак, таких результатів нами не спостерігалася. Отже, це свідчить про відсутність FRET або інших збуджених станів.

Тому можна припустити, що швидка та повільна компоненти кінетики ФЛ відповідають затуханню ФЛ вуглеців з більшим та меншим числом поверхневих дефектів. Відтак швидка компонента кінетики ФЛ відповідає безвипромінювальному захопленню носіїв заряду на поверхневі дефекти, а повільна – випромінювальної рекомбінації екситонів (дану гіпотезу в літературі підтверджують результати, отримані з аналізу кінетики при інших енергіях фотона в межах спектру ФЛ).

В обох випадках спостерігається швидка анізотропія згасання флуоресценції. Висока початкова анізотропія дещо зменшується з часом через втрату вихідної орієнтації частки в результаті обертальної дифузії або передачі енергії до інших випромінювачів. Отримані результати показують, що для всіх досліджених систем притаманна швидка анізотропія згасання.

Значення часів життя флуоресценції є однією з основних характеристик флуорофора, що вказує на його стабільність та перспективність у застосуванні. Аналіз отриманих результатів продемонстрував розбіг від 0,7 до 1 нс, що корелює з раніше одержаними даними. Встановлено відсутність залежності інтенсивності емісії від часу життя флуорофора.

## Висновки

Встановлені технологічні умови отримання ВКТ при яких спектр ФЛ є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації. Перебудована флуоресцентна емісія вуглецевих квантових точок може бути досягнута або шляхом контролю розміру домену  $sp^2$  кон'югації або модифікації хімічних груп, утворених на поверхні ВКТ.

Показано, що у короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним

механізмом рекомбінації, тоді як у довгохвильовій області вона пов'язана станом дефектів.

Кінетика згасання ФЛ не є строго експоненційною що найбільш ймовірно свідчить про розподілений характер згасання від окремих емітерів.

При одержанні ВКТ утворюються невеликі молекули флюорофор при низьких температурах реакції. Оскільки температура карбонізації зростає, серцевина вуглецю утворюється шляхом дегідратації вихідних молекул або споживання утворених флюорофорів. Ці вуглецеві наночастинки демонструють сильні викиди ФЛ з високим квантовим виходом, у той час як стан вуглецю - серцевини володіє слабкою поведінкою ФЛ із високою фотостабільністю.

**Бардашевська С.Д.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Будзуляк С.І.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання;  
**Рачій Б.І.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Льницький Р.В.** – доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу аспірантури і доктрантури,  
**Кульчицький Б.Н.** – молодший науковий співробітник відділу н/п нанофотоніки;  
**Старчук Ю.Ю.** – магістр.

- [1] W. Liu, C. Li, Y. Ren, X. Sun, W. Pan, Y. Li, J. Wangand, W.Wang, J. Mater. Chem. 4, 5772 (2016).
- [2] S.-T. Yang, X. Wang, H. Wang, F. Lu, P. G. Luo, L. Cao, M. J. Meziani, J.-H.Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Huang and Y.-P.Sun, J. Phys. Chem. 113(24), 18110.24 (2009).
- [3] S.-T. Yang, L. Cao, P. G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M. J. Meziani, Y. Liu, G. Qi and Y.-P. Sun, J. Am. Chem. Soc., 131, 11308 (2009).
- [4] X Yan,; X Cui.; L.-S Li., J. Am. Chem. Soc. 132, 5944 (2010).
- [5] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88, 181 (2010).
- [6] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, М.М. Кузишин, В.М. Ващинський, П.М. Микитейчук, Н.Я. Іванічок, Р.І. Мерена, Хімія, фізика та технологія поверхні 5(2), 204 (2014).

S.D. Bardasevska, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, B.I. Rachiy  
R.V. Pnytskyi, B.N. Kulchytskyi, Yu.Yu. Starchuk

## Method of Obtaining and Studying the Optical Properties of Carbon Quantum Dots

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, ShevchenkoStr., 57, Ivano-Frankivsk, 76025,  
Ukraine, e-mail: [svitlana.bardashevcka@gmail.com](mailto:svitlana.bardashevcka@gmail.com)

The proposed method of synthesis of CQDs on the basis of nanoporous carbon obtained from plant raw materials. It is established that in the short-wave region a band is registered, which is due to the exciton mechanism of recombination, whereas in the long-wavelength region it is related to the state of defects. The kinetics of PL extinction is not strictly exponential, which most likely indicates the distributed nature of fading from individual emitters..

**Keywords:** porous carbon material, carbon quantum dots, photoluminescence, quantum-dimensional effect.

В.В. Прокопів<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, Т.О. Семко<sup>1</sup>, О.М. Матківський<sup>1</sup>, Р.О. Дзумедзей<sup>1</sup>,  
Г.Д. Матеїк<sup>2</sup>, О.П. Коневич<sup>1</sup>

## Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук $A_4B_6$

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Проаналізовано фактори, що впливають на величину коефіцієнта теплопровідності термоелектричних матеріалів на основі телуриду свинцю отриманих методом пресування порошку. Представлено модель та визначено її параметри, що якісно і кількісно пояснює температурні залежності коефіцієнта теплопровідності PbTe та PbSnAgTe.

**Ключові слова:** плумбум телурид, тверді розчини, теплопровідність, пресування.

*Стаття постуила до редакції 11.08.2018; прийнята до друку 15.09.2018.*

### Вступ

В інтервалі температур (200-300) К для активних елементів термоелектричних перетворювачів широко використовується плумбум телурид, що зумовлено як унікальністю його фізико-хімічних властивостей, так і відносно простою технологією отримання якісних кристалів. Однією з найбільш суттєвих проблем термогенераторів, і не лише на основі PbTe, є їх відносно низький коефіцієнт корисної дії – (6 - 9) %, підвищення якого, зокрема шляхом легування та створення твердих розчинів, є актуальною задачею[1].

У наших роботах [2-5] досліджено термоелектричні властивості (питома електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС, коефіцієнт теплопровідності) матеріалів на основі PbTe отриманих методом пресування порошку. Методики отримання зразків та вимірювання їх властивостей детально описані у вищезгаданих роботах. Однією з характерних особливостей представлених результатів є порівняно низькі значення коефіцієнта теплопровідності досліджуваних зразків ( $\leq 0,005$  Вт/(см К)), що є важливим, з точки зору практичного використання. Особливо низькі значення величини  $k$  ( $\approx 0,005$  Вт/(см К)) спостерігаються для твердих розчинів PbSnAgTe. Зважаючи на такі результати, метою даної роботи є детальний аналіз факторів, що впливають на низькі значення величини  $k$ , в тому числі і точність вимірювання методом радіального

теплогового потоку. Перед усім, зазначимо, що близькі до наших значення теплопровідності були отримані також для матеріалів ( $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$  та  $PbTe-Ag_2Te$ ) у роботах [6] ( $\approx 0,005$  Вт/(см К)) та [7] ( $\approx 0,003 - 0,005$  Вт/(см К)).

### I. Похибки вимірювання коефіцієнта теплопровідності

Найбільшим недоліком використаного у [2-5] методу вимірювання теплопровідності (метод радіального теплового потоку) є необхідність отримання зразків зі збереженням відношення їх довжини до діаметру  $L/d \approx 4$ , а також висвердлювання отвору вздовж осі крихкого зразка. Недотримання цих вимог, а також неточності при вимірюванні геометричних розмірів, збурення теплового фронту в околі термопар, може зумовлювати похибку  $\approx 25$  % [8].

Для визначення реальної похибки було проведено вимірювання теплопровідності фторопластових циліндричних зразків з  $L/d \approx 1$ , як і у досліджуваних термоелектричних брикетів. Середнє значення вимірюваного коефіцієнта теплопровідності становить  $0,0027$  Вт/(К см) при табличному значенні  $0,0025$  Вт/(К см). Тобто відносна похибка становить  $\approx 10\%$ . Зважаючи на близькість значень теплопровідності фторопласту та наших зразків, можна надіятись, що похибка в обох випадках буде знаходитись в околі цього значення.

Таблиця 1

Залежність густини зразків від хімічного складу та технологічних факторів їх отримання\*

Матеріал	Тиск прес. ГПа	Час прес., хв	Темп. відп., Т, К	Час відпалу, год	Густ., г/см <sup>3</sup>	Рентг. густ., г/см <sup>3</sup>
PbTe	2	15	500	5	8,19	8,268**
Pb <sub>17</sub> Ag <sub>3</sub> Te <sub>20</sub>	2	15	500	5	7,90	8,2517**
Pb <sub>16</sub> Sn <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	2	15	500	5	7,88	8,3245**
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	2	15	500	5	7,75	8,3207**
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	1	30	770	0,25	7,05	

\* – Всі зразки пресовані з порошку фракцій – (0,05-0,5) мм.      \*\* – Порошок.

Також, використовуючи закон Відемана-Франца ( $k_e/\sigma = L_0 T$ , де  $L_0 = \pi^2/2 \cdot (k_B/e)^2$  – для виродженого напівпровідника і  $L_0 = 2 \cdot (k_B/e)^2$  – для невиродженого напівпровідника), здійснено розрахунок електронної складової теплопровідності окремих зразків. Для зразка складу Pb<sub>18</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>, що, згідно наших вимірювань володіє одним з найнижчих коефіцієнтів теплопровідності, при температурі  $T \approx 500$  К розраховане значення  $k_e \approx 0.0012$  Вт/(см К), тоді як виміряне значення повної теплопровідності  $k \approx 0.0016$  Вт/(см К). Якщо ж наші матеріали є невиродженими, розраховані значення  $k_e$  будуть майже вдвічі меншими. Зважаючи на такі результати, можна вважати, що наші значення теплопровідності отримані методом радіального теплового потоку, є достовірними.

Одним з факторів, що впливає на теплопровідність пресованого зразка є його густина ( $k \sim \rho$ ). З таблиці 1, видно, що зі збільшенням вмісту срібла та, особливо, олова, густина зразків, визначена методом Архімеда, зменшується. Варто зазначити, що рентгенівська густина при цьому, навпаки, зростає. І якщо у першому випадку зміни спостерігаються у першому знаку після коми, то у другому – в другому знаку. Зменшення густини пресованих зразків зумовлене ростом мікротвердості злитків при додаванні олова та срібла, що зменшує можливість їх ущільнення при прикладанні тиску. Так для невідпаленого зразка (Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>) мікротвердість становить 103,3 Н<sub>V</sub>, тоді як для PbTe -  $\approx 35$  Н<sub>V</sub> (Вимірювання проводили при навантаженні 300gf, час навантаження 10 с. Варто відзначити також зменшення мікротвердості зразка

тим, що на відміну від бездомішкового PbTe, пористість пресованих зразків твердих розчинів (Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>) є вищою (рис. 1).

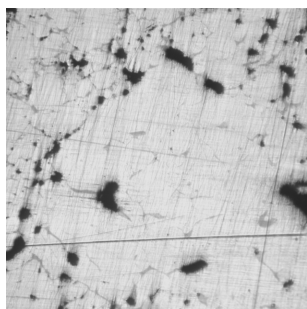
## II. Механізми теплопровідності у пресованих матеріалах на основі п्लумбум телуриду

Відомо [9], що у монокристалічних матеріалах основним механізмом розсіювання фононів є фонон-фононна взаємодія, яка зумовлює залежність  $k \sim 1/T$ . У пресованих зразках значним буде також вплив розсіювання на границях зерен. Причому, згідно [10], слабка температурна залежність теплопровідності, яка спостерігається для більшості досліджуваних зразків різних складів, вказує на те, що основним механізмом який визначає характер  $k(T)$  є розсіювання на дефектах, причому, незалежно від типу дефектів.

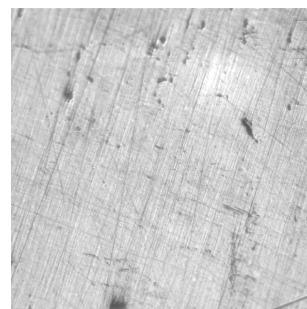
Для температур вище  $\approx (450-500)$  К, на деяких зразках спостерігається ріст коефіцієнта теплопровідності. Аналогічні залежності, але чіткіше виражені внаслідок ширшого температурного діапазону вимірювання, отримано у [11] та [12], і у обох роботах збільшення теплопровідності з ростом температури вище екстремальної точки пояснено впливом біполярної провідності. Згідно [13] для біполярної теплопровідності

$$k = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} T (\alpha_n + \alpha_p)^2$$

Для температур нижче  $\approx (700-750)$  К можна



а)



б)

Рис. 1. Мікрофотографії поверхні зразка Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> (а) та PbTe (б) після відпалу при температурі 770 К 15 хв. (розмір зображення – 460x460 мкм<sup>2</sup>).

після відпалу на повітрі при 770 К, 15 хв до значення 93,5 Н<sub>V</sub>). Такий висновок, зокрема, підтверджується

провести теоретичний розрахунок коефіцієнта теплопровідності ґрунтуючись на залежності [14]



$$k = 3c_v v_s l \quad (1)$$

тут  $C_v$  – питома теплоємність,  $v_s$  – швидкість звуку,  $l$  – довжина вільного пробігу фононів. Оскільки  $l = v_s \tau$ , то

$$k = 3c_v v_s^2 \tau \quad (2)$$

Враховуючи залежність даних параметрів від частоти –

$$k = 3 \int_0^{\omega_D} c_v(\omega) v_s(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega \quad (3)$$

тут  $\omega_D$  – частота Дебая.

У випадку високих температур ( $T > T_D$ ,  $T_D$  – температура Дебая), а також нехтуючи різницею між фазовою і груповими швидкостями –

$$c_v(\omega) = \frac{3k\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (4)$$

Час релаксації визначається механізмом розсіювання фононів. Найбільш вагомим механізмом є фонон-фононне розсіювання, а саме U-процеси, для яких  $\tau$  визначається як:

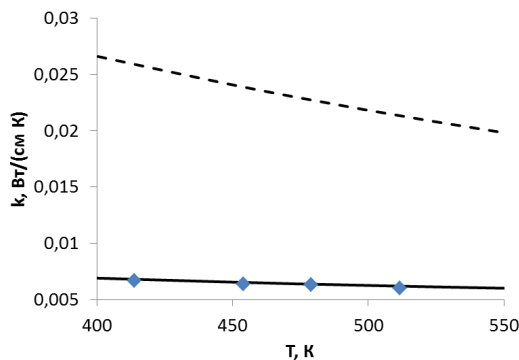
$$\tau_U(\omega) = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{2} \frac{\overline{M} v_s^3}{k V^{1/3} \gamma \omega^2 T} \quad (5)$$

де,  $M$  – приведена маса атомів матриці,  $V$  – атомний об'єм,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена.

Проте, за умов реалізації лише даного механізму розсіювання фононів пояснити отримані експериментальні дані неможливо (рис. 2). Суттєве зниження коефіцієнта теплопровідності, на нашу думку, забезпечується активним розсіюванням фононів на границях зерен. Згідно [14], час релаксації для даного механізму становить

$$\tau_B(\omega) = \frac{L}{v_s} P_B \quad (6)$$

тут  $L$  – розмір зерен,  $P_B$  – коефіцієнт, що враховує особливості природи матеріалу (Наприклад, для



**Рис. 2.** Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури: точки – експериментальні дані для нелегованого PbTe, пресованого під тиском 1,5 ГПа та відпаленого при 770 К; верхня крива – розрахунок на основі припущення про домінування U-процесів у розсіюванні фононів, нижня крива – з врахуванням U-процесів та розсіювання на границях зерен.

InGaAs  $P_B = 1,3 \cdot 10^{-3}$ ). Для наших зразків, приймаючи середній розмір частинок рівним 200 мкм, задовільної кореляції теоретичної кривої  $k(T)$  з експериментальними даними досягнуто при значенні  $P_B = 0,2 \cdot 10^{-4}$  (рис.2).

Додаткове зниження теплопровідності, яке спостерігається для твердих розчинів системи Pb(Sn)-Ag-Te[5] може бути пояснене як реалізацією механізмів розсіювання на точкових дефектах так і на границях включень додаткових фаз. У випадку першого з них час релаксації визначатиметься, як

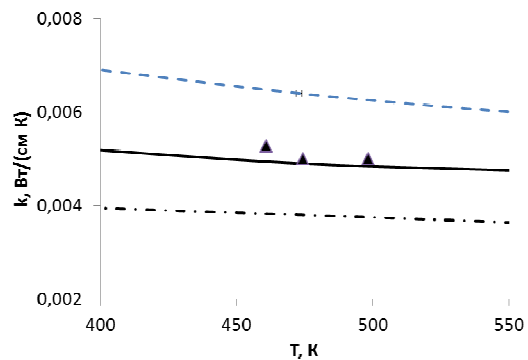
$$\tau_{PD}(\omega) = \frac{4\pi v_s^3}{V \omega^4} \left( \sum_i f_i \left(1 - \frac{m_i}{m}\right)^2 + \sum_i f_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2 \right)^{-1} \quad (7)$$

Для іншого

$$\tau_D(\omega) = \frac{k^3}{\omega^4 h^3} \cdot \frac{4T_D^3}{3N_i R^2} \quad (8)$$

тут  $f_i$  – атомна частка атомів домішки,  $m_i/m$  – відношення атомних мас домішкового та матричного атомів,  $r_i/r$  – відношення атомних радіусів домішкового та матричного атомів,  $N_i$  – концентрація включень додаткової фази,  $R$  – їх радіус.

Припускаючи, що у твердому розчині  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  близько 30 % атомів катіонної підгратки заняті домішкою, атомна маса якої вдвоє менша за масу матричного атома, розрахункова крива  $k(T)$  передбачає значно нижчі значення теплопровідності, ніж це спостерігається експериментально. Тому, можна припустити, і це припущення підтверджується даними X-променевої дифрактометрії, що лише атоми олова розчиняються у катіонній підгратці у повному обсязі, а більшість введеного стрібла – утворює включення додаткових фаз [5]. Приймаючи таку модель, розрахункова крива корелює з експериментальними даними значно краще (рис. 3).



**Рис. 3.** Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури: точки – експериментальні дані для зразка  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ ; верхня крива – розрахунок на основі припущення про домінування U-процесів у розсіюванні фононів та розсіювання на границях зерен, нижня крива – з врахуванням U-процесів, розсіювання на границях зерен та розсіювання на домішках в кількості 30 ат.%, середня крива – з врахуванням U-процесів, розсіювання на границях зерен та розсіювання на домішках в кількості 20 ат.%.



## Висновки

1. Для нелегованого плюмбум телуриду отриманого методом пресування порошку температурні залежності коефіцієнта теплопровідності характеризуються двома ділянками: до температури 500 К експериментальні дані інтерпретовано в рамках моделі розсіювання фононів на фононах (U-процеси) та фононів на границях зерен; при вищих температурах визначальною є біполярна складова теплопровідності.

2. Для твердих розчинів  $PbSnAgTe$  додатковими факторами, що призводять до зменшення коефіцієнту теплопровідності є розсіювання фононів на точкових дефектах, концентрація яких у зразках є досить високою, та вища пористість пресованих зразків твердих розчинів у порівнянні з зразками

бездомішкового  $PbTe$ .

*Робота виконана в рамках проектів МОН України, державні реєстраційні номери 0117U006425 та 0117U002407.*

**Прокопів В.В.** - кандидат фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Горічок І.В.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, професор;

**Семко Т.О.** – науковий співробітник;

**Матківський О.М.** – науковий співробітник;

**Дзумедзей Р.О.** – науковий співробітник;

**Матеїк Г.Д.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Коневиц О.П.** – магістрант.

- [1] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercuri G. Kanatzidis Energy Environ. Sci., 7, 251 (2014).
- [2] І.В. Горічок, І.М. Ліщинський, С.І. Мудрий, О.С. Оберемок, Т.О. Семко, І.М. Хацевич, О.М. Матківський, Г.Д. Матеїк, Р.О. Дзумедзей, SEMST 14(3), 53 (2017).
- [3] I.V. Horichok, M.O. Galushchak, O.M. Matkivskiy, I.P. Yaremij, R.Ya. Yavorskyj, V.S. Blahodyr, O.I. Varunkiv, T.O. Parashchuk, JNEP 9(5), 05022 (2017).
- [4] Ihor Horichok, Rasit Ahiska, Dmytro Freik, Lyubomyr Nykyruy, Stepan Mudry, Ostap Matkivskiy, Taras Semko, Journal of Electronic Materials (DOI 10.1007/s11664-015-4122-9) 45(3), 1576 (2015).
- [5] М.О. Галушак, І.В. Горічок, Т.О. Семко, С.І. Мудрий, С.В. Оптасюк, Р.О. Дзумедзей, Фізика і хімія твердого тіла 18(2), 211 (2017).
- [6] Yanzhong Pei, Aaron La Londe, Shiho Iwanaga and G. Jeffrey Snyder, Energy Environ. Sci. 4, 2085 (2011).
- [7] Oliver Falkenbachr, Andreas Schmitzz, David Hartung, Torben Dankworf, Guenter Koch, Lorenz Kienlea, Peter J. Klar, Eckhard Muellerrand Sabine Schlechtr. Thermoelectric Properties of Nanostructured  $AgPbBiTe_{m+2}$ . The 2014 International Conference on Thermoelectrics, July 6-10, 2014 (Nashville, Tennessee, USA, 2014).
- [8] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла 5(1), 173 (2004).
- [9] Eric S. Toberer, Alex Zevalkink, G. Jeffrey Snyder, J. Mater. Chem. 21, 15843 (2011).
- [10] Ю.И. Равич, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов, ФТП 7(2), 206 (1967).
- [11] Pei Y.-L., Liu Y., Journal of Alloys and Compounds 514, 40 (2012).
- [12] Е.И. Рогачева, И.М. Кривулькин, ФТТ 43(6), 1000 (2001).
- [13] О.И. Марков, Доклады 13 Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г) «Термоэлектрики и их применение». С.180-185.
- [14] K.K. Choudhary, D. Prasad, K. Jayakumar, D. Varshney, Internationale Journal of Nanoscience 8(6), 551 (2009).

V.V. Prokopiv<sup>1</sup>, I.V. Horichok<sup>1</sup>, T.O. Semko<sup>1</sup>, O.M. Matkivskiy<sup>1</sup>, R.O. Dzumedzey<sup>1</sup>,  
H.D. Mateik<sup>2</sup>, O.P. Konevych<sup>1</sup>

## Thermal Conductivity Mechanisms in Compressed Thermoelectric Materials Based on $A_4B_6$ Compounds

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

The factors influencing the value of the thermal conductivity coefficient of thermoelectric materials based on lead telluride obtained by powder pressing method have been analyzed. The model is presented and its parameters are defined, which explains qualitatively and quantitatively the temperature dependences of the thermal conductivity coefficient of  $PbTe$  and  $PbSnAgTe$ .

**Keywords:** Lead telluride, solid solutions, thermal conductivity, pressing.

О.І. Шпак, І.П. Студеняк, І.І. Шпак

## Температурна залежність показника заломлення скловидних сплавів системи Ag – As – S

Ужгородський національний університет, Україна, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: [shpak.univ@gmail.com](mailto:shpak.univ@gmail.com)

В спектральному інтервалі 1 – 5 мкм при температурах 77 – 400 К досліджено концентраційну поведінку температурного коефіцієнта показника заломлення  $dn/dT$  (ТКПЗ) скловидних сплавів системи Ag–As–S по розрізу  $(Ag_2S)_x \cdot (As_2S_3)_{100-x}$ ,  $x = 0 - 20$  моль. %. В рамках одноосциляторної моделі проведений аналіз спектральної і температурної залежності даного коефіцієнта.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, температурний коефіцієнт показника заломлення, одноосциляторна модель, смуга поглинання.

Стаття постуила до редакції 03.05.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

### Вступ

Халькогенідні скловидні напівпровідники (ХСН) зі значним вмістом срібла використовуються в якості іоноселективних мембран, твердотільних джерел струму та інших електрохімічних пристроях [1-4]. Збільшення кількості срібла при синтезі скловидних напівпровідників в системі Ag-As-S призводить до значної зміни їх фізико-хімічних властивостей, що стимулює інтерес до дослідження концентраційної залежності параметрів стекел цієї системи. Так густина, мікротвердість, електрофізичні і діелектричні параметри стекел найбільш різко змінюються при вмісті Ag до ~ 5 ат.%, а при концентрації срібла більше 8 - 10 ат.% сплави Ag-As-S – одні з небагатьох халькогенідних стекел з високою іонною провідністю [4-5]. Відповідно, основна увага зверталася на дослідження електричних і діелектричних параметрів цих матеріалів, в той же час, оптичні властивості вивчені недостатньо.

В зв'язку з створенням джерел потужних коротких світлових імпульсів – лазерів проблема дослідження температурної поведінки показника заломлення набула актуального значення [6]. Вивчення термооптичного ефекту (зміна заломлюючої здатності речовини зі зміною температури) важливе для прогнозування змін характеристик відповідних оптичних матеріалів в різних температурних умовах. При проходженні лазерного випромінювання через конденсовані середовища в них виникає додаткова рефракція,

пов'язана з нагрівом речовини за рахунок поглинання енергії випромінювання, тобто це явище може бути використано в якості інструменту для дослідження.

Використання ХСН в оптоелектроніці в якості активних і пасивних елементів викликає необхідність дослідження їх термооптичних властивостей. Важливу, з практичної точки зору інформацію, можна отримати досліджуючи дисперсію і температурні залежності показника заломлення, що дозволяє визначити склади стекел з додатними, від'ємними і нульовими температурними змінами  $n$  в широкій області температур. Можливість отримання таких складів дозволяє узгоджувати елементи різного роду оптичних систем, критерієм якого є рівність термохвильових абераций елементів.

Температурний коефіцієнт показника заломлення (ТКПЗ) є основною величиною, яка входить у вираз для різних термооптичних сталей, які використовуються для обчислення термооптичних та термохвильових абераций оптичних систем [6]. В каталогах і документах на оптичні стекла наведено значення двох термооптичних сталей  $W_T$  і  $V_T$ . Стала

скла  $W_T = \frac{dn}{dT} + a_L (n - 1)$  характеризує зміну оптичної

довжини променя в склі при зміні температури на один градус при умові, що в склі нема термопружних напруг і використовується при розрахунках термохвильових абераций оптичної системи, яка працює в нерівномірному температурному полі. При обчисленні термооптичних абераций положення і збільшення оптичних систем, які працюють при

температурі, що відрізняється від кімнатної, використовують термооптичну сталу

$V_T = \frac{1}{n-1} \frac{dn}{dT} - \alpha_L$ , де  $n$  – показник заломлення,  $\alpha_L$  – коефіцієнт лінійного розширення.

Критерієм атермальності стекел є значення суми  $(W_T+R)$ , яка визначає величину термохвильових спотворень оптичних параметрів при появі радіального перепаду температур [7,8]:

$$W + R = [b + a(n-1)] + \left[ a(n-1) \left( m - \frac{aE(C_1 + C_2)}{2} \right) \right], \quad (1)$$

де  $R$  – незалежна складова ТКПЗ, яка визначає зміну електронної поляризованості з температурою [7],  $\beta = dn/dT$  – температурний коефіцієнт показника заломлення,  $\mu$  – стала Пуассона,  $E$  – модуль Юнга,  $C_1$  і  $C_2$  – фотопружні сталі. В [8] показано, що величина суми термооптичних сталей визначаються в основному величиною  $W_T$ , яка і вважається практичним критерієм атермальності стекел різного призначення [6].

В даній роботі наведені експериментальні результати дослідження концентраційної і температурної поведінки показника заломлення скловидних сплавів системи Ag-As-S по розрізу  $(Ag_2S)_x \cdot (As_2S_3)_{100-x}$ ,  $x = 0 - 20$  моль.%

## I. Методика експерименту

Стекля системи Ag-As-S по розрізу  $Ag_2S - As_2S_3$  готувалися шляхом прямого синтезу з особливо чистих елементарних компонентів у евакуйованих ( $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$  Па) кварцових ампулах. Маса наважок складала 5 - 10 г. Ампули з вихідними компонентами нагрівалися в силітовій печі до  $600^\circ C$  зі швидкістю 30 - 40 град/год. і витримувалися при цій температурі 8 годин. Далі температура підвищувалась до  $950^\circ C$ , витримувалась при такій температурі 2 - 2,5 год., а далі проводилось охолодження до  $600^\circ C$  зі швидкістю 100 град/год з наступним гартуванням зразків на повітрі. Для досліджуваного розрізу  $Ag_2S - As_2S_3$  було отримано оптично прозорі стекла з максимальним вмістом до 20 моль.%  $Ag_2S$ . По результатам рентгенівського і мікроструктурного досліджень взірці мали однорідну структуру. Відсутність кристалічних включень підтвердилася при перегляді мікрошліфів в мікроскопі МИК-1. Густина стекел визначалася методом гідростатичного зважування в толуолі з похибкою – 0.5 %.

Вимірювання дисперсії і температурної поведінки показника заломлення  $n$  проводилося методом призми в спектральному діапазоні 0,6 - 12 мкм на установці і по методиці, описаній в [9]. В спектральному інтервалі  $0,6 \div 0,84$  мкм використовувався монохроматор МДР-3, в ближній і середній ІЧ-області – спектрофотометр ИКС-21. Взірці-призми механічно полірувалися до 14 класу чистоти, площа їх робочих поверхонь складала  $5 \times 10 \text{ мм}^2$  і кутами між ними  $\sim 10 - 12^\circ$ . Вимірювання заломлюючих кутів призм проводилося на гоніометрі ГС-1.5 фірми ЛОМО. Кути відхилення світлового

променя в призмах фіксувалися за допомогою приставки, зібраної на базі оптичної ділильної головки ОДГ-10, яка дозволяє відраховувати кутові величини до  $10'$ . Показник заломлення розраховувався за формулою

$$n = \frac{\sin(j + \delta)}{\sin j}, \quad (2)$$

де  $\varphi$  – кут призми,  $\delta$  – кут відхилення променя при проходженні через призму. Точність вимірювання  $n$  в усій досліджуваній спектральній області складала  $1 \cdot 10^{-3}$ . Дилатометричні вимірювання проводилися на вертикальному кварцовому дилатометрі з емісійним датчиком видовження і вимірним зусиллям не більше 0.3 Н в інтервалі температур від кімнатної до початку деформації сплавів. Програмований регулятор температури забезпечував лінійний нагрів з різними швидкостями. Температура фіксувалася хромель-алюмелевою термпарою. Вимірні комірки дозволяли проводити підрахунок видовження з точністю  $10^{-4}$  і визначати коефіцієнт лінійного розширення з похибкою  $\pm 5$  %.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

Згідно [10-13] температурну залежність показника заломлення можна описати таким виразом:

$$\frac{dn}{dT} = \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_r - br \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right)_T, \quad (3)$$

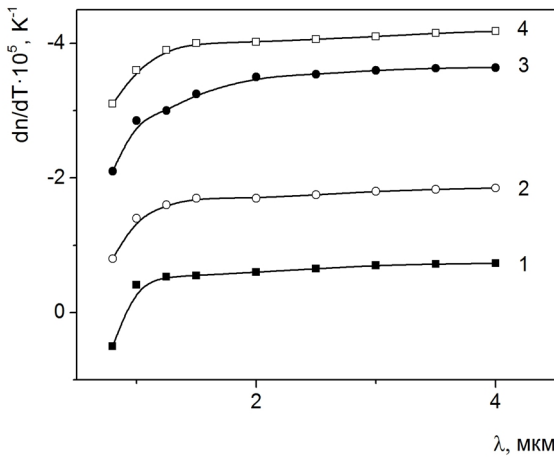
де  $\rho$  – густина,  $\beta$  – коефіцієнт об'ємного розширення. Перший член у правій частині рівняння (3) характеризує зміну  $n$  за рахунок зміни рефракції, другий – за рахунок фотопружного ефекту. На відміну від оксидних стекел, для яких перший член в (4) завжди значно більший, ніж другий [11], у випадку халькогенідних стекел ці члени однакового порядку, що дозволяє одержати скло із додатнім, нульовим та від'ємним значеннями  $dn/dT$ .

Поккельс встановив, що температурні зміни показника заломлення твердих тіл обумовлені двома факторами [14]: деформацією, що виникає при зміні температури, яка через фотопружний ефект викликає зміну показника заломлення; прямий вплив температури на показник заломлення. Отже температурну поведінку можна описати виразом:

$$\frac{dn}{dT} = \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\delta i \varphi} + \frac{\partial n}{\partial T}, \quad (4)$$

В цьому виразі  $dn/dT$  – експериментально спостережувана зміна показника заломлення внаслідок варіації температури,  $(\partial n / \partial T)_{\text{розш}}$  – зміна, викликана тепловим розширенням, а  $\partial n / \partial T$  – істинний температурний коефіцієнт зміни показника заломлення.

Взагалі, при дослідженні термооптичних властивостей стекел намагаються виявити і окремо оцінити ефекти зміни числа часток в одиниці об'єму, залежності поляризованості від густини (фотопружний ефект) і залежності поляризованості від температури, вважаючи, що ці ефекти утворюють три незалежні складові величин  $dn/dT$ . Для аналізу



**Рис. 1.** Спектральна залежність  $dn/dT$  скловидних сплавів розрізу  $(Ag_2S)_x \cdot (As_2S_3)_{100-x}$ : 1 –  $As_{40}S_{60}$ ; 2 –  $x = 5$ ; 3 – 10; 4 – 15.

залежностей  $n(T)$ , в основному, використовуються дисперсійні вирази, аналогічні виразам Зельмейера або Лоренц-Лорентца [10, 15], де коефіцієнт  $dn/dT$  знаходиться з температурних залежностей власних частот і дисперсійних параметрів еквівалентних осциляторів, або ж для цієї мети застосовуються співвідношення, які пов'язують показник заломлення та ширину забороненої зони (до прикладу, відоме правило Мосса [11], співвідношення Уемпла-Ді Доменіко і Равіндрі [10], оптико-рефрактометричну закономірність [16] і т.д). Температурна залежність  $n$  визначалась через зміщення краю власного поглинання з температурою, а впливом вищележачих власних резонансів нехтували. Такий підхід [17] дозволив дати в цілому задовільне якісне описання

поведінки температурних залежностей  $n(T)$  як в кристалічних, так і в аморфних напівпровідниках, в тому числі визначити знак  $dn/dT$  і провести оцінку величини ТКПЗ з точністю в межах порядку.

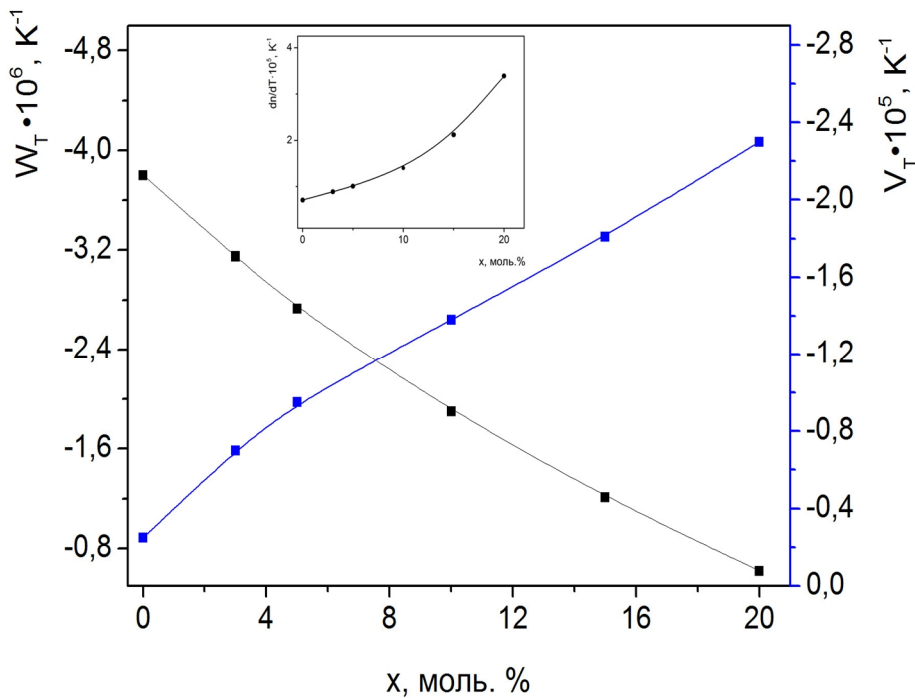
На рис. 1 приведена спектральна залежність  $dn/dT$  скловидних сплавів системи  $Ag_2S-As_2S_3$ , звідки випливає, що  $dn/dT$  слабо залежить від довжини хвилі  $\lambda$ , а помітна спектральна залежність починає проявлятися в області  $\lambda < 1,5$  мкм. Для скла  $As_2S_3$  параметр  $dn/dT$  при варіації довжини хвилі в області  $\lambda \sim 1$  мкм змінює знак, а для інших складів характерно його від'ємне значення. Крім цього, для всіх досліджених складів спостерігається суттєва залежність температурного коефіцієнта показника заломлення (ТКПЗ) від температури:  $dn/dT$  росте при підвищенні  $T$ .

Згідно [17], використовуючи одноосциляторну модель, коефіцієнт  $\beta = dn/dT$  для твердих тіл в області, віддаленій від смуг фононного поглинання ( $\lambda > 10 \div 12$  мкм), можна представити у вигляді суми двох складових:

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{6\pi c_e}{n} a - \frac{4\pi c_e}{n} \frac{1}{w_g} \frac{dw_g}{dT} \frac{1}{1 - \left(\frac{w}{w_g}\right)^2}, \quad (5)$$

де  $a$  – коефіцієнт лінійного розширення,  $\chi_e$  – електронна поляризованість (сприйнятливість),  $\omega_g$  – частота осцилятора. Перша складова виникає за рахунок зміни з температурою густини речовини, друга – за рахунок температурної зміни його електронної структури, тобто зміна величини  $\omega_g$ .

Враховуючи, що параметр  $d\omega_g/dT$  як правило, від'ємний, складові (6) відповідно мають протилежні знаки. У видимій області спектра для ХСН системи переважаючий вклад в  $dn/dT$  вносить перша



**Рис. 2.** Концентраційна залежність термохвильових аберацій  $W$  і  $V_T$ . На вставці – залежність ТКПЗ від складу сплавів.

складова. По мірі наближення до смуги власного поглинання ( $\omega \rightarrow \omega_g$ ) збільшується вклад другої складової, і при певній (характерній) довжині хвилі  $\lambda_0$  вказані складові взаємно врівноважуються ( $dn/dT = 0$ ), і для довжин хвиль, менших за деяку граничну  $\lambda_0$  вже друга складова визначає знак температурної похідної  $n$ . Крім цього отримані результати показують, що значення  $\lambda_0$  залежить від величини забороненої зони досліджуваних стекол, або іншими словами, чим менша  $\omega_g$ , тим більша  $\lambda_0$ . Для досліджуваних стекол визначені величини  $\lambda_0$  знаходяться в діапазоні 1–3 мкм. Серед досліджуваних сплавів системи Ag-As-S тільки стехіометричний склад  $As_2S_3$  приймає значення  $dn/dT = 0$  при визначеному значенні  $\lambda_0$ , рівному  $\sim 0,96$  мкм. Для інших складів величини  $\lambda_0 \rightarrow dn/dT = 0$  знаходяться за межами досліджуваної області спектра. Від'ємне значення коефіцієнта  $dn/dT$  вказує на той факт, що в досліджуваній частині спектру домінуючу роль відіграє температурна зміна густини стекол. На рис. 2 наведені концентраційні залежності параметра  $dn/dT$  і термохвильової аберації.

Отже, одноосциляторна модель з якісної сторони добре пояснює експериментальні результати, в кількісному відношенні, згідно [17], дана модель дає хороші результати для  $\lambda > 1,5$  мкм (тобто далі від смуг поглинання). Якщо ж, виходячи з виразу (5) і використовуючи значення  $d\omega_g/dT$ , приведені в [18] знайти величину  $\lambda_0$ , то вона буде майже в  $\sim 1,5$  рази менша експериментальної, тобто поблизу області власного поглинання дана модель непридатна для кількісних оцінок. Справа в тому, що енергетичний стан ХСН повинен описуватися за допомогою декількох осциляторів з різними силами  $i$ , тоді відповідно, якщо в області, віддаленій від смуг власного поглинання, осцилятори можна замінити ефективними, то в менш віддалених областях необхідно враховувати всі осцилятори окремо.

Для аналізу залежності  $dn/dT$  від  $T$  продиференціюємо вираз (5). Якщо знехтувати відносно незначним (для області  $\lambda > 3$  мкм) другим членом, тоді отримаємо:

$$\frac{d}{dT} \frac{dn}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{6pc_e}{n} a, \quad (6)$$

Таким чином, залежність  $dn/dT$  від  $T$  визначається залежністю  $a$  від  $T$  (врахування залежності  $n$  і  $\chi_e$  від температури вносить в даному випадку несуттєво малі поправки). Крім цього, з рівності (6) випливає, що поведінка температурної залежності коефіцієнта  $dn/dT$  і величини  $(6\pi\chi_e/n)a$  є симбатною, тобто вони повинні бути взаємно паралельні. На рис. 3, як приклад, наведено вказані залежності для  $As_2S_3$  при  $\lambda = 3$  мкм.

Вираз (5) неприйнятний для описання залежності  $dn/dT$  від  $T$  для  $\lambda < 1$  мкм і особливо в точці  $\lambda_0$ , де  $d^2n/dT^2 \sim 0$ . При цьому, якщо навіть враховувати інші члени, отримані при диференціюванні (6), значення

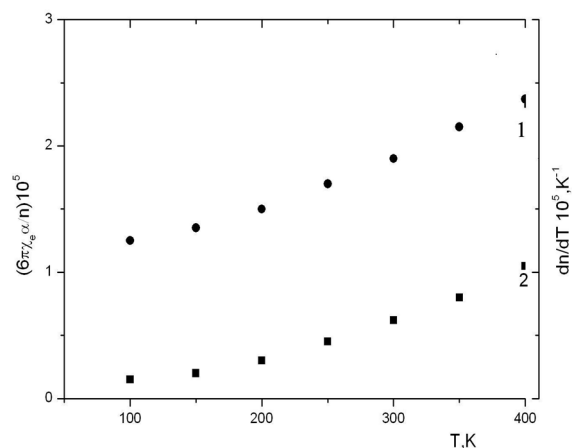


Рис. 3. Температурна залежність величини  $(6\pi\chi_e/n)\alpha$  (1) і коефіцієнта  $dn/dT$  (2) для скла  $As_{40}S_{60}$ .

$dn/dT \sim 0$  можна отримати лише при  $\omega$ , дуже близьких до  $\omega_g$ . Це означає, що одноосциляторна модель не може бути застосована для кількісних оцінок в спектральній області, близькій до смуг власного поглинання. Виходячи з отриманих результатів дослідження температурно-спектральних залежностей показника заломлення стекол системи, одноосциляторна модель з якісного боку непогано пояснює отримані результати. Проте, незважаючи на ряд спрощень, зроблених при розрахунках, співвідношення (6) на основі цієї моделі, задовільно описує залежність  $dn/dT$  від  $\lambda$  і  $T$  в області прозорості для стекол системи Ag-As-S може бути використане для аналізу залежностей  $n(T)$ , і для інших багатокомпонентних скловидних халькогенідних напівпровідників.

## Висновки

Показано, що температурно-спектральну залежність показника заломлення скловидних сплавів системи Ag-As-S можна задовільно пояснити в рамках одноосциляторної моделі. Величина і знак температурного коефіцієнта показника заломлення визначається двома вкладками: за рахунок зміни з температурою густини стекол і температурною зміною енергетичної структури скла. Встановлено, що вказана модель непридатна для кількісних оцінок в спектральній області, близькій до смуг власного поглинання.

**Шпак О.І.** – науковий співробітник НДІ ФХТТ, викладач кафедри ПЗС;

**Студеняк І.П.** – професор, доктор фізико-математичних наук;

**Шпак І.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] O. Shpak, M. Pop, I. Shpak, I. Studenyak, J. Optical Materials 35, 297 (2012).
- [2] J. Adamand, X. Zang, Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications (Woodhead, Oxford, 2014).
- [3] J. Pedlikova, J. Zavadil, O. Prochazkova, D. Lezal, J. of Optoelectronics and Advanced Materials 9(6), 1679 (2007).
- [4] M. Kozicki, M. Mitkova, J. Non-Gryst. Solids 352(6-7), 567 (2006).
- [5] S. Miyatani, J. of Phys. Soc. J. 50(10), 3415 (2001).
- [6] А.В. Мезенов, Л.Н. Сомс, А.И. Степанов, Термооптика твердотельных лазеров (Машиностроение, Ленинград, 1986).
- [7] О.С. Щавелев, Оптико-механическая промышленность (ОМП) 7, 73 (1974).
- [8] О.С. Щавелев, Физика и химия стекла 2(5), 449 (1975).
- [9] П.П. Пуга, Температурные спектрально-структурные изменения и оптические свойства халькогенидных стекол  $A^V-B^{VI}-C^{VII}$ : автореф. дис. на соискание уч. степени докт. физ.-мат. наук: спец. 01.04.05 "Оптика" / Пуга Павло Павлович; Институт физики НАН Украины. – К., 1989. – 36 с.
- [10] С.С. Бацанов, Структурная рефрактометрия (Высшая школа, Москва, 1976).
- [11] Т. Мосс, Оптические свойства полупроводников (Иностранная литература, Москва, 1961).
- [12] А.И. Ерохин, Н.В. Марачевский, Ф.С. Файзулло, А.И. Ерохин, Н.В. Марачевский, Ф.С. Файзулло, ЖЭТФ 74(4), 755 (1978).
- [13] R.M. Waxler, G.M. Gleek, J. Res. Mat. Bur. Stand. A. 77(6), 755 (1973).
- [14] Т. Нарасимхамурти, Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов (Мир, Москва, 1984).
- [15] G.N. Ramachandran, Proc. Indian Acad. Sci. A25, 481 (1947).
- [16] А.Н. Борец, УФЖ 28(9), 1346 (1983).
- [17] Y.F. Tsay, D. Bendov, S.S. Mitra, Phys. Rev. B. 8(6), 2688 (1973).
- [18] А.Н. Борец, В.В. Химинец, И.Д. Туряница, А.А. Кикинеши, Д.Г. Семак, Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства, применение) (Высшая школа, Львов, 1987).

O. Shpak, I. Studenyak, I. Shpak

## Temperature Dependence of the Refractive Index of Vitreous Alloys of the Ag-As-S System

*Uzhgorod National University, Ukraine, Uzhgorod, Pidhirna Street, 46; e-mail: [shpak.univ@gmail.com](mailto:shpak.univ@gmail.com)*

The temperature coefficient of refractive index  $dn/dT$  is determined for glassy alloys of the system along the  $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{100-x}$ , direction ( $0 < x < 20$ ) in the spectral interval of 1–5  $\mu m$  at temperature of 77– 400 K the glasses in question are shown to take negative values of  $dn/dT$  depending on the composition and wavelength. The dependence of the coefficient on spectrum and temperature is studied using a single oscillator model.

**Keywords:** chalcogenide glasses, temperature coefficient of refractive index, single oscillator model, absorption band.



П.М. Фочук<sup>1</sup>, В.П. Шафранюк<sup>2</sup>, Г.І. Раренко<sup>1</sup>, Є.С. Никонюк<sup>3</sup>,  
А.І. Канак<sup>1</sup>, З.І. Захарук<sup>1</sup>

## Вплив іонізуючого випромінювання на структуру, електрофізичні і оптичні характеристики кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці,  
Україна 58012, e-mail: [a.kanak@chnu.edu.ua](mailto:a.kanak@chnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Буковинський державний медичний університет, пл. Театральна, 2, 58002 Чернівці, Україна,  
e-mail: [microel-dpt@chnu.edu.ua](mailto:microel-dpt@chnu.edu.ua)

<sup>3</sup>Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33028 Рівне,  
Україна, e-mail: [semirivne@gmail.com](mailto:semirivne@gmail.com)

На основі рентгенівських досліджень були оптимізовані умови вирощування кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $0,02 \leq x \leq 0,1$ ) високої структурної досконалості. В одержаних кристалах досліджені зміни структури, електричних параметрів і оптичного пропускання при опроміненні зразків  $\gamma$ -,  $\beta$ - випромінюванням. При опроміненні  $\gamma$ -квантами джерела  $^{60}Co$  дозою  $\Phi \geq 10^5$  Гр спостерігалось незначне погіршення структури і оптичного пропускання зразків, збільшення концентрації дірок  $p$  і зменшення рухливості носіїв заряду  $m$  в кристалах  $p$ -типу. Протягом 30 - 40 діб значення  $p$  і  $m$  релаксували до вихідних значень. Зміни структурної досконалості, оптичного пропускання і електричних параметрів зразків, опромінених електронами, були більш суттєвими.

**Ключові слова:** тверді розчини  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , іонізуюче випромінювання, структура, рентгенівські дослідження, оптичне пропускання, електрофізичні властивості

Стаття постуила до редакції 11.07.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

### Вступ

Інтерес до кристалів твердих розчинів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  обумовлений перспективами їх практичного застосування в якості різних приладів оптоелектроніки. Останнім часом все більшу увагу привертає застосування твердих розчинів на основі телуриду кадмію з невеликим вмістом цинку в якості детекторів іонізуючого випромінювання [1, 2, 3].

Проблема одержання досконалих кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  з відтворюваними наперед заданими параметрами для створення детекторів іонізуючого випромінювання наразі ще не вирішена [2]. На жаль, через недоліки в якості цього матеріалу,  $CdZnTe$ -спектрометри з високою роздільною здатністю обмежені відносно невеликими розмірами, що робить їх неефективними для виявлення високих енергій фотонів та для слабких сигналів випромінювання, якщо детектор знаходиться на відстані від об'єкта. В зв'язку з цим необхідно суттєво поліпшити якість матеріалу для детекторів завдяки оптимізації технології його одержання.

Оскільки такі детектори мають працювати в умовах інтенсивного опромінення, важливо знати, наскільки змінюються параметри матеріалу і його поверхні під час проведення вимірів. В роботі [4] досліджувалася поведінка  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$  детектора в середовищі з підвищеним рівнем радіації шляхом вивчення впливів на дефектні стани матеріалу, індукованого  $\gamma$ -опроміненням. Автори [5] вивчали процес відновлення опромінюваних детекторів. Було показано, що опромінення  $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ -детекторів зі збільшенням доз/флюенсів іонізуючого випромінювання, суттєво впливає на їх спектроскопічну продуктивність. В огляді робіт про зміну основних характеристик детекторів корпускулярного і  $\gamma$ -випромінювання під час експлуатації [6] відмічено, що, не дивлячись на те, що стабільні радіаційні пошкодження при тривалому опроміненні накопичуються поступово, деградація дозиметричних і спектрометричних властивостей при великих дозах може відбуватися пороговим чином. Причому, деградація  $CdTe$  при  $\gamma$ -опроміненні починається з менших доз, ніж  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ . В роботах [7, 8] вивчено вплив опромінення різними потоками

$\gamma$ -квантів на низькотемпературну фотолюмінесценцію кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x = 0,05$ ). Виявлено, що  $\gamma$ -опромінення кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  значно змінює вигляд їх низькотемпературних спектрів фотолюмінесценції.

З метою коректування технології вирощування великих досконалих кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  в даній роботі проводились дослідження їх структурної досконалості в залежності від умов вирощування та було вивчено вплив іонізуючого опромінення на параметри вирощених кристалів.

## I. Методика експерименту

Тверді розчини  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $0,02 \leq x \leq 0,1$ ) синтезували з вихідних компонент в графітованих кварцових ампулах. Ампулу поміщали в трьохзонну піч під кутом  $45^\circ$  до горизонту. При нагріві температуру всіх зон підтримували однаковою. Нагрівання проводили до температури на  $\sim 20$  К вище температури плавлення твердого розчину. Після гомогенізації розплаву та обертання ампули навколо осі для перемішування розчину, встановлювали градієнт температури вздовж ампули і при програмному зменшенні потужності печі здійснювали вертикальну спрямовану кристалізацію. Отримували полікристалічний злиток з блоками, витягнутими вздовж ампули. Вирощування кристала і подальший відпал злитка проводили після його синтезу без розгерметизації ампули. Це дозволяло уникнути можливих забруднень матеріалу при його перезавантаженні. Кристали вирощували методом Бріджмена. При цьому, використовували як традиційну, так і модифіковану установку, описану в роботі [9]. В модифікованій установці, порушення монотонності руху контейнера з розплавом, яке негативно впливає на структуру вирощеного кристалу, усувалося завдяки переміщенню масивного нагрівника відносно нерухомого контейнера з матеріалом.

З метою покращення однорідності складу кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  була також застосована установка вирощування кристалів методом зонної плавки під кутом до горизонту. Нагрівач печі для вирощування складався з кількох незалежних секцій, що давало можливість створювати різноманітні температурні профілі і контролювано змінювати величину градієнта температури на фронті кристалізації. В даній установці, під час росту, проводили обертання циліндричного контейнера з матеріалом навколо його осі. Це зумовлювало вирівнювання фронту кристалізації і інтенсивне перемішування розплаву.

Для дослідження кристалічної структури вирощених кристалів було використано такі взаємодоповнюючі методи, як рентгенодифракційна топографія на відбивання (метод Берга-Баррета), на проходження (метод Ланга) та метод двокристалічного спектрометра (ДКС) [10]. Необхідно відмітити, що ці методи є експресними, неруйнівними і дають можливість візуалізувати дефекти, які виникають у процесі вирощування

(двійники, малокутові границі, дислокації, тощо), що дозволяє корегувати технологічні процеси вирощування.

Вирощені злитки  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  орієнтувалися по кристалографічних площинах (111) і (110), які були близькі до осі росту. Кристалографічна орієнтація злитків та пластин, а також визначення розорієнтації їх поверхонь здійснювалися рентген-дифрактометричним методом з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-ЗМ, гоніометра ГУР-8 і стандартних пристроїв, що входять в комплект гоніометра.

Особлива увага була приділена підготовці поверхні пластин для дослідження структури. Різання, шліфування і механічне полірування кристалів приводить до появи порушеного шару значної глибини, який спотворює властивості матеріалу. Найбільш простий спосіб зняття пошкодженого шару - глибоке хімічне травлення в 8 %-му розчині бром у метанолі, однак при цьому виникає рельєфність поверхні. Це пов'язано з тим, що хімічний травник видаляє в першу чергу більш порушені частини монокристала, в результаті утворюється поверхня з глибокими лунками. Істотно зменшити глибину порушеного шару, не викликаючи при цьому забруднення поверхні і появи рельєфу можливо за допомогою хіміко-механічного полірування (ХМП) [11, 12]. При підготовці зразків були використані обидві методики обробки. ХМП зразків  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  проводилась композиціями з колоїдним кремнеземом наступного складу: аміноетоксіяеросіл (АЕА),  $H_2O_2$ ,  $NaOH$ ,  $C_3H_8O_3$ . Використання в якості абразивного матеріалу ультрадисперсних порошоків АЕА розміром 2 – 20 нм не повинно викликати суттєвих порушень структури поверхні.

Технологічні процеси вирощування кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  корегувалися за результатами рентгенодифракційних досліджень. Структурні дослідження вирощених кристалів проводились модифікованим методом Берга-Баррета з використанням симетричних (111), (220), (333), (440) і асиметричних відбивань (422), (440), (511). У цьому методі використовувалась гострофокусна рентгенівська трубка БСМ-1 з мідним і молібденовим анодами. Розмір фокуса складав 50 мкм, що дало можливість одержати велику роздільну здатність  $\sim 0,5$  мкм.

Найбільш чітке уявлення про дислокаційну структуру кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  дає застосування методу Ланга [10]. Однак, динамічні осциляції при дифракції рентгенівських променів можна отримати тільки у дуже досконалих кристалах на тонких зразках, в яких  $m < 1$ , де  $m$  - лінійний коефіцієнт поглинання, а  $t$  - товщина зразка ( $130 \div 200$  мкм). Такі зразки  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  виготовлялись за спеціальною методикою, яка полягала в тому, що на плоскопаралельній пластині з однієї сторони посередині вишліфовувалась канавка шириною 10 мм на глибину  $\frac{1}{2}$  товщини пластини. З протилежної сторони, повернувши пластину на  $90^\circ$ , вишліфовувалась така ж канавка на глибину  $\frac{1}{2}$  товщини пластини. Внаслідок цього, на перехресті канавок товщина "вікна" у центрі зразка становила  $\frac{1}{2}$



товщини пластини, а матриця мала товщину пластини. Такий спосіб виготовлення зразків з тонким “вікном” для проходження рентгенівських променів дав можливість уникнути їх деформацій при кріпленні під час дослідження. Вхідна поверхня зразків була перпендикулярною до кристалографічного напрямку [111].

Вимірювання параметра ґратки  $a$  проводилися на рентгенівській установці ДРОН за методом Бонда [10]. Точність вимірювання величини  $a$  була в межах  $\pm 0,00002$  нм.

Для вимірів електричних характеристик із вирощених кристалів виготовляли поліровані зразки у формі прямокутних паралелепіпедів розміром  $(12 \times 2 \times 1,5)$  мм<sup>3</sup>. Струмові контакти і дві пари симетричних холлівських контактів до зразків виготовляли шляхом осадження шару міді з краплі  $\text{CuSO}_4$  з наступним пропаюванням сплавом  $\text{In-Sn}$ . Вимірювання проводили на постійному струмі в магнітному полі з індукцією 0,5 Тл. Сигнали фіксували електрометром з вхідним опором  $10^{12}$  Ом і чутливістю 0,1 мВ. Досліджували питому електропровідність  $\sigma$ , коефіцієнт Холла  $R_H$  і холлівську рухливість носіїв струму  $\mu = \sigma R_H$  при температурі  $T = 290$  К.

ІЧ-спектри пропускання в області довжин хвиль 400-1500 нм вимірювалися на спектрофотометрі USB Ocean Optics 2000+ з оптичною роздільною здатністю 1,0 нм. В області довжин хвиль 2,4–25 мкм ІЧ-спектри пропускання вимірювалися на спектрофотометрі ИКС-29.

Опромінення  $\gamma$ -квантами проводилося на установці МРХ-25М (джерело  $^{60}\text{Co}$ , енергія  $\gamma$ -квантів становила 1,17 МеВ),  $\beta$ -опромінення проводилося на установці «Аргус» з питомою дозою  $10^{10}$  електрон/см<sup>2</sup>·с (енергія електронів становила 1 МеВ).

## II. Результати та їх обговорення

Досліджувані кристали  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  характеризувались нерівномірним розподілом дефектів структури, як по довжині, так і по перерізу злитків.

Якість поверхні зразків сильно залежала від методики обробки. На рис.1а представлена рентгенівська топограма пластин  $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$  після тривалого травлення, яка одержана із застосуванням косонесиметричної схеми на відбивання ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, відбивання (511)). Використовувалися такі площини відбивання, коли кут між вхідною площиною і площиною відбивання був мінімальним, що дає можливість зменшити екстинційну товщину, а це, в свою чергу, дозволяє виявити рельєф поверхні та дефекти структури в тонких приповерхневих шарах [13].

Найкращі результати були одержані при обробці поверхонь кристалів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  за допомогою колоїдно-кремнеземної композиції. На рис.1б приведена топограма поверхні кристала  $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$  після хіміко-механічного полірування. Порівнюючи топограми представлені на рис.1а і рис.1б можна помітити велику різницю у плоскопаралельності

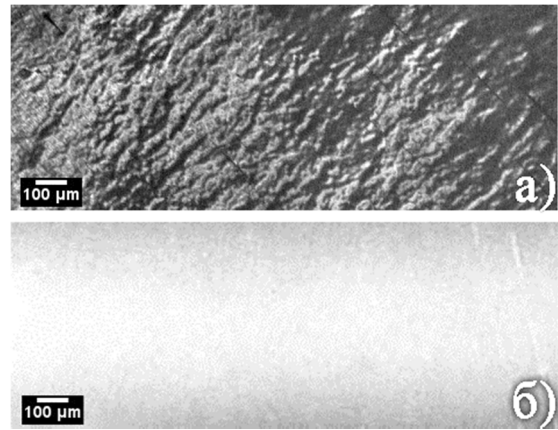


Рис. 1. Рентгенівські топограми поверхні кристалів  $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$  після різної обробки: а) хімічного травлення, б) хіміко-механічного полірування композицією колоїдного кремнезему.

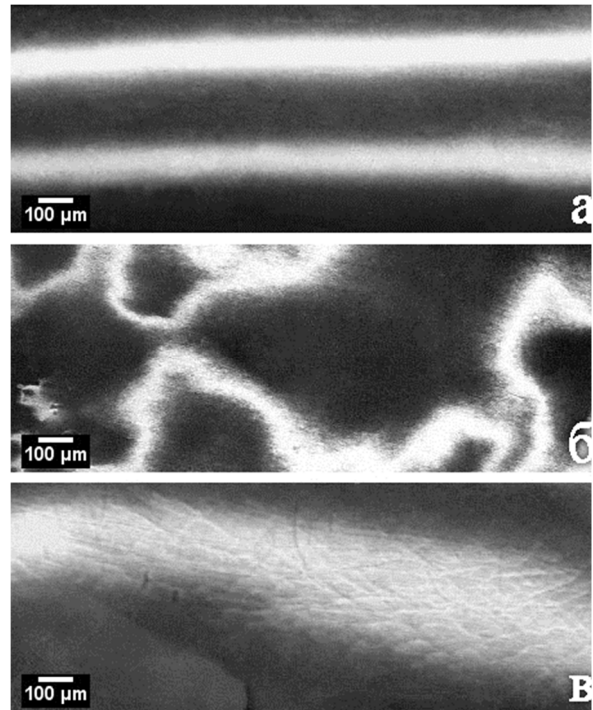


Рис. 2. Рентгенівські топограми кристалів  $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ : а) структурно-досконалий кристал, вирощений за оптимізованою технологією; б) дефектний кристал, одержаний за традиційною методикою; в) кристал з напруженнями, обумовленими неоднорідністю параметра ґратки.  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -випромінювання, відбивання (333).

оброблених поверхонь.

Топограма досконого кристалу містить на позитиві дві паралельні прямі світлі смуги, які являються фрагментами конусів Косселя  $\text{K}\alpha_1$  і  $\text{K}\alpha_2$  (рис. 2а). Якщо у кристалі присутні спотворення ідеальної структури, вони проявляються у викривленні атомних площин, градієнта параметра ґратки, наявності малокутових границь, двійників та ін. Такі дефекти приводять до викривлення косселівських ліній, утворення замкнутих контурів, збільшення їх кількості до трьох і більше (рис. 2б).

Дані топограми були одержані на кристалах, вирощених традиційним методом Бріджмена з охолодженням в режимі виключеної печі. Як було встановлено, кристали вирощені з використанням рухомого нагрівника, мали значно досконалішу структуру, ніж отримані на традиційній установці.

Одержання великих монокристалів залежить від форми контейнера. Найбільш високий вихід великих монокристалів ми спостерігали при вирощуванні кристалів в циліндричному кварцевому контейнері діаметром 50-60 мм з подвійними стінками та плоским дном і тепловідводом розташованим по центру дна контейнера [14]. При переміщенні ампули в холодну частину печі зародження кристалу відбувалося в точці, де був прикріплений тепловідвід, а подальший ріст – в оточенні розплаву. Завдяки цьому, усувався тиск стінок контейнера на зародок кристалу і покращувалася його структура. На рис. 2а представлені топограми, характерні для кристалів  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  вирощених в таких ампулах в установці з модифікованим рухомих нагрівником. Спостерігалось чітке розділення дублетів  $K\alpha_1$  і  $K\alpha_2$  для різних відбивань, що підтверджує відсутність у кристалах макронапруг, блоків, двійників та ін.

Була досліджена однорідність розподілу параметра ґратки  $a$  по перерізу і довжині злитків  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  при фіксованому значенні  $x$ , розрахованому для завантаження компонентів. У всіх кристалах вирощених модифікованим методом Бріджмена, по радіальному перерізу злитків величина  $a$  істотно не змінюється. Незначну зміну величини  $a$  виявлено тільки в перерізі широких злитків (діаметром більше 30 мм), охолоджених після вирощування з швидкістю, що перевищувала 100 К/год.

Істотніша зміна величини  $a$  (до 10 %) спостерігається вздовж осі злитків. Оптичні дослідження показали, що при цьому відбувається збільшення значення граничної довжини хвилі оптичного пропускання по злитку від початку росту до кінця. Зміна складу твердого розчину по довжині особливо суттєва при вищому вмісті цинку ( $x > 0,04$ ). В таких кристалах неоднорідність величини  $a$  викликає напруження в кристалічній ґратці (рис. 2в). З метою вирівнювання складу злитка проводився тривалий (48÷30 год) відпал кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  при температурах від 1370 К до 1000 К одразу після вирощування в установці Бріджмена. За допомогою такого відпалу вдалося зменшити неоднорідність по величині  $a$  до 5 %.

Однорідність величини  $a$  вздовж осі злитків вдалося забезпечити при вирощуванні кристалів методом зонної плавки з обертанням циліндричного контейнера з матеріалом навколо його осі під кутом до горизонту. В таких умовах забезпечувався майже рівномірний розподіл компонент по всьому об'єму. Однак, моноклоки в злитках, вирощених таким методом були меншими, ніж в кристалах, одержаних модифікованим методом Бріджмена в ампулах спеціальної форми.

Зразки кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , які не містили блоків, двійників досліджувались за допомогою ДКС. Кількісну оцінку ступеня досконалості даних кристалів проводили шляхом порівняння

експериментально отриманих значень півширин кривих гойдання  $q_{екс}$  з теоретично обчисленими величинами  $q_{теор}$ . Так, для відбивань (111), (220), (440), (422) ідеального кристала  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  теоретичне значення півширин кривих гойдання відповідно дорівнюють  $\sim 24,7''$ ,  $17''$ ,  $13''$ ,  $16,5''$ . Для реальних кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$   $q_{екс} > q_{теор}$ , що зумовлено наявністю таких дефектів, як дислокації, включення, мікропорушення. По уширенню кривих гойдання  $\Delta q$ , визначалась густина дислокацій  $N_d$ , яка служить кількісною інтегральною оцінкою досконалості кристалів:

$$N_d = \frac{\Delta q^2}{9,42 \cdot b^2},$$

де  $\Delta q = (q_{екс}^2 - q_{теор}^2)^{1/2}$ ,  $\mathbf{r}$  – вектор Бюргерса.

Дослідження показали, що середня густина дислокацій у великих блоках знаходиться у межах  $4 \cdot 10^3 \div 10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Відібрані для опромінення зразки  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  відзначались високою структурною досконалістю і однорідністю, а значення півширин кривих гойдання були близькі до теоретичних  $\sim 25''$  для (111) (рис.4, крива 1). На рис. 3 приведено топограми ( $\overline{4}22$ ) таких зразків до і після  $\gamma$ -опромінення. На топограмі до опромінення чітко видно дислокаційну сітку з ліній підвищеної інтенсивності (рис. 3а). Скупчення наявних дислокацій призводять до утворення широких дислокаційних смуг ковзання, які на топограмах проявляються у вигляді трикутників, що характерно для кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  високої досконалості з густиною дислокацій  $< 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Слід відмітити, що контраст дислокацій буде максимальний, коли вектор дифракції  $\mathbf{g}$  і вектор Бюргерса  $\mathbf{b}$  будуть паралельні і буде нульовим, коли вони взаємно перпендикулярні. Після опромінення дозою  $10^5$  Гр структура зразка  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  змінювалася, про що свідчить розмитість зображення дислокацій, що пов'язано з градієнтом напруг по товщині зразка (рис. 3б).

3 одержаних результатів після  $\gamma$ -опромінення,

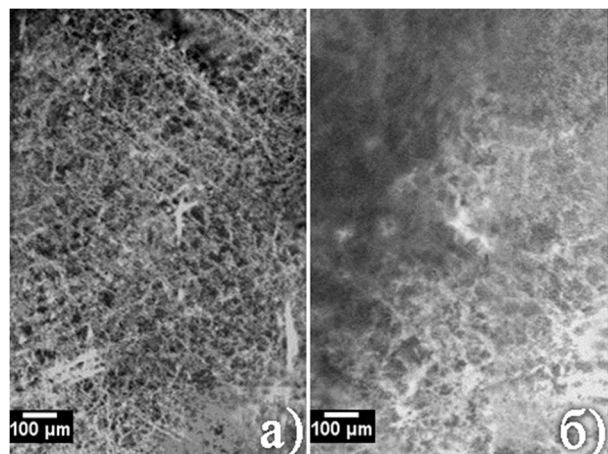
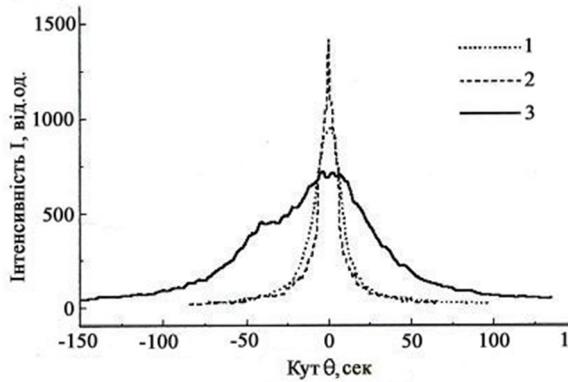
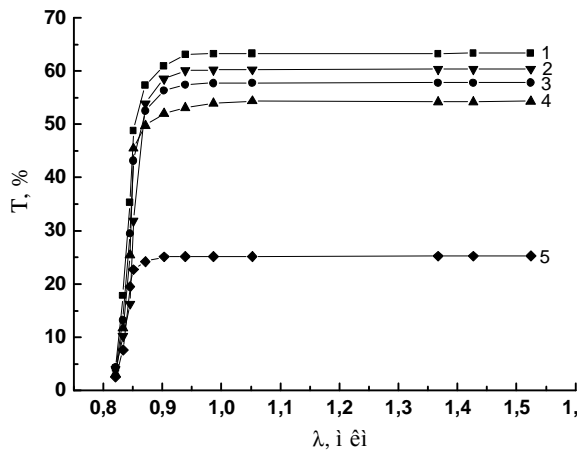


Рис. 3. Рентгенівські топограми, одержані методом Ланга, зразків  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ : а) до опромінення, б) після  $\gamma$ -опромінення.



**Рис. 4.** Рентгено-дифракційні криві гойдання (CuK $\alpha$ -випромінювання, відбивання (111)), одержані на зразках Cd<sub>0,96</sub>Zn<sub>0,04</sub>Te: 1 - до опромінення; 2 - після зняття порушеного шару  $\gamma$ -опроміненого зразка; 3 - після  $\gamma$ -опромінення  $\Phi \sim 10^4$  Гр.



**Рис. 5.** Спектральна залежність оптичного пропускання зразків Cd<sub>0,96</sub>Zn<sub>0,04</sub>Te товщиною 1 мм до і після опромінення: 1 -  $\gamma$ -опромінення  $\Phi \sim 10^4$  Гр (після додаткової поліровки); 2 - до опромінення; 3 -  $\gamma$ -опромінення  $\Phi \sim 10^4$  Гр (без додаткової поліровки); 4 -  $\gamma$ -опромінення  $\Phi \sim 10^5$  Гр; 5 -  $\beta$ -опромінення  $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>.

можна зробити висновок, що збільшення дози опромінення до  $\Phi \sim 10^4$  Гр призводить до збільшення товщини порушеного шару (до 0,2 мкм). Це відповідним чином відображається на уширенні відбитих рефлексів CuK $\alpha$  при різних порядках відбивань, а також на зміні форми кривих гойдання і збільшення їх півширин (рис.4, крива 3). Після зняття даного пошкодженого шару хімічним травленням спостерігається зменшення півширини кривих гойдання (рис.4, крива 2), ріст когерентної складової відбивання, а також більш чітке зображення косселівських ліній CuK $\alpha_{1,2}$ , що свідчить про покращення структури зразків після опромінення.

Отримані результати можна пояснити тим, що генеровані при опроміненні кристалів Cd<sub>0,96</sub>Zn<sub>0,04</sub>Te

первинні радіаційні дефекти термічно нестабільні і достатньо рухливі. В процесі міграції по кристалу вони можуть анігілювати, або утворювати більш стабільні комплекси як один з одним, так і з домішковими атомами. При високоенергетичному  $\gamma$ -опроміненні зароджуються переважно точкові дефекти типу Френкеля або Шотткі. Так як такого роду зразки містять високі концентрації дислокацій, мікродефектів і точкових дефектів, то дія  $\gamma$ -опромінення призводить до активізації анігіляційних процесів і більш рівного перерозподілу дефектів.

Таким чином, приведені результати досліджень у випадку дії дози  $\gamma$ -опромінення ( $\Phi \sim 10^4$  Гр), свідчать про незначні структурні зміни в кристалах твердих розчинів на основі телуриду кадмію, при чому ступінь структурної досконалості в об'ємі навіть дещо зростає. Це підтверджується результатами оптичних досліджень  $\gamma$ -опроміненних зразків ( $\Phi \sim 10^4$  Гр), в яких спостерігається незначне зростання оптичного пропускання після зняття порушеного шару (рис. 5, крива 1).

Проводились виміри спектральної залежності пропускання  $\gamma$ -опроміненних зразків ( $\Phi \sim 10^5$  Гр), які витримувались при кімнатній температурі протягом місяця. Якщо безпосередньо перед вимірюванням поверхню таких зразків полірували для зняття приповерхневого шару, то прозорість кристалу при 77 К зростала. Це означає, що при збереженні опроміненних кристалів частина радіаційних дефектів із об'єму дифундує на поверхню, утворюючи приповерхневу тонку (40-80 мкм) область, яка сильно поглинає світло в широкому спектральному інтервалі довжин хвиль. Варто відмітити, що полірування контрольного неопроміненого зразка практично не впливало на його прозорість. Опромінена поверхня в даному випадку виступає гетером, що призводить до покращення кристалічної структури матеріалу.

Зміну оптичного пропускання інфрачервоного випромінювання та структури зразків Cd<sub>0,96</sub>Zn<sub>0,04</sub>Te викликає  $\beta$ -опромінення дозами  $10^{15} \div 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Взаємодоповнюючі рентгенівські і оптичні дослідження показали, що в опроміненних такими дозами кристалах відбувається збільшення концентрації радіаційних дефектів в об'ємі кристалу, про що свідчать зміни кривих гойдання і коефіцієнта поглинання (рис. 5, крива 5). Такі зміни оптичних властивостей після опромінення не можна пояснити впливом тільки одних хвостів густини станів, що виникають внаслідок флуктуацій випадкового електричного поля заряджених дефектів. Зміну стану ґратки в опроміненних зразках можуть викликати внутрішні механічні напруги та дефекти, які виникли внаслідок опромінення. Після опромінення структура кристалів Cd<sub>0,96</sub>Zn<sub>0,04</sub>Te помітно погіршується, про що свідчить розмитість зображення дислокацій (рис. 3б), що пов'язано з градієнтом напруг по товщині зразка.

Отже, оптичні дослідження зразків показали, що  $\beta$ - і  $\gamma$ -опромінені кристали відрізняються концентрацією радіаційних дефектів в об'ємі кристалу, яка значно більша в  $\beta$ -опроміненних зразках, про що свідчить зміна оптичного пропускання в

області краю власного поглинання (рис. 5). Не виключено, що в  $\beta$ -опромінених кристалах утворюються деякі скупчення дефектів (кластери), які розпадаючись, при зберіганні опромінених зразків, збагачують ґратку мілкими рухливими донорами.

Були досліджені зміни електрофізичних властивостей до і після опромінення енергіями  $\gamma$ -квантів джерела  $^{60}\text{Co}$  (дозою  $\Phi \sim 10^5$  Гр). Безпосередньо після опромінення в області домішкової провідності виявлено збільшення концентрації дірок  $p$  в кристалах  $p$ -типу. Відбулося зменшення рухливості носіїв заряду  $m$  від 60-65  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  до 50-55  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Ці зміни нестабільні, і протягом тривалого часу (30-40 діб) значення  $p$  і  $m$  релаксують до вихідних. Це можна пояснити механізмом  $\gamma$ -стимульованого перетворення дефектів:  $\gamma$ -опромінення приводить до утворення френкелівських пар (переважно  $\text{Cd}_i + \text{V}_{\text{Cd}}$ ), компоненти яких мігрують до стоків з різною швидкістю. Через більшу швидкість дифузії до стоків міжвузельного кадмію, об'єм кристалу одразу після випромінювання збагачується акцепторами  $\text{V}_{\text{Cd}}$ , що приводить до відповідних змін концентрації вільних носіїв в області домішкової провідності. Релаксація  $\gamma$ -стимульованих змін ( $p$ ,  $m$ ) має складний характер і проходить в 2 етапи: звільнення об'єму від залишкових  $\text{V}_{\text{Cd}}$  за рахунок міграції на стоки (протягом 7-10 діб) і анігіляції пар на стоках (протягом 30-40 діб). Утворення електрично-активних комплексів, стійких протягом більш тривалого часу не виявлено.

Опромінення електронами приводить до утворення значно більшої зміни електричних параметрів  $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ . Після опромінення в зразках  $p$ -типу рухливість носіїв заряду падає від 60-65  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  до 20-25  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Матеріал стає високоомним і неоднорідним.

## Висновки

На основі рентгенівських досліджень структури були оптимізовані способи вирощування кристалів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $0,02 \leq x \leq 0,1$ ) високої структурної досконалості.

При опроміненні зразків вирощених кристалів  $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$   $\gamma$ -квантами джерела  $^{60}\text{Co}$  дозою  $10^4$  Гр зміни структурної досконалості і оптичного пропускання були несуттєвими. Опромінення більшою дозою ( $\Phi \sim 10^5$  Гр) зумовлює погіршення структури і оптичного пропускання зразків, збільшення концентрації дірок  $p$  в кристалах  $p$ -типу і зменшення рухливості носіїв заряду  $m$ . Ці зміни нестабільні, протягом 30 - 40 діб значення  $p$  і  $m$  релаксують до вихідних значень. Спостерігалася дифузія частини радіаційних дефектів із об'єму на поверхню. Кількість радіаційних дефектів більша в зразках опромінених електронами, в результаті чого зменшується пропускання ІЧ-випромінювання, матеріал стає високоомним і неоднорідним.

*Автори висловлюють подяку співробітникам радіаційного відділу Інституту фізики НАНУ за проведення опромінення зразків.*

**Фочук П.М.** - доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи і міжнародних зв'язків;  
**Шафранюк В.П.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Никонюк Є.С.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Захарук З.І.** - старший науковий співробітник;  
**Раренко Г.І.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Канак А.І.** - кандидат хімічних наук.

- [1] A. E. Bolotnikov, J. Butcher, G. S. Camarda, Y. Cui, G. De Geronimo, J. Fried, P. M. Fochuk, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 60(4), 2875 (2013).
- [2] Mohd. Shkir, V. Ganesh, S. AlFaify, A. Black, E. Dieguez, G. Bhagavannarayana, J. Alloys Compd. 686, 438 (2016).
- [3] P. Fochuk, Y. Nykoniuk; Z. Zakharuk; O. Kopach; et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 64(10), 2725 (2017).
- [4] A. Cavallini, B. Fraboni, W. Dusi, M. Zanarini, P. Siffert, Appl. Phys. Lett. 77(20), 3212 (2000).
- [5] B. Fraboni, A. Cavallini, N. Auricchio, et al, Semiconductor Sci. and Techn. 21(8), 1034 (2006).
- [6] Л.Н. Давыдов, А.А. Захарченко, Д.В. Кутний, В.Е. Кутний, И.М. Неклюдов, А.В. Рыбка, И.Н. Шляхов, Вестник ХНУ, № 627. Серия физическая "Ядра, частицы, поля". 1(26), 3 (2005).
- [7] К.Д. Глинчук, Н.М. Литовченко, Ю.М. Насека, А.В. Прохорович та ін., УФЖ. 55(7), 777 (2010).
- [8] Н.М. Литовченко, Ю.Н. Насека, А.В. Прохорович, Л.В. Рашковецкий и др., Оптоэлектроника и полупроводниковая техника: Сб. научн. тр. 45, 54 (2010).
- [9] Ye.S. Nykonyuk, Z.I. Zakharuk, A.I. Rarenko, et al., J. Nano- and Electron. Phys. 7(4), 04054 (2015).
- [10] В.В. Лидер. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 73(12) (2007).
- [11] Крылюк О.Н., Раренко И.М., Захарук З.И. Композиция для химико-механической полировки поверхности полупроводниковых кристаллов. АС №1773083 от 1.07.1992 по заявке № 4780730 от 9.01.1990.
- [12] S.G. Dremlyuzhenko, Z.I. Zakharuk, A.I. Savchuk, and P.M. Fochuk, Phys. stat. sol. (b). 244(5), 1650 (2007).
- [13] С.А. Кшевецкий, Ю.П., Стецько, І.М., Фодчук та ін., УФЖ. 35(3), 344 (1990).
- [14] Z.I. Zakharuk, A.I. Rarenko, E.V. Rybak, et al., Phys. Chem. Solid State. 8(1), 25 (2007).

P.M. Fochuk<sup>1</sup>, V.P. Shafranyuk<sup>2</sup>, A.I. Rarenko<sup>1</sup>, A.I. Kanak<sup>1</sup>  
Ye.S. Nikonuk<sup>3</sup>, Z.I. Zakharuk<sup>1</sup>

## Effect of Ionizing Radiation on the Structure, Electro-Physical and Optical Characteristics of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te Crystals

<sup>1</sup>*Yuriy Fedkovich' Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskyi Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine*

*E-mail: [a.kanak@chnu.edu.ua](mailto:a.kanak@chnu.edu.ua)*

<sup>2</sup>*Bukovinian State Medical University, 2, Teatral'na Sq., Chernivtsi, 58002, Ukraine*

<sup>3</sup>*National University of Water Management and Nature Resources, 11, Soborna Str., Rivne, 33028, Ukraine*

Based on X-ray studies, conditions for growth of high structural perfect Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (0,02≤x≤0,1) crystals have been optimized. In crystals obtained, changes in the structure, electrical parameters and optical transmission at samples irradiation by γ-, β- radiations were investigated. At <sup>60</sup>Co source γ-quanta irradiation with a dose of Φ ≥ 10<sup>5</sup> Gy, a slight decrease of samples' structure and optical transmission, an increase of holes concentration *p* and a decrease of charge carrier mobility *m* in *p*-type crystals was observed. Within 30-40 days, the values of *p* and *m* were relaxed to an initial ones. Changes in structural perfection, optical transmission and electrical parameters of samples irradiated by electrons were more significant.

**Keywords:** Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te solid solutions, ionizing radiation, structure, X-ray studies, optical transmission, electro-physical properties.



Ю.М. Ховерко, Н.О. Щербань

## Електропровідність та магнетопір мікроструктур кремнію за низьких температур в околі переходу метал-діелектрик

Національний університет «Львівська політехніка», м.Львів, вул Ст.Бандери, 12, 79013 [khoverko@lp.edu.ua](mailto:khoverko@lp.edu.ua)

Проведено комплексні дослідження мікрочастин кремнію з питомим опором від  $\rho_{300\text{K}} = 0,025 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  до  $\rho_{300\text{K}} = 0,007 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , легованих транспортною домішкою бору до концентрацій, що відповідають переходу метал-діелектрик та модифікованих домішкою перехідного металу нікелю за низьких температур до температури скрапленого гелію  $T = 4,2 \text{ К}$  в магнітних полях до 14 Тл. Визначено особливості електрофізичних характеристик зразків за низьких температур в сильних магнітних полях до 14 Тл, що обумовлені впливом магнітної домішки в розбавлених магнетитиками напівпровідниках і запропоновано використання таких кристалів в сенсорах фізичних величин (температура, магнітне поле, деформація).

**Ключові слова:** стрибова провідність; мікрочастин; від'ємний магнітоопір; спін; криогенні температури.

Стаття постуила до редакції 29.08.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

### Вступ

Дослідження низькотемпературних характеристик легованих напівпровідникових мікрочастин з концентрацією домішки в околі переходу метал-діелектрик (ПМД) на сьогодні достатньо широко вивчені [1, 2], оскільки, вони можуть дати інформацію про кінетичні ефекти в цих матеріалах, які можна використати для створення як високочутливих сенсорів фізичних величин, дієздатних за низьких температур, так і інших базових елементів твердотільної електроніки. Проте, вивчення впливу зовнішніх чинників на електрофізичні властивості класичних напівпровідників таких як кремній, германій з огляду на бурхливий розвиток сучасної магнітоелектроніки (спінтроніки) є недостатньо розвинутий [3, 4]. В той час як в спінтроніці численні досягнення було зроблено на основі досліджень властивостей металів [5], спінтроніка на базі напівпровідників все ще перебуває в стадії розробки [6]. Як відомо [7, 8], можливість об'єднання інформації про заряджені частинки та спінові ступені свободи, розбавлені магнетитиками напівпровідники – перспективні нові матеріали в області спінтроніки [9, 10]. Окрім того відомо [11], що з пониженням температури, коли неможливими стають іонізаційні процеси, носії заряду в зоні провідності

виморожуються, концентрація їх стає настільки малою, що домінуючий вклад в струмоперенесення починають вносити стрибки електронів безпосередньо по донорах (чи акцепторах) що відбувається за рахунок малого, але скінченного перекриття хвильових функцій сусідніх домішок. Такий процес струмоперенесення за рахунок стрибків носіїв заряду між різними локалізованими станами характеризує стрибова провідність. Чисельні експериментальні факти і теоретичні докази переконливим чином доводять, що в слабо легованих і компенсованих напівпровідникових зразках за досить низьких температур стрибовий механізм провідності серед інших є єдиним механізмом, що забезпечує транспорт електронів [12, 13]. Причому основні характеристики стрибового транспорту визначаються структурою домішкової зони, яка в свою чергу визначається як властивостями окремих домішкових центрів, так і законом електростатичної взаємодії між електронами і іонізованими домішковими центрами. Тому введення магнітної домішки у кристал, яка здатна поляризувати носії заряду навколо себе, дає можливість створити умови, за яких необхідно враховувати для прогнозування магнітоопору кристалів поляризаційну складову, що спричинена характером стрибової провідності за низьких температур. Своєю чергою, у ниткоподібних кристалах спостерігались цікаві магнітні властивості, що пов'язані з можливим утворенням

суперпарамагнітних кластерів в кристалах субмікронного діаметра [14]. У зв'язку з цим, дослідження магнітоопору мікрочастин кремнію, модифікованих домішкою перехідних металів з практичної точки зору цікаві насамперед тому, що магнітна відповідь цього матеріалу визначає можливість застосування мікрочастин в сенсорах фізичних величин за впливу зовнішнього магнітного поля [15]. Крім того, такі дослідження дають можливість поглибити знання про магнетоопір та електропровідність кристалів [16], їх поведінку за різних умов, природу та взаємозв'язки цих ефектів тощо. І нарешті, в мікрочастинках має місце розмірна залежність магнітної сприйнятливості [17], що відрізняє їх від об'ємних зразків.

Отже, метою роботи є вивчення впливу магнітної домішки на рух носіїв заряду у мікрочастинках, легуваних транспортною домішкою бору до концентрацій, що відповідають переходу метал-діелектрик за низьких температур до температури скрапленого гелію  $T = 4,2$  К в магнітних полях до 14 Тл для розроблення сенсорів фізичних величин, працездатних за складних умов.

## I. Деталі експерименту

Об'єктом досліджень були мікрочастинки кремнію р-типу провідності, вирощені методом хімічних газотранспортних реакцій у формі ниткоподібних кристалів довжиною  $2 \div 5$  мм та діаметром  $20 \div 60$  мкм з кристалографічною орієнтацією  $\langle 111 \rangle$ . Для одержання р-типу провідності кристали в процесі росту легували домішкою бору, завантажуючи в ампулу ангідрид бору ( $B_2O_3$ ), а також золото і платину, як ініціатори росту ниткоподібних кристалів. Концентрація носіїв заряду в кристалах була в діапазоні від  $2 \times 10^{18}$  до  $2 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, що охоплювала інтервал концентрацій ( $5 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) в околі переходу метал-діелектрик (ПМД). Плівку нікелю наносили методом електролітичного хімічного осадження, а подальший відпал за  $T = 580^\circ\text{C}$  шляхом низькотемпературної дифузії приводив до створення профільних зон домішки, які, з одного боку, дозволили утворити омичні контакти до товщі кристалу, а з іншого – зони, які можуть поляризувати навколишні домішки в товщі кристалу. Дослідження поведінки електропровідності як деформованих так і недеформованих зразків, магнетоопору (МО) мікрочастин наноструктур кремнію за температур 4,2 – 300 К у сильних магнетних полях до 14 Тл проводили в Інституті низьких температур та структурних досліджень (м. Вроцлав, Польща). Досліджувані зразки розміщували на спеціальній вставці та поміщали у гелієвий кріостат типу ГКОП, де відбувалось їх охолодження до температури 4,2 К. До кімнатної температури зразки нагрівали за допомогою спеціальної вставки з нагрівачем із біфілярного дроту, намотаного на корпус вставки.

Стабілізований електричний струм 1 – 100 мкА у вимірювальній схемі задавався джерелом струму Keithley-224 залежно від опору досліджуваного

зразка. Електричну напругу на контактах зразків, вихідний сигнал терморезистора та сенсора магнетного поля вимірювали цифровими вольтметрами Keithley-199 та Keithley-2000 з точністю до 1 мкВ з одночасною автоматичною реєстрацією показів через паралельний порт персонального комп'ютера та їх візуалізацією на екрані монітора і запису масиви даних у файли.

Для дослідження властивостей мікро- та наноструктур кремнію у магнетних полях до 14 Тл використано спеціальну методику, яка дозволяє проводити вимірювання магнетоопору за різних фіксованих температур в інтервалі від 4,2 до 300 К. Вимірювання польових залежностей МО проводили в інтервалі магнетних полів 0 – 14 Тл за фіксованих температур в інтервалі 4,2 – 300 К. Магнітне поле створювали з допомогою біттерівського магніта з індукцією до 14 Тл та часом розгортки по полю 1,75 Тл/хв та 3,5 Тл/хв відповідно за температури скрапленого гелію та в інтервалі температур 4,2 – 77 К. Фіксовані температури вставки кріостату задаються з допомогою спеціальної системи регуляції температури кріостата. Ця система забезпечує поступове охолодження кріостата до прецизійно встановлених фіксованих температур. В якості термочутливого елемента термодатчика використовувався терморезистор. При цьому в кріостаті забезпечується стабілізація температури не гірше  $0,5^\circ\text{C}$  впродовж 20 хвилин.

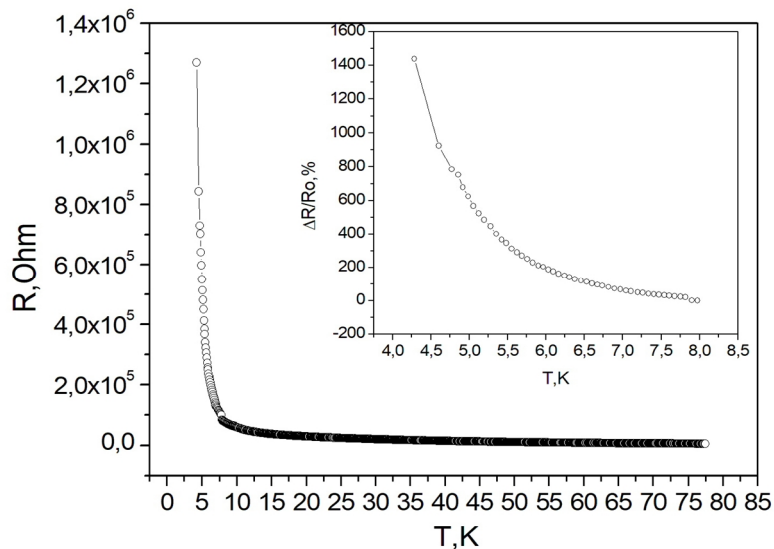
Усі напруги вимірюються з допомогою цифрових вольтметрів типу Keithley-199 з точністю не гірше 0,01 %. Струм через резистивну гілку задається від джерела струму Keithley-224 з точністю 0,1 %, що визначає похибку вимірювання опору.

## II. Експериментальні результати досліджень

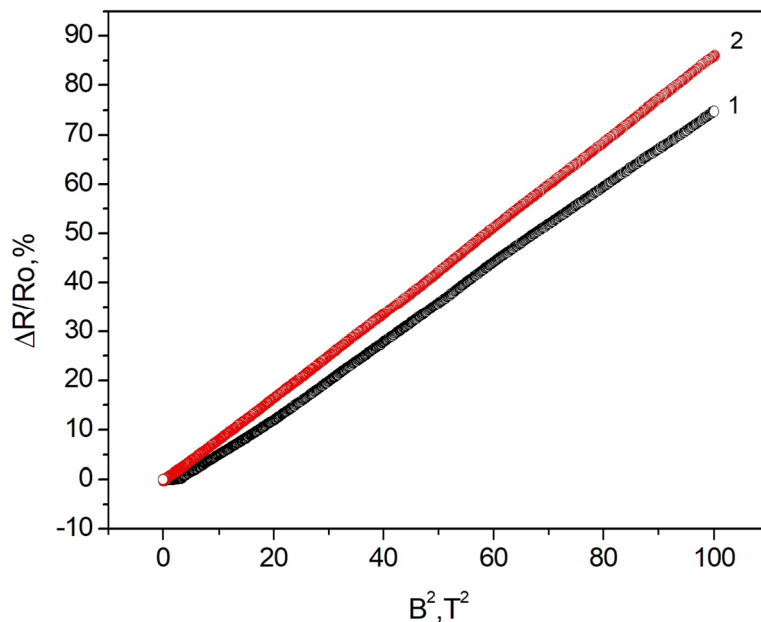
В основі роботи напівпровідникових сенсорів різноманітних фізичних величин, зокрема теплових та механічних, лежить температурна залежність електропровідності кристалів та її зміни під впливом зовнішніх чинників, наприклад деформацій. Коли йдеться про створення сенсорів для інтервалу низьких температур, то слід враховувати, що в цьому разі електрофізичні властивості напівпровідників визначатимуться ступенем легування і типом легуючої домішки, ступенем компенсації і мірою наближення до переходу метал-діелектрик. Це зумовлює необхідність вивчення впливу ступеня легування та температурної поведінки легуючої домішки на електропровідність напівпровідникових кристалів кремнію.

Для встановлення механізмів низькотемпературної провідності за дії магнетного поля для ниткоподібних кристалів кремнію р-типу провідності з концентрацією домішки бору, що відповідає як металевому, так і діелектричному боку ПМД, досліджувались температурні залежності опору та магнетоопору в інтервалі температури від 4,2 до 60 К в магнетних полях ( $0 \div 14$ ) Тл. Дослідження температурної залежності опору та





**Рис. 1.** Температурна залежність опору мікрокристалів Si ( $\rho_{300\text{K}} = 0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) з домішкою бору з концентрацією легуючої домішки, що відповідає ПМД з діелектричного боку та модифікованих нікелем. На вставці: відносна зміна опору мікрокристалів у вузькому діапазоні температур 4,2 - 9 К.



**Рис. 2.** Залежність магнітоопору мікрокристалів Si ( $\rho_{300\text{K}} = 0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) від індукції магнітного поля з домішкою нікелю та бору з концентрацією легуючої домішки, що відповідає ПМД з діелектричного боку за температури 4,2 К: 1 - в поздовжньому та 2 - в поперечному напрямках по відношенню до напрямку магнітного поля.

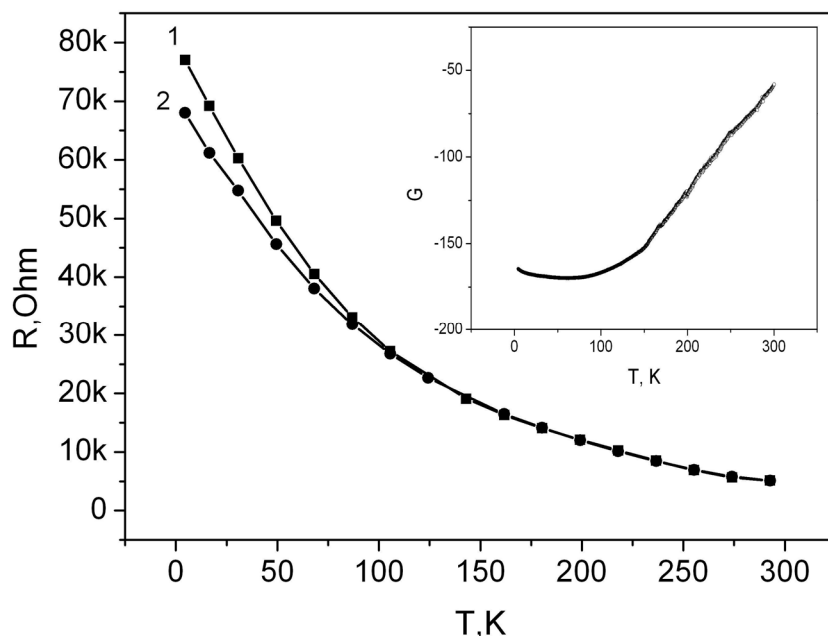
магнетоопору мікрокристалів кремнію з концентрацією легуючої домішки бору, що відповідає ПМД з діелектричного боку ( $\rho_{300\text{K}} = 0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) зображено на рис. 1, 2.

Як видно з рис. 1, характер зміни опору в температурній області 20 – 80 К в цілому однаковий, натомість у низькотемпературному інтервалі 4,2 - 10 К у слабколегованих мікрокристалах спостерігається більш різка зміна опору. Значна залежність опору кристалів з рис. 1 спостерігається тільки до температури 10 К, що типово для діелектричного типу провідності. При зменшенні концентрації бору в кремнієвих зразках, тобто при віддаленні від ПМД в діелектричну область, чутливість кристалів до температури збільшується,

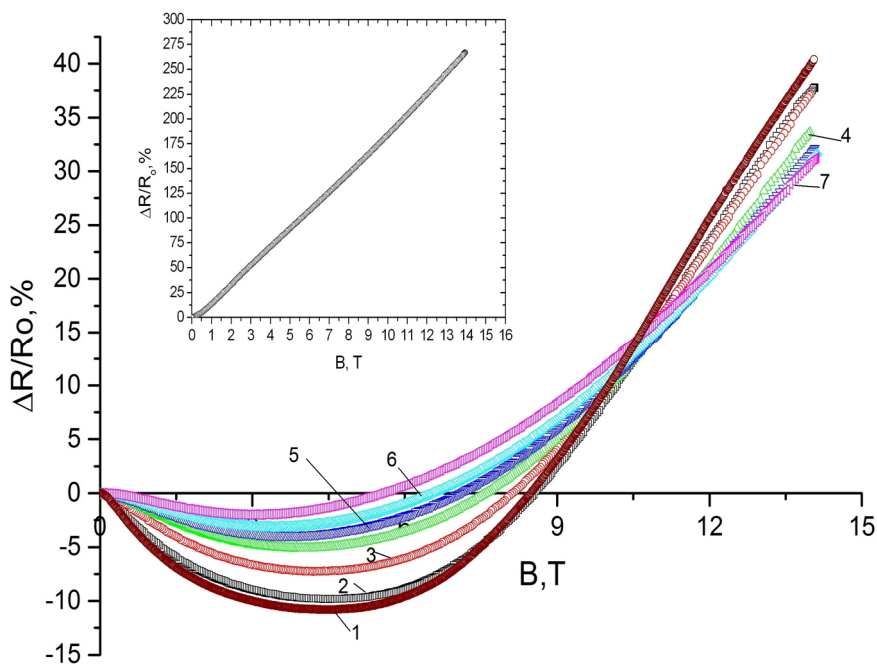
що проявляється в збільшенні значення опору. Це можна використати для розроблення високочутливих сенсорів температури з терморезистивним принципом дії, або високочутливих термореле. Як видно з вставки до рис.1, відносна зміна опору кристалів змінюється на декілька порядків у вузькому діапазоні температур. Температурний коефіцієнт опору (ТКО) таких зразків сягає  $300 \% \times \text{K}^{-1}$ . Поведінка магнітоопру (рис. 2.) мікрокристалів Si<B,Ni> за низьких температур відповідає класичній параболічній зміні як для об'ємного кремнію. Необхідно також зазначити, що вплив деформації спостерігається тільки в кристалах Si p-типу з концентрацією домішки, що відповідає наближенню до критичної концентрації переходу

метал-діелектрик і відсутній у НК Si *p*-типу з металевому боку переходу, тобто на вільних дірках. З іншого боку, він зменшується для мікрочисталів Si з концентрацією бору, що відповідає діелектричному боку ПМД і глибокій діелектричній ділянці, тобто слабшає у разі переходу до кристалів зі зменшеним ансамблем локалізованих дірок [18]. Перший чинник свідчить про те, що для ефекту деформування носії заряду повинні бути локалізовані. Другий чинник

вказує на необхідність достатньої концентрації локалізованих магнітних диполів, тобто можливої деякої граничної взаємодії. При цьому кожній локалізованій дірці можна приписати магнітний дипольний момент, що взаємодіє з навколишніми носіями заряду і зовнішнім магнітним полем. Ці ефекти яскраво спостерігались під час дослідження мікрочисталів кремнію з концентрацією легуючої домішки бору в околі переходу метал-діелектрик



**Рис. 3.** Залежність опору від температури кристалів Si <B> для зразків з концентрацією бору  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , що відповідає близькості ПМД з діелектричного боку. Криві 1 та 2 відповідають результатам зразків з домішкою нікелю, та без магнітної домішки відповідно. На вставці: температурна залежність коефіцієнта тензочутливості мікрочисталів.



**Рис. 4.** Залежність магнітоопору мікрочисталів Si<B,Ni> ( $\rho_{300K} = 0,0123 \Omega \times \text{cm}$ ) від індукції магнітного поля з концентрацією легуючої домішки бору  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , що відповідає близькості ПМД з діелектричного боку для різних температур: 1 – 4,2 К, 2 – 13 К, 3 – 29 К, 4 – 40 К, 5 – 50 К, 6 – 60 К. На вставці: залежність магнітоопору мікрочисталів кремнію від індукції магнітного поля з концентрацією легуючої домішки бору  $N_B = 5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , що безпосередньо відповідає ПМД.

( $N_B \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), що відповідає близькості ПМД з діелектричного боку.

Результати експериментальних досліджень мікрочисталів Si<B,Ni> з концентрацією легуючої домішки бору  $N_B = 5 \times 10^{18}$  за низьких температур відображено на рис. 3, 4. Очевидно (рис. 3), що присутність магнітної домішки істотно впливає на локалізовані дірки, по яких реалізується стрибова провідність, своєю здатністю поляризувати навколишні носії заряду. Спостережений ефект, що проявляється за низьких температур, вказує на вплив домішки перехідного металу на транспорт носіїв заряду за температур нижче 100 К. Оскільки за низьких температур відбувається значне вимороження носіїв заряду, то одним із домінуючих механізмів провідності стає стрибова провідність, яка напряму залежить від концентрації домішок в кристалі. Так, на рис. 3 зображено температурну залежність опору Si <B,Ni> НК для зразків з концентрацією бору  $N_B = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає близькості ПМД з діелектричного боку. Як видно з рис. 3, наявність нікелю вплинула на температурні залежності опору мікрочисталів, а саме, спостережено збільшення величини опору, в порівнянні з кристалами без металевої домішки. Локалізація атомів нікелю, як вільної домішки, або розміщення магнітного атома, як дефекту кристалічної ґратки кремнію (заміщення) вплинула на рух носіїв у кристалі і призвела до їх зменшення, утворюючи потенційні ями, або певні пастки для носіїв, внаслідок чого відбувається зміна в опорі кристалу. Експериментальні дослідження показали, що провідність мікрочисталів кремнію за низьких температур підлягає закону Мотта ( $\ln R \sim T^{-1/4}$ ). Це підтверджує домінування стрибової провідності за низьких температур [12, 15] як  $R = R_0 \exp(T_0 / T)^{1/n}$ , де  $n = 1/3$  при  $T < 10$  К;  $n = 1/4$  при  $T = 10 - 25$  К;  $T_0$  – температура Мотта. У наших дослідженнях, як і в теоретичних уявленнях [9, 12, 19] показано, що механізм зміни провідності задовольняє наступному співвідношенню:  $R \propto \exp(E_{\text{hop}}/kT)$ , де  $E_{\text{hop}}$  – енергія активації стрибової провідності по локалізованим домішкам,  $T$  – температура спостереження [19].

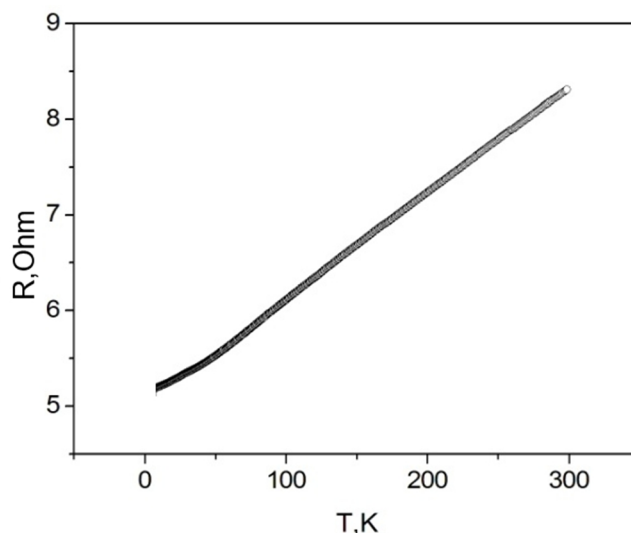
Натомість, внаслідок введення магнітної домішки інтервал існування від'ємного магнетоопору суттєво розширився [15]. Перенесення дірок (у феромагнітному режимі) відбувається за допомогою найближчого сусіда шляхом стрибка носія заряду на незайняті місця локалізації. Це передбачає, що середня відстань між локалізованими дірками повинна бути більшою, ніж радіус локалізації дірок, тобто  $\alpha_0^3 p \ll 1$ , де  $\alpha_0^3$  представляє характеристику експонентного спаду хвильової функції дірки в локалізованих станах,  $p$  – ефективна концентрація дірок [13]. Можна припустити, що інтервал існування стрибової провідності по двічі зайнятим станами, яку ми раніше анонсували в інтервалі існування від'ємного магнетоопору, суттєво збільшився.

Окрім того, від'ємний магнетоопір, як правило, спостерігається у зразках з концентрацією домішки близькою до критичної концентрації ПМД.

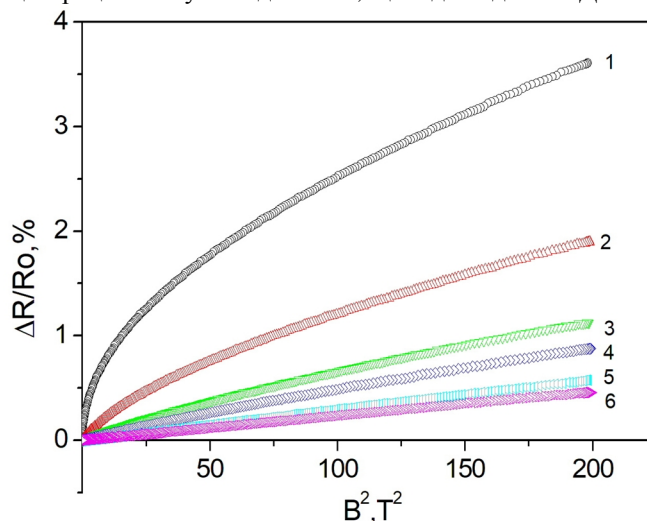
Виявлений від'ємний магнетоопір в мікрочисталах з діелектричного боку ПМД (рис. 4) дозволяє зробити припущення, що як і в [20], в таких зразках поява від'ємного магнетоопору може бути спричинена підвищенням провідності діркових пар, утворених внаслідок феромагнітної обмінної взаємодії делокалізованих носіїв в процесі стрибової провідності. Характерною особливістю ефекту від'ємного магнетоопору у досліджуваних зразках, як і в роботі [21], де досліджували магнітоопір сильнолегованого Ge  $n$ -типу, є відхилення від квадратичної залежності магнітоопору від магнітного поля в області відносно слабких полів (рис. 4). Автори [21] пояснювали ефект виникнення від'ємного магнітоопору утворенням «двійок» – двох станів зі спареними спінами, відносно близьких між собою і віддалених від інших, які існують поблизу рівня Фермі. Всередині такої «двійки» очевидним є виникнення сильної феромагнітної взаємодії, яка приводить до спарювання спінів, а відтак до збільшення провідності кристалів. Ефект від'ємного магнітоопору, пов'язується зі зміною густини станів поблизу рівня Фермі з магнітним полем. За однократної іонізації «двійки», її рівень за збільшення магнітного поля зміщується вверх. Частина рівнів зміщується вниз, а частина вверх, що приводить не тільки до зміщення рівня Фермі, а й до зміни густини станів в його околі.

З огляду використання виявлених ефектів у мікрочисталах Si<B,Ni> з концентрацією домішки бору, що відповідає близькості переходу метал-діелектрик під час розроблення сенсорів фізичних величин виявлено, що коефіцієнт тензочутливості для таких зразків в області гелієвих температур досягає значення  $K_{4,2K} = -165$  при деформації стиску  $\varepsilon = -5,29 \times 10^{-3}$  відн. од. (рис. 3, вставка). Натомість для розроблення сенсорів магнітного поля з магніторезистивним принципом дії, що заснований на значному магніторезистивному ефекті і сягає до 250 % (рис. 4, вставка) слід використовувати мікрочистали Si<B,Ni> з концентрацією домішки бору, що безпосередньо відповідає переходу метал-діелектрик ( $N_B = 5,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

Для сильнолегованих мікрочисталів кремнію (рис. 5, 6) в усьому досліджуваному температурному інтервалі характерний типовий металевий хід температурної залежності питомого опору, як для недеформованих, так і для деформованих кристалів. Суттєвий вплив деформації на характеристики мікрочисталів не помічено. Слабка залежність магнітоопору мікрочисталів Si з металевим характером провідності, що зумовлена слабкою локалізацією носіїв заряду, матиме принципове значення при застосуванні таких мікрочисталів як чутливих елементів сенсорів теплових величин, працездатних в складних умовах експлуатації, зокрема в сильних магнітних полях. За температур скрапленого гелію максимальний магнітоопір сягає не більше 4 % в магнітних полях з індукцією до 14 Тл.



**Рис. 5.** Температурна залежність опору мікрокристалів кремнію Si ( $\rho_{300\text{K}} = 0,007 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) з домішкою нікелю та бору з концентрацією легуючої домішки, що відповідає ПМД з металевого боку



**Рис. 6.** Польова залежність магнітоопору мікрокристалів Si ( $\rho_{300\text{K}} = 0,007 \text{ Ом}\times\text{см}$ ) з домішкою нікелю та бору з концентрацією легуючої домішки бору, що відповідає ПМД з металевого боку ПМД для різних температур: 1 - 4.2 К, 2 – 13 К, 3 – 29 К, 4 - 40 К, 5 – 50 К, 6 – 60 К.

### III. Використання (application)

Розвиток нових галузей науки і техніки на сучасному етапі (ракетно-космічна і авіаційна техніка, криогенна техніка, криоенергетика та ін.) висуває на перший план проблему створення мініатюрних високочутливих сенсорів механічних, теплових, магнітних величини, працездатних за низьких температур. Розглянемо вирішення цієї проблеми на прикладі створення сенсорів магнітних величин. На сьогодні значна увага приділяється гетероструктурам, що складаються з по чергово нанесених магнітних (напівмагнітних) та немагнітних матеріалів. За прикладання зовнішнього магнітного поля електрони в цій області поляризуються та відбувається інжекція в немагнітну область. В результаті у немагнітному прошарку з'являється спін-поляризований канал для транспорту носіїв зарядів. Отримані залежності

магнітоопору такого чутливого елемента не є лінійними, а магнітне насичення структури відбувається за магнітного поля 3 – 4 Тл, після чого сенсор має слабку магнітну залежність.

Використання мікрокристалів Si<B,Ni> дозволяє створювати високочутливі чутливі елементи мікроелектронного сенсора, що здатні працювати в умовах температури рідкого гелію за умови дії сильних магнітних полів до 14 Тл з можливістю інтеграції чутливих елементів зі схемами обробки інформації та низьку вартість.

В результаті проведених досліджень впливу магнітного поля встановлено, що запропонований чутливий елемент мікроелектронного сенсора володіє надвисокою чутливістю до магнітного поля (рис. 4, вставка), а простота конструкції забезпечує малу інерційність і водночас високу швидкодію.

На рис. 7 зображено фотографію загального вигляду сенсора, а на рис. 8 – вихідну характеристику сенсора.

Градувальні характеристики сенсора

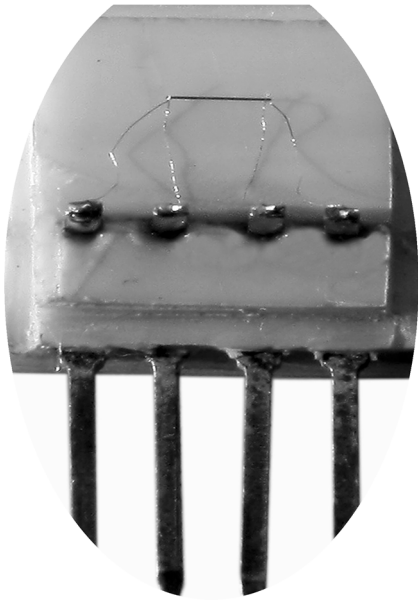


Рис. 7. Загальний вигляд сенсора магнітного поля з магніторезистивним принципом дії.

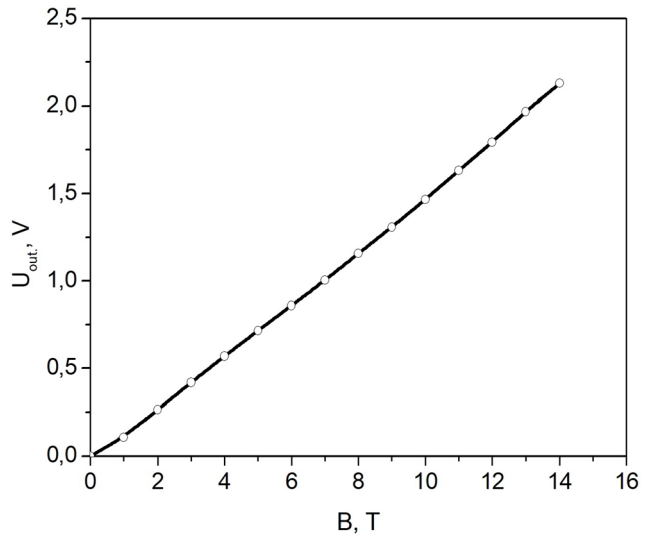


Рис. 8. Вихідний сигнал сенсора магнітного поля з магніторезистивним принципом дії.

Таблиця 1

Градувальна характеристика сенсора магнітного поля на основі легованих бором і модифікованих нікелем мікрокристалів кремнію

B, T	0	2	4	6	8	10	12	14
U <sub>вих.</sub> , V	0	0,26	0,56	0,85	1,15	1,46	1,79	2,12

B, T	0	2	4	6	8	10	12	14
δ, %	1,9	0,04	0,06	-0,67	-1,03	-0,84	0,24	1,61

δ – відносна похибка

магнітного поля з магніторезистивним принципом дії зведена у таблиці 1.

Сенсор на базі запропонованого чутливого елемента функціонує наступним чином. При подачі напруги на контакти кристалу між ними протікатиме початковий струм. Прикладання зовнішнього магнітного поля впливатиме на поляризацію носіїв заряду у приповерхневому шарі кристала, в результаті чого відбуватиметься зміна провідності у кристалі. Працездатність такого сенсора обмежується діапазоном криогенних температур (до температури скрапленого гелію 4,2 К) від величини магнітного поля до 14 Тл з чутливістю 5 мТл.

## Висновки

В результаті проведених досліджень мікрокристалів кремнію, легованих транспортною домішкою бору до концентрацій, що відповідають переходу метал-діелектрик та модифікованих нікелем визначено особливості електрофізичних характеристик зразків за низьких температур в сильних магнітних полях до 14 Тл. Виявлено, що для розроблення високочутливих сенсорів температури з терморезистивним принципом дії, або височутливих термореле, слід використовувати мікрокристали Si<B,Ni> з питомим опором  $r_{300K} = 0,025 \text{ Ом}\times\text{см}$ , що

відповідає діелектричній області переходу метал-діелектрик. Відносна зміна опору кристалів змінюється на декілька порядків за температур скрапленого гелію (4,2 К). Температурний коефіцієнт опору таких зразків сягає  $300 \text{ \%}\times\text{K}^{-1}$ . Для розроблення сенсорів механічних величин запропоновано використовувати зразки мікрокристалів кремнію з питомим опором  $r_{300K} = 0,012 \text{ Ом}\times\text{см}$ . Коефіцієнт тензочутливості для таких зразків в області гелієвих температур досягає значення  $K_{4,2K} = -165$  при деформації стиску  $\epsilon = -5,29 \times 10^{-3}$  відн. од. Слабка залежність магнітоопору НК Si з питомим опором  $r_{300K} = 0,007 \text{ Ом}\times\text{см}$  та металевим характером провідності, що зумовлена слабкою локалізацією носіїв заряду, матиме принципове значення при застосуванні таких мікрокристалів як чутливих елементів сенсорів теплових величин, працездатних в складних умовах експлуатації, зокрема в сильних магнітних полях. За температур скрапленого гелію максимальний магнітоопір сягає не більше 4 % в магнітних полях з індукцією до 14 Тл. Натомість для розроблення сенсорів магнітного поля з магніторезистивним принципом дії, що заснований на значному магніторезистивному ефекті і сягає до 250 % слід використовувати мікрокристали Si<B,Ni> з концентрацією домішки бору, що безпосередньо відповідає переходу метал-діелектрик ( $N_B =$

$5,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Працездатність такого сенсора реалізується в інтервалі криогенних температур (до температури скрапленого гелію 4,2 К) від величини магнітного поля до 14 Тл з чутливістю 5 мТл.

*Ховерко Ю.М.* - д.т.н., с.н.с.  
*Щербань Н.О.* - аспірант.

- [1] A.A. Barlian, S.J. Park, V. Mukundan, B.L. Pruitt, *Sens Actuators A*. 134, 77 (2007).
- [2] A. Druzhinin, I. Maryamova, E. Lavitska, Y. Pankov, *Sensors and Actuators: A. Physical*, 68(1-3), 229 (1998).
- [3] A. Fert, *Thin Solid Films* 517, 2 (2008).
- [4] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
- [5] D. Sanchez, C. Gould, G. Schmidt and L.W. Molenkamp, *IEEE Trans. Electron Devices* 54, 984 (2007).
- [6] H.W. Wu, C.J. Tsai, and L.J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 90, 043121 (2007).
- [7] E. Durgun, D. Cakir, N. Akman, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* 99(25), 25680 (2007).
- [8] A. Kamra, B. Ghosh and T.K. Ghosh, *J. Appl. Phys.* 108, 054505 (2010).
- [9] A. Kaminski, S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* 68, 235210 (2003).
- [10] A. Kaminski, S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* 88 247202 (2002),
- [11] A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, S. Nichkalo, R. Koretsky, Iu. Kogut, *Phys. Status Solidi A* 211(2), 504 (2014).
- [12] S. Yatsukhnenko, A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Yu. Khoverko, M. Chernetskiy, *Nanoscale Research Letters* 12(78), 1 (2017).
- [13] Liang Wei-Hua, Ding Xue-Cheng, Chu Li-Zhi, Deng Ze-Chao, Guo Jian-Xin, Wu Zhuan-Hua, Wang Ying-Long, *Acta Phys. Sin.* 59(11), 8071 (2010).
- [14] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, Iu.R. Kogut, S.I. Nichkalo, J.K. Warchulska, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12, 8690 (2012).
- [15] Anatoly Druzhinin, Igor Ostrovskii, Yuriy Khoverko, Sergij Yatsukhnenko, *Journal of Nano Research* 39, 43 (2016).
- [16] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, N.S. Liakh-Kaguj and Iu.R. Kogut, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14(1), 18 (2011).
- [17] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.M. Khoverko, K. Rogacki et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393, 310 (2015).
- [18] A.A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Y. Khoverko, R. Koretskii, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40, 766 (2015).
- [19] S. Das Sarma, E.H. Hwang, A. Kaminski, *Phys. Rev. B* 67, 155201 (2003).
- [20] Antonio Ferreira da Silva, Alexandre Levine and Zahra Sadre Momtaz, Henri Boudinovm, Bo E. Sernelius, *Physical Review B* 91, 214414 (2015).
- [21] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек, *ФТП* 34(7), 774 (2000).

Yu.M. Khoverko, N.O. Shcherban

## Electrical Conductivity and Magnetoresistance of Silicon Microstructures in The Vicinity to Metal-Insulator Transition

National University "Lviv Polytechnic", Lviv, st. Bandery str., 12, 79013 [khoverko@lp.edu.ua](mailto:khoverko@lp.edu.ua)

Complex research of silicon microcrystals with specific resistance from  $\rho_{300\text{K}} = 0.025 \text{ Ohm} \times \text{cm}$  to  $\rho_{300\text{K}} = 0.007 \text{ Ohm} \times \text{cm}$  doped with boron transport impurity to concentrations corresponding to the transition of metal-dielectric and modified transition metal nickel nickel at low temperatures to the temperature of liquefied helium  $T = 4.2 \text{ K}$  in magnetic fields up to 14 Tl. The features of electrophysical characteristics of samples at low temperatures in strong magnetic fields up to 14 Tl are determined due to the influence of a magnetic impurity in semiconductor-diluted magnetism and the use of such crystals in sensors of physical quantities (temperature, magnetic field, deformation) is proposed.

**Key words:** jump conductivity; microcrystal; negative magnetic resistor; spin; cryogenic temperatures.



Б.П. Найдич

## Розрахунок стабільності і перебудова поверхні кристалів в рамках DFT-обчислень

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bvolochanska@i.ua*

Поверхня плівок не є ідеальною, отже її властивості будуть суттєво відрізнятися від властивостей масивної частини плівки. Оскільки проглядається закономірність у формуванні нерівностей поверхні, то до вивчення таких структур можна використати можливості комп'ютерного моделювання. Для відтворення поверхні кристалів зі структурою NaCl можна застосувати ті ж підходи в моделюванні властивостей, що і для оксидів металів. Принципова відмінність від попередніх досліджень полягає в тому, що розглядають структуру в напрямку (111), оскільки такі припущення дозволяють використовувати меншу симуляційну комірку для комп'ютерних розрахунків, що значно прискорює їх. Здійснено апробацію методики перебудови поверхні тонких плівок плюмбум сульфід.

**Ключові слова:** плюмбум сульфід, DFT, методи комп'ютерної квантової хімії, перебудова поверхні тонких плівок.

*Стаття поступила до редакції 02.08.2018; прийнята до друку 15.09.2018.*

### Вступ

Вивчення поверхневих станів відноситься до важливих завдань сучасного матеріалознавства. Для цього є ціла низка причин. По перше, поверхні є певною межею, дослідження якої поєднує методи, притаманні фізиці конденсованого стану та глибокі знання хімічних процесів, які мають місце на інтерфейсах між твердим тілом і газовою фазою (повітря). Правильне врахування хімічних реакцій є необхідним для опису цілого спектру поверхневих явищ. Наприклад, дуже важливими сьогодні є дослідження, присвячені вивченням властивостей матеріалів для застосувань у відновлювальній енергетиці. Це, наприклад, тонкоплівкові елементи для фотоелектричних перетворювачів енергії, тонкоплівкові термоелементи, сенсори ІЧ-діапазону або матеріали для накопичення енергії, які функціонують завдяки властивостям розвинутої поверхні.

Експериментальні дослідження, виконані, наприклад, авторами [1-3] вказують на базові принципи, які є основою при вивченні поверхневих явищ. Зокрема, такі дослідження дозволили порівняти великі масиви експериментальних даних із розрахованими параметрами поверхні, отриманими із використанням теорії функціоналу густини (DFT)

[4-8].

Моделювання поверхні кристала вимагає врахування не тільки кристалічної структури матеріалу, але і деформацій, пов'язаних із скінченністю границі кристала. Для моделювання площин застосовують техніку скінченних плит (the finite-sized slab). Широко поширеним прийомом для замикання обірваних зв'язків є використання атомів водню на границях площин [9]. У [10],[11] описано метод заморожених ядер із використанням хвильових функцій валентних електронів.

У роботі розраховано поверхневі енергії сульфідів свинцю PbS для різних поверхонь (001), (010) та (100), а також особливу увагу приділено поверхні (111). При виконанні розрахунків у рамках теорії функціоналу густини (DFT) використано різні рівні складності, а саме: наближення локальної густини (LDA), узагальнене градієнтне наближення (GGA) та Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE), гібридні функціонали Heyd, Scuseria, Ernzerhof (HSE06).

### I. Елементи теорії

У рамках теорії функціоналу густини можна не лише розраховувати властивості ідеальних кристалів, але й досліджувати приповерхневі шари твердого тіла. Так, авторами [10], [11] використано кілька



моделей. У октополярній моделі з площини “виривають” три атоми поверхні, та найближчий до них атом, що розташований під площиною поверхні. Таким чином отримують пірамідальні структури безпосередньо на поверхні. Шпінельна модель відрізняється від октополярної лише тим, що атоми “виривають” таким чином, щоб найвищий атом “піраміди” був розташований прямо над одним із атомів приповерхневого шару. “Альфа”-модель має місце, якщо вилучити найвищий атом октополярної моделі. Така модель найкраще описує нестехіометричний склад кристалу.

Оскільки, всі оболонки атомів кристалічної ґратки заряджені, то при розрахунку константи Маделунга виникає потреба проводити сумування над нейтральними оболонками, тобто оболонками решітки Браве з наступним приєднанням нейтральної молекули. Це призводить до утворення двох однакових, протилежно заряджених кристалічних ґраток, зміщених один відносно одного на основний вектор  $b$ .

“Молекулярна” кулонівська енергія певного йона  $i$  згідно [12] визначається у вигляді:

$$E_{mol}^{новна} = -q^2/b + q^2 \sum_{j \neq i} \sum_{j'} (1/r_{ij} - 1/r_{ij'}) = E_{mm} + \sum_{r_s} E_{mm}(r_s) \quad (1)$$

де перший доданок відповідає за молекулярну взаємодію всередині, а другий – зовні йона  $i$  з молекулами у ґратці радіусами  $r_{ij} \equiv r_s$ .

Метод прямого підсумовування включає октополярні молекули і міжмолекулярний внесок:

$$E_{mm} = (q^2/a)[-6 + 3\sqrt{2} - 2\sqrt{3}] \approx -2,91206(q^2/a)$$

Обчислена таким методом внутрішня енергія має те ж значення, що і отримана методом Ев'єна [13], [14] якщо знівелювати неоднозначностями, що спричинені призначенням дрібних зарядів йонам на різних ділянках кристалографічних одиничних комірок [12]. Тому, хоча виявляється, що пряма дипольна сума відтворює метод Ев'єна (якщо обрано октополярну молекулу) при обчисленнях [12], він уникає деяких двозначностей останньої, властивість якої особливо важлива при описі дефектів.

PbS відноситься до сполук із кристалічною ґраткою типу NaCl. Безпосередня оцінка енергії Маделунга для такого типу кристалів, які містять октополярні молекули, не є складною та була описана Лакманом [15]. Його «октополярне наближення» базується на припущенні, що взаємодія між сформованими октополярними молекулами зменшується пропорційно  $r^{-7}$ . Проте, такою взаємодією між сформованими октополями, розгляд цієї моделі не обмежується. З іншої сторони, це наближення слідує із більш фундаментальної поведінки конвергенції, уникаючи поверхнево-дипольних проблем взагалі [16].

Зниження енергії шляхом октополярної реконструкції, що супроводжується зменшенням поверхневих напруг, може бути достатньо суттєвим для певних поверхонь [12]. Очевидною перевагою цієї моделі можна назвати те, що така структура знаходиться в термодинамічно рівноважному стані.

Для стабілізації немає необхідності вводити домішки.

Що стосується фізичної причини цих реконструкцій, то у роботі [12] зазначено, що, на відміну від припущення Лакмана, конвергенція суми над октополями не руйнується, коли октополи розбиті на нейтральні фрагменти. Замість цього, розрив, як правило, призводить до створення поверхневих зарядів або диполів та пов'язаного з цим збільшення енергії. На основі цього аналізу можна очікувати, що поверхні всіх іонних кристалів з молекулою дипольної основи будуть реконструйовані таким чином, щоб усунути або, принаймні, мінімізувати поверхнево-дипольну проблему.

Повне узгодження таких підходів з методом Едварда для випадку вільних поверхонь [17] відкриває перспективу визначення кулонівської енергії не тільки для ідеальних кристалів при нульовій температурі, але і для скінченних температур.

Суттєва перевага такого підходу полягає у тому, що можна досліджувати істотно більші системи та отримувати дані про структуру й властивості дефектів іонних матеріалів.

Співпадання результатів [12] зі значеннями, отриманими методом Евальда для випадку вільних поверхонь [17] пояснено тим, що пряма дипольна оцінка кулонівської енергії не обмежується недосконалими ідеальними кристалами при нульовій температурі, прогножуючи, що розширення до кінцевих температур і, скоріше за все, рідини, можна буде здійснити.

Обчислювальна ефективність у порівнянні з методом Евальда дозволить будувати поверхневі реконструкції на основі поведінки конвергенції та отримати нову інформацію про основну структуру та властивості дефектів іонних матеріалів.

## II. Методика розрахунку та аналіз результатів

Попередньо для розрахунків термодинамічних властивостей масивних кристалів PbS проводили дослідження структури з використанням моделі квазімолекулярного кластера [18]. Такі підходи ускладнені потребою побудови чотирьох кластерів (на 8, 27, 56 та 64 атоми) (Рис. 1), що значно ускладнює розрахунок та збільшує його тривалість. Проте, отримані результати із допустимою точністю описують досліджувані величини і дозволяють говорити про їх достовірність.

Дослідження поверхневих ефектів потребує використання нових підходів до моделювання структур. Такі спроби вже були зроблені авторами [7], [8], [11], [19] і виправдали себе, оскільки отримані результати добре узгоджуються між собою і є відтворюваними та застосовними до всіх досліджуваних структур типу NaCl. Наведені дослідження проводили у площині (111) (Рис. 2) оскільки такий підхід дозволяє використовувати меншу симуляційну комірку.

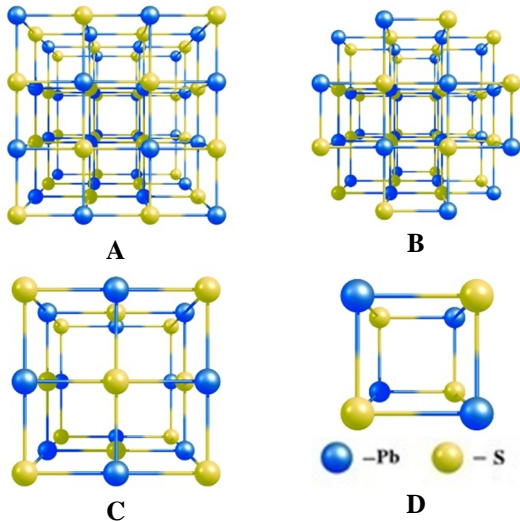


Рис. 1. Модель кластерів А ( $Pb_{32}S_{32}$ ), В ( $Pb_{28}S_{28}$ ), С ( $Pb_{14}S_{13}$ ) і D ( $Pb_4S_4$ ) для кубічної фази PbS.

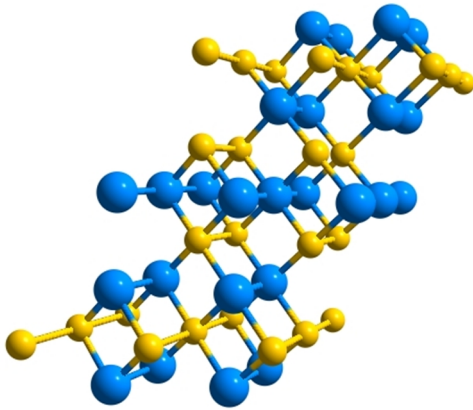


Рис. 2. Структура PbS, побудована в рамках октополярного наближення в напрямку (111) для розрахунку поверхневої енергії.

Поверхнева енергія  $g$  визначає стан рівноваги між поверхнею і зовнішнім оточенням і визначається залежністю [1]:

$$g(T, p) = \frac{G(T, p, \{n_x\}) - \sum_i n_x \mu_x(T, p_x)}{A}$$

у якій  $G$  – вільна енергія Гіббса твердої фази досліджуваної поверхні,  $A$  – площа поверхні двовимірної елементарної комірки, а  $n_x$  – число часток  $x$  в твердому тілі,  $\mu_x$  та  $p_x$  – хімічні потенціали та тиск окремих частин суміші у газовій фазі, відповідно. Для простоти, авторами [10] прийнято наступні наближення: вібрації нульової точки, коливальні внески ентропії; вільна енергія Гіббса апроксимується загальною енергією, обчисленою в рамках теорії функціоналу густини. Таким чином, пошук найбільш стабільної поверхні вимагатиме необмеженої мінімізації поверхневої енергії, що майже неможливо виконати. Тому виконано розрахунок енергії поверхні, як функції хімічного

потенціалу одного з компонентів. У цьому випадку модель із нижчою вільною енергією поверхні, ніж значення хімічного потенціалу компонента можна вважати термодинамічно стабільною фазою.

Поверхнева енергія нестехіометричних кристалів залежить від хімічних потенціалів складових сполуки. Із уявлень про термодинамічну рівновагу [12]:  $m_{Pb} + m_S = E_{PbS}^{(bulk)}$ , де  $E_{PbS}^{(bulk)}$  – це значення для однієї формульної одиниці яких в елементарній комірці є чотири. Обидва потенціали розділені енергією відповідних хімічних елементів у складі стабільного алотопу (об'ємцентрована структура для свинцю і тригональна  $\alpha$ -модель для телуру). Отже хімічний потенціал телуру повинен підкорятись наступним умовам:  $E_{PbS}^{(bulk)} - E_{Te}^{(bulk)} < m_{Pb} < E_{Pb}^{(bulk)}$ .

Враховуючи попередні вирази, поверхнева енергія  $\gamma$  може бути визначена як функція від хімічного потенціалу наступним чином:

$$g = \frac{1}{2A} [E^{(slab)} - N_S E^{(bulk)} - (N_{Pb} - N_S) m_{Pb}]$$

Тут  $N_{Pb}$  і  $N_S$  – це кількість відповідних атомів у досліджуваній моделі,  $A$  – площа поверхні зверху та знизу моделі. Цим рівнянням можна описати фазову діаграму поверхні при нульовій температурі. При дослідженні [12] моделі в будь-якому напрямку (001), (010) або (100) кількість атомів  $N_{Pb}$  і  $N_S$  однакова, а отже третій доданок буде рівний нулю. На фазовій діаграмі такі поверхні зображені рівною горизонтальною лінією.

Зміна властивостей кристала в приповерхневій зоні зумовлена насамперед зміщенням крайових атомів. Величину цього зміщення можна оцінити співвідношенням, запропонованим Satta і de Gironcoli [3]:

$$\Delta z_i = \frac{z_i^S - z_i^{Pb}}{d_0}$$

$z_i$  - положення атома, що розташований на  $i$ -тому шарі (відраховують шари відносно поверхні, тобто поверхневий шар буде першим і за ним всі інші в порядку зростання) вздовж [001],  $d_0$  - відстань між атомами А та В у оптимізованій структурі.

## Висновки

Поверхня плівок не є ідеальною, отже її властивості будуть суттєво відрізнятися від властивостей масивної частини плівки. Внесок поверхні для плівок є суттєвою поправкою до визначення їх фізико-хімічних властивостей, а для тонких плівок він є визначальним у порівнянні із внеском об'єму матеріалу плівки. Оскільки проглядається закономірність у формуванні нерівностей поверхні, то до вивчення таких структур потрібно використовувати можливості комп'ютерного моделювання. Методи LDA та GGA в межах затребуваної точності здатні описати властивості поверхневого шару плівок свинцю

телуриду. Перспективою таких досліджень є моделювання й перебудова поверхні плівок на основі бінарних напівпровідників.

Ключовою характеристикою октополярної моделі, що розглядає кристал в напрямку (111) є те, що поверхневий шар атомів складається тільки з атомів одного сорту, на відміну від структур, що розглядають напрямки вздовж осей. Незавершені поверхні таких кристалів складаються з однакової

кількості атомів плюмбуму та сульфуру. Вимога симетричності та електронейтральності змушує визначати місце розриву плити на рівні атомів одного сорту.

**Найдуч Б.П.** – співробітник фізико-хімічного інституту Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

- [1] C.T. Campbell, S.C. Parker, D.E. Starr, *Science* 298, 811 (2002).
- [2] G. Ertl, *Angew Chem Int Ed Engl* 47, 3524 (2008).
- [3] T. Bligaard, J.K. Nørskov In *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, eds A. Nilsson, L.G.M. Pettersson, J.K. Nørskov (Elsevier, Amsterdam), 1st Ed (2008).
- [4] J.X. Ma, Y. Jia, Y.L. Song, E.J. Liang, L.K. Wu, F. Wang, X.C. Wang, X. Hu, *Surface science* 551(1-2), 91 (2004).
- [5] P.W. Tasker, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12(22), 4977(1979).
- [6] R.E. Taylor, F. Alkan, D. Koumoulis, M.P. Lake, D. King, C. Dybowski, L.S. Bouchard, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(17), 8959 (2013).
- [7] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(46), 24455 (2013).
- [8] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *ChemPhysChem* 14(13), 3108 (2013).
- [9] И.В. Запороцкова, Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства: [монография] (Изд.-во ВолГУ, Волгоград, 2009).
- [10] C. Franchini, V. Bayer, R. Podloucky, G. Parteder, S. Surnev, and F.P. Netzer *Physical Review B* 73, 155402 (2006).
- [11] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C* 120 (16), 8813 (2016).
- [12] D. Wolf, *Physical Review Letters* 68 (22), 3315 (1992).
- [13] H.M. Evjen, *Phys. Rev.* 39, 675 (1932).
- [14] J.H.R. Clarke, W. Smith, and L.V. Woodcock, *J. Chem. Phys.* 84, 2290 (1984).
- [15] R. Lacman, *Colloq. Int. C. N. R. S.* 152, 195 (1965).
- [16] A.E. Mohammed, A.Y. Ghaly, O.M. Frege *Acta Physica Polonica A* 80(4), 591 (1991).
- [17] P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)* 64, 253 (1921).
- [18] L.I. Nykyruy, T.O. Parashchuk, B.P. Volochanska *Chalcogenide Letters* 13 (6), 239 (2016).
- [19] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(46), 24455 (2013).

B.P. Naidych

## Calculation of the Stability and Rebuilding of the Crystal Surface Within DFT-Calculations

*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: bvolochanska@i.ua*

The thin films' surface is not perfect, so its properties and properties of the massive part of the film will differ significantly. Since a regularity in the formation of surface irregularities is observed, then the possibilities of computer modeling can be used to study such structures. To reproduce the surface of crystals with a NaCl structure, one can apply the same approaches in modeling properties as for metal oxides. The fundamental difference from the previous studies is in considering the structure in the direction (111), since such assumptions allows to use a smaller simulation cell for computer calculations, which greatly speed them up. Approbation of the technique of repositioning the surface of lead sulfide thin films has been carried out.

**Keywords:** lead sulfide, DFT, methods of computer quantum chemistry, reorganization of the thin films' surface.

В.С. Рібун<sup>1</sup>, С.А. Курта<sup>1</sup>, Т.Ю. Громовий<sup>2</sup>, О.М. Хацевич<sup>1</sup>

## Удосконалення технології синтезу та властивості біодизельного палива

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» м. Івано-Франківськ, вул. Галицька 201/320, [kca2014@ukr.net](mailto:kca2014@ukr.net), [ribun.vika@gmail.com](mailto:ribun.vika@gmail.com);

<sup>2</sup>Лабораторія мас-спектрометрії поверхні наносистем Інституту хімії поверхні НАН України м. Київ вул. Генерала Наумова 17, [grota@ukr.net](mailto:grota@ukr.net)

Існуючі технології синтезу активних присадок до моторних палив досить складні. Тому удосконалення технології синтезу біодизельного палива з метою покращення цетанового числа та інших показників дизельного палива з добавками біодизелю є надзвичайно важливою проблемою. Сировиною для виготовлення біодизелю слугують рослинні олії, метиловий та етиловий спирти та лужні або кислотні каталізатори. Використання етилових естерів вищих жирних кислот ріпакової олії в якості біодизелю має ряд переваг порівняно з використанням метилових естерів. Тому в даній роботі біодизель був отриманий шляхом переестерифікації ріпакової олії абсолютизованим етанолом (99,9 %) за допомогою спеціально прокаленого оксиду кальцію (95%) та з використанням етаноліату натрію, як реагенту. Для досягнення високого ступеню змішування гетерогенної системи олії з етиловим спиртом при переестерифікації використали спеціально синтезований неіоногенний емульгатор. Було вивчено технологічні особливості такого процесу переестерифікації ріпакової олії та проведена оцінка якості головних експлуатаційних характеристик нових дизельних палив, їх фракційного складу та молекулярної маси за допомогою хроматографічного методу та мас-спектрометрії. Вихід біодизеля з ріпакової олії при цьому зростає з 85 - 90 % за класичним способом до 95 - 98 % , без 10 – 15 % відходів гліцеринової фракції.

**Ключові слова:** ріпакова олія, переестерифікація, каталізатор, етаноліат натрію, біодизель, цетанове число, фракційний склад, хроматографія, мас-спектрометрія, ММР-молекулярно-масовий розподіл.

*Стаття постуила до редакції 04.09.2018; прийнята до друку 15.09.2018.*

### Вступ

Біодизель (БД), який являє собою метилові або етилові естери вищих жирних кислот, складає альтернативу нафтовому дизельному паливу (ДП), а світовий випуск БД досягає 10 млн. т і продовжує стрімко зростати. Згідно з існуючими прогнозами, до 2030 р. світове виробництво біопалива має зрости до 150 млн. т. Особливо актуальна проблема біопалива для України, бідної нафтовими ресурсами та багатой ріпаковою і соняшниковою оліями. Біодизель отримують метанольною, зазвичай гомо- або гетерокаталітичною, переестерифікацією олій і жирів. Лідерство належить Німеччині, тоді як Україна є лише відомим продуцентом олійних культур [1].

Підвищення цетанового числа нафтового дизельного палива можливо, шляхом додавання невеликої кількості 5 – 10 % природних олів до

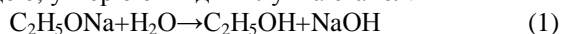
моторного палива [2]. Але найкращі результати при виготовленні біодизелю досягаються при переестерифікації природних олів спиртами, на основі хімічної реакції між тригліцидами природних олій та метанолом чи етанолом, яка відома під назвою алкохоліз. Отриманий в результаті переестерифікації продукт є сумішшю етилових та метилових естерів жирних кислот. При виробництві сучасного біодизелю в якості реагентів використовують рослинні олії та метанол. Реакцію проводять в присутності лужного гомогенного каталізатора. Використання біоетанолу при виготовленні біодизелю є досить важким, так як потребує абсолютизації етанолу [3], але в такому випадку основні реагенти для синтезу біодизелю є природними поновлюваними джерелами. Не зважаючи на те, що вартість етанолу є вища, його використання має ряд переваг: етанол володіє кращою змішуваністю в порівнянні з метанолом та є менш токсичним [4]. Порівняно з метиловими естерами, етилові естери мають вищу окисну

стабільність[5], нижче йодне число та кращі змащувальні якості, тобто є менш агресивним до паливної системи автомобіля. Крім того, етилові естери мають нижчі точки помутніння та застигання[6], а ще один атом карбону збільшує теплоту згорання та цетанове число. Оцінка вихлопних газів (визначення кількості NO, CO<sub>2</sub>, сажі) засвідчує менш негативний вплив етилових естерів на навколишнє середовище порівняно з метиловими естерами [7].

В основному для реакції переестерифікації рослинних олій використовують гомогенний лужний каталізатор. Найчастіше використовують гідроксиди натрію та калію або їх алкоксиди. Алкоксиди є дорожчими, але їх використання суттєво зменшує кількість води, що утворюється в результаті реакції [8]. Також гомогенні основні каталізатори показують хорошу реакційну здатність при звичайних умовах. З іншого боку, вони мають такі недоліки, як неможливість повторного використання та складнощі виведення з продуктів реакції[9]. Ряд джерел наводить приклади застосування гетерогенних каталізаторів алкохолізу рослинних олій – сумішей оксидів металів [10], йоно обмінних смол[11], гетерополікислоти[12] тощо. Через присутність різних фаз під час проведення реакції переестерифікації виникають певні труднощі. Такий процес потребує більш жорстких умов проведення реакції, а саме вищих температур (до 200° C), вищого тиску (до 25 атм.), вищої концентрації каталізатора та більшої кількості етанолу у співвідношенні етанол:олія (> 30:1) для того щоб досягнути бажаного виходу естерів[13]. Хоча можливість повторного використання гетерогенних каталізаторів є однією з переваг, їхня активність з кожним використанням зменшується. Лише кілька каталізаторів не втрачають свою активність [14], тому промисловий етаноліз проводять гетерогенним каталізом. Таким чином підбір нових гомогенних каталізаторів та технологічних умов синтезу біодизелю, шляхом алкохолізу є актуальною темою.

## I. Експериментальна частина

В даній роботі проведена переестерифікація ріпакової олії холодної витяжки (ДСТУ ISO 5509–2002) абсолютним етанолом (що запобігає присутності додаткової води в реакційній системі) з використанням етаноліату натрію для отримання біодизелю. Абсолютизація етанолу проведена за допомогою спеціально прожареного оксиду кальцію (95 % CaO), ступінь чистоти абсолютизованого нами етанолу складає 99,9 % [2]. Для досягнення високого ступеню змішування ріпакової олії з іншими реагентами використано емульгатор неіоногенного типу. Натрій етаноліат є надзвичайно реакційноздатною сполукою, яка бурхливо реагує з водою, утворюючи їдкий луг та етанол:

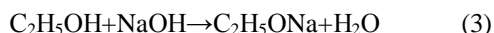


Натрій етаноліат може бути синтезований у

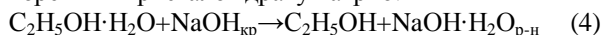
лабораторії за реакцією металічного натрію з етанолом але ця реакція, як побічний продукт містить сильний відновник та вогнебезпечні елементи-водень, що заважає проведенню в подальшому алкохолізу вищих жирів:



Тому нами було обрано інший шлях синтезу, який базується на зміщенні рівноваги оборотної реакції натрій гідроксиду з етиловим спиртом в бік утворення етаноліату натрію:

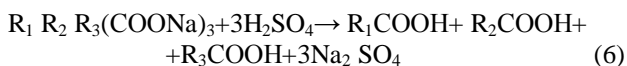
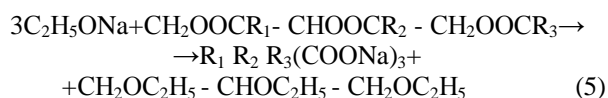


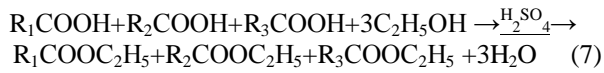
Одночасно при використанні 94-96% етилового спирту проходить реакція його абсолютизації до 99,9%, при реагуванні кристалічного, твердого гідроксиду кальцію з гідратом етанолу і води, з утворенням кристалогідрату натрію:



Зміщення рівноваги було забезпечено надлишком абсолютизованого етанолу в системі та відгонкою води. Співвідношення NaOH:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH становить приблизно 1:2-3. Реакція була проведена у лабораторних умовах при температурі (78 – 82 °C). За результатами реакції спостерігали утворення кристалічного етаноліату, який використовували в подальшому для синтезу біодизелю.

В якості сировини для біодизелю використовували ріпакову олію холодного віджиму, яка містить меншу кількість ненасичених залишків кислот (75 – 80 %), ніж соняшникова (85 – 95 %). До ріпакової олії було додано 2 – 5 % емульгатора неіоногенного типу, який утворює гомогенну суміш (емульсію) з реакційною масою ріпакової олії і луку. У тригорлу колбу з механічною мішалкою, зворотним холодильником та термометром була поміщена ріпакова олія та кристалічний етаноліат натрію. Реакційна маса при постійному перемішуванні була нагріта до 75 – 82 °C. Після цього був доданий абсолютизований (99,9%) етиловий спирт для забезпечення надлишку етанолу до олії у співвідношенні 1:4-6. Таке співвідношення є найоптимальнішим для протікання реакції. Після 1-2 год. до реакційної маси була додана сульфатна кислота для нейтралізації реакційної маси та переведення солей вищих жирних кислот (мила) у нерозчинні в органічних речовинах натрій сульфати та вищі жирні кислоти, які послідовно вступають в реакцію прямої естерифікації з надлишком етанолу. Реакція протікає в слабо кислому середовищі. Синтез можна описати наступними реакціями:





Реакційна суміш піддана розділенню (рідка фаза декантована, а солі у вигляді твердої фази відділені способом вакуумної фільтрації).

Для вивчення характеристик синтезованого біодизелю були використані наступні методи: колориметричний метод для визначення оптичної густини та світлопропускання; аерометричний метод визначення густини та рефрактометричний метод для визначення показника заломлення. Для визначення фракційного складу біодизелю використовували метод фракційної розгонки (ДСТУ ISO 3924, або ASTM D 86 або EN ISO 3405). Для визначення складу та модекулярної маси біодизельної фракції використовували метод хроматографії з додатковою естерифікацією

метанолом (за ДСТУ ISO 5509–2002. Рослинні олії. Метод визначення жирнокислотного складу). Для цього використовували хроматограф газовий лабораторний марки «Кристалл 2000М» з полум'яно-іонізаційним детектором і програмуванням температури, термостатом на температури не нижче 200 °С, з випарником на температурі не нижче 300°С. Колонка газохроматографічна з нержавіючої сталі або скляна довжиною 1,5 - 2 м, внутрішнім діаметром 2-4 мм. У дослідженнях ми також використовували мас спектрометричні методи MALDI-ToF та LDI-ToF-матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації та лазерної десорбції/іонізації. Обидва методи оснащені часовим аналізатором та були реалізовані на приладі Autoflex II LRF 20 BrukerDaltonics, оснащеного імпульсним азотним лазером ( $\lambda = 337$  нм, час імпульсу 3 нс). Зразки у розчині або зразки в матриці наносили на стандартну

**Таблиця 1**

Стандартизований вміст естерів жирних кислот і гліцерину в ріпаковій оліві різних сортів[16]

Назва вищої жирної кислоти	Старі сорти, %	Нові сорти, %	Вміст за Європейською фармакопеею, %
Пальмітинова насичена C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	2	2	2,5 - 6,0
Стеаринова насичена C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	1,7	1,3	≤ 3
Олеїнова ненасичена CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	12 - 16	56 - 65	50 - 67
Лінолева дієнова CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	10 - 15	18 - 32	16 - 30
Ліноленова з трьома подвійними зв'язками CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	10 - 13	8 - 10	6 - 14
Арахідонова з чотирма подвійними зв'язками C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> COOH	нема відомостей	нема відомостей	≤ 5
Ерукова CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	45 - 52	0 - 5	≤ 2

**Таблиця 2**

Розшифровка даних хроматограм ріпакової олії та біодизеля, до та після метоксильовання метанолом за методикою ДСТУ ISO 5509–2002.

№	Компонент, кислота	T кип. С°	Ріпакова олія метоксильована, %	Біодиз не метоксильований, %	Біодизель метоксильований, %
0	X1-неідентифіковані (< C10)	135-158	0,0	10,7	9,87
1	Капринова C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	268	0,21	0	0,001
2	Лауринова C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	298	0,23	0	0,001
3	Міристинова C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	326	0,21	0	0,001
4	Пентадеканова C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOH	339	0,23	0	0,001
5	Пальмітинова C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	351	4,14	4,12	4,16
6	Стеаринова C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	383	1,44	1,43	1,45
7	Олеїнова C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	360	65	56,15	56,76
8	Лінолева C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	230	18,18	17,8	17,86
9	Ліноленова C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> COOH	184	9,29	9,78	9,85
10	Арахідонова C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> COOH	170	0,49	0,02	0,04
11	Ерукова C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> COOH	381	0,49	0,01	0,0

сталеву мішень та висушували за стандартних умов. Кожен мас-спектр, отриманий під час дослідження, є сумою 200 індивідуальних мас-спектрів. Аналізатор використовували у лінійному режимі. Дослідження проводились в діапазоні 100 - 6000 Да. Матриці для мас-спектрометричних досліджень MALDI-ToF були підготовлені за стандартними процедурами: 12 мг SA (синапінова кислота. Флюка) розчиняли в 1 мл суміші вода-ізопропанол у співвідношенні 1: 1. До розчину додавали трифтороцтову кислоту в 1ккл аліквот.

## II. Аналіз та обговорення результати досліджень

За даними[16] вміст кислот естерів гліцерину представлено в таб.1 для старих і нових сортів ріпакової олії та за вимогами єврофармакопеї. Таким чином ріпакова олія містить понад 30 вищих жирних кислот, основні з яких наведені у табл. 1, а також арахісову і бегенову кислоти. Вміст білка у насінні ріпака становить 21 - 33 % і більше залежно від сорту.

Таким чином виходячи з аналізу даних

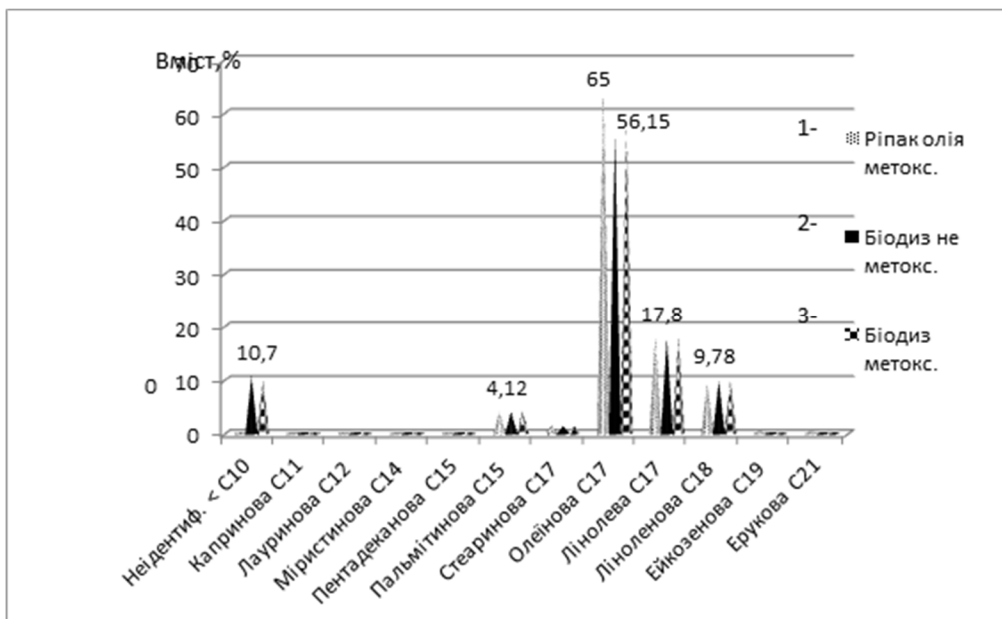


Рис. 1. Хроматографічний аналіз ріпакової олії-1 та біодизеля до метоксилування -2 і після-3 за методикою ДСТУ ISO 5509-2002

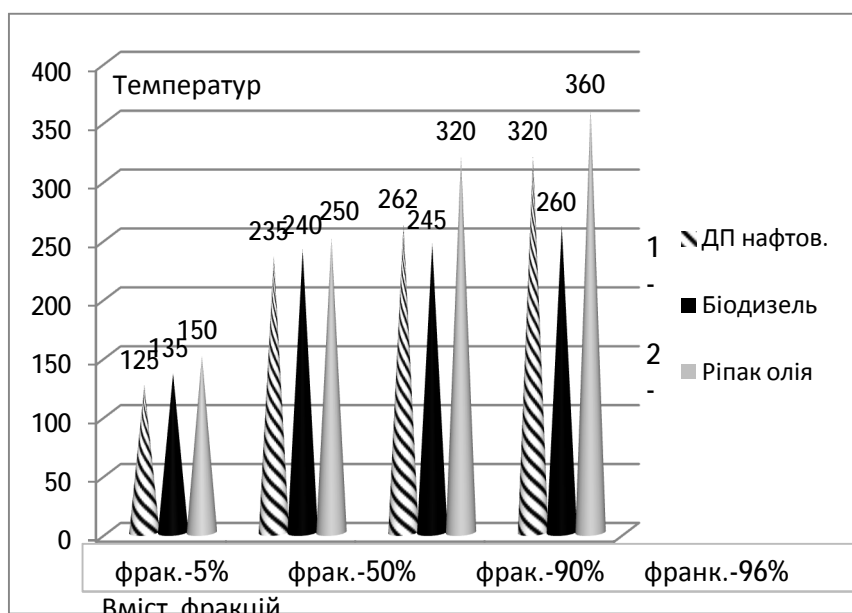
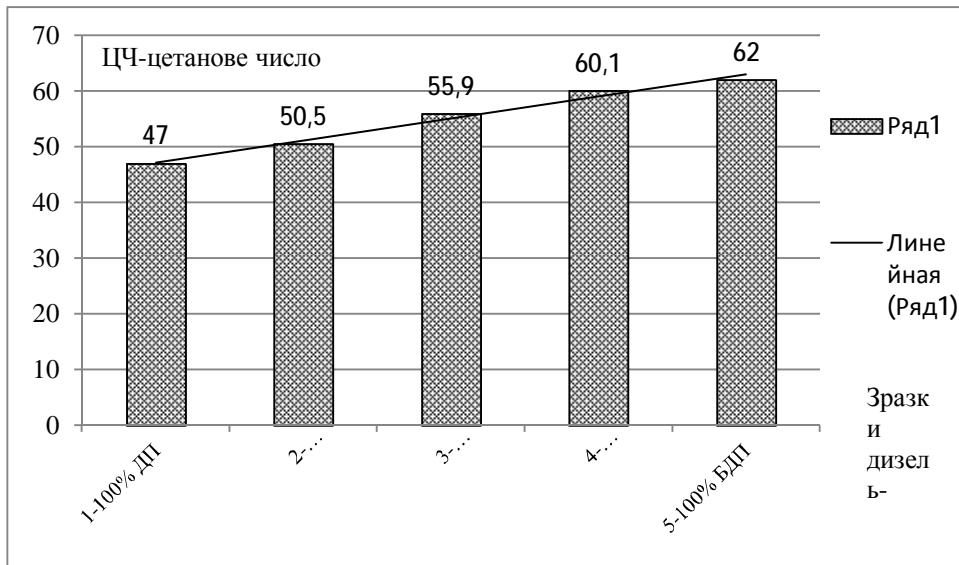


Рис. 2. Гістограми фракційного розподілу при перегонці (5%/50%/90%/96%), 1- ДП-нафтового дизельного палива, 2-біодизеля на основі переестерифікованої етанолом ріпакової олії, 3-ріпакової олії.

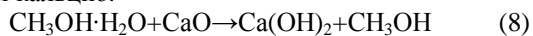




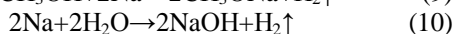
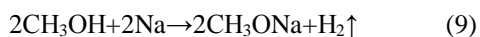
**Рис. 3.** Гістограми значення цетанового числа: 1-ДП-нафтового дизельного палива, 2-нафтового дизельного палива ДП 95 % та 5 % ріпакової олії, 3-суміші нафтового дизеля ДП 75 % та 25 % біодизеля-БД (синтезованого на основі ріпакової олії і етанолу), 4 -суміші нафтового дизеля 75 % та 25 % синтезованого біодизеля, 5 - 100 % біодизеля.

хроматографічного аналізу ріпакової олії, біодизеля на основі ріпакової олії переестерифікованої етанолом, до і після додаткової естерифікації метанолом ми можемо зробити певні висновки (таб. 2 і рис. 1). Виходячи з даних таб.2. можна сказати, що в вихідній сировині (ріпаковій олії) міститься велика кількість естерів гліцерину та жирних насичених та ненасичених кислот, з довжиною вуглеводневого ряду від капронової (C<sub>9</sub>) до ерукової (C<sub>21</sub>)кислот. Найбільша кількість припадає на мононенасичену олеїнову-64,1% та дієнову лінолеву-18,18%, в сумі 82,28%. Але в ріпаковій олії немає складника з меншою кількістю атомів карбону, ніж капринова кислота (C<sub>10</sub>) з температурою кипіння нижче, ніж 268°C. Але при цьому треба врахувати, що хроматограф був відградуваний на метилові естери відповідних кислот. Пробу для хроматографії попередньо готували відповідно до нижче приведених реакцій:

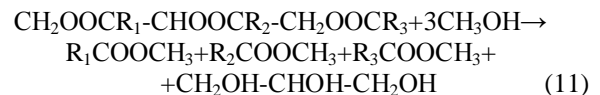
1. Спочатку проводили абсолютизацію метанолу оксидом кальцію:



2. Синтез метилату натрію в абсолютизованому метанолі:



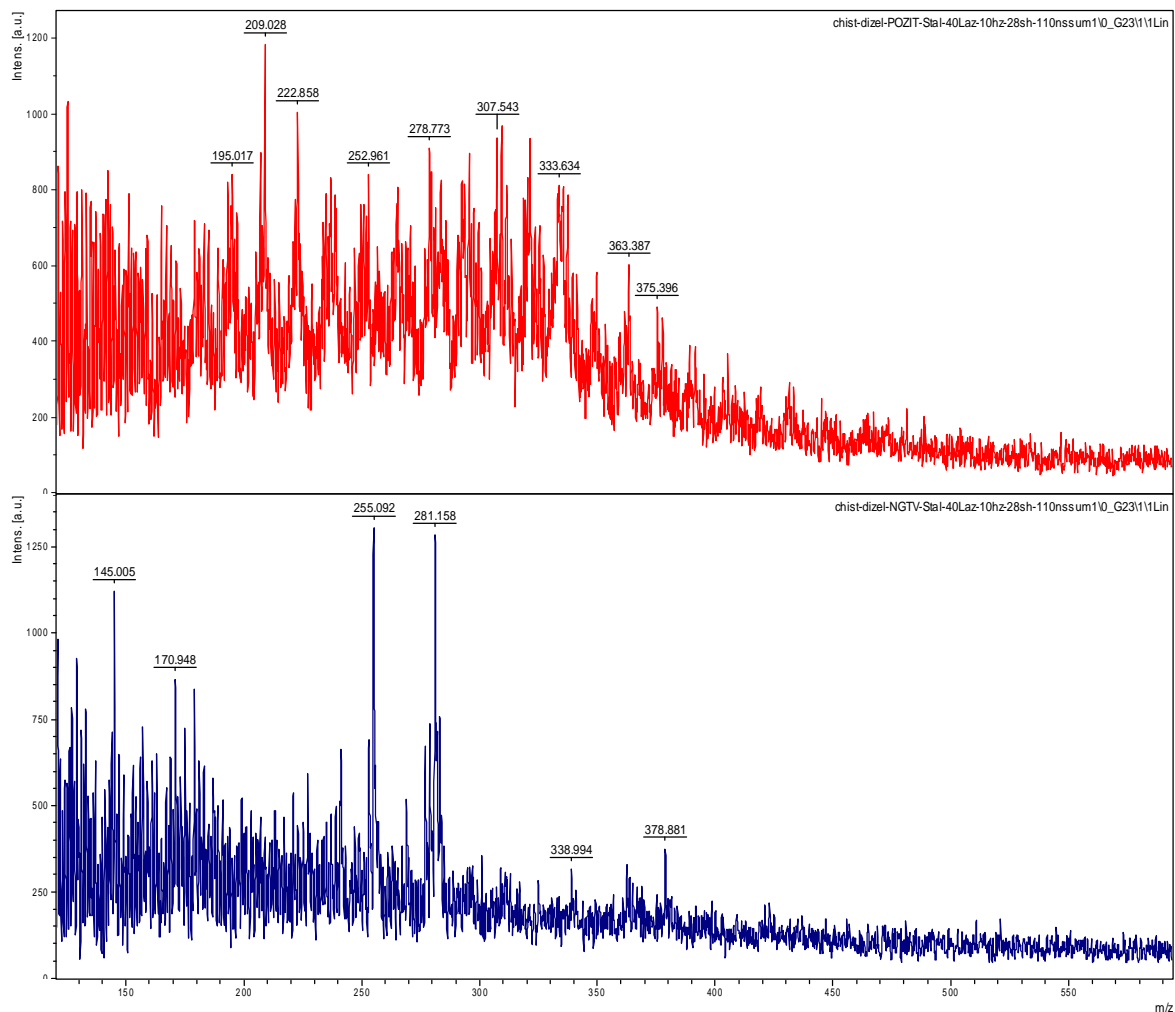
3. Синтез метилових естерів кислот переестерифікацією ріпакової олії: пробу ріпакової олії добре перемішують. У скляну колбу відбирають піпеткою 2-3 краплі олії, розчиняють їх в 1,9 см<sup>3</sup> гексану. У розчин вводять 0,1 см<sup>3</sup> (5 – 10 %) розчину метилату натрію в метанолі з концентрацією 2 моль/л. Після інтенсивного перемішування протягом 2 хв реакційну суміш відстоюють 5 хв і фільтрують через паперовий фільтр. Розчин метилових естерів жирних кислот готовий для хроматографічного аналізу:



Таким чином, тут метилат натрію в метиловому спирті (2,3 %) грає роль каталізатора процесу переестерифікації метанолом, при цьому утворюється побічний продукт- гліцерин. Його кількість може сягати від 10 – 22 % гліцерину від маси отриманих продуктів.

В експериментальній частині було показано, що ми синтезували біодизель іншим способом, відповідно до реакцій 1-7. При цьому спочатку іде утворення натрієвих солей жирних кислот (мила) за реакцією № 5 та етилових естерів гліцерину. Після нейтралізації мила сірчаною кислотою утворюються відповідні жирні кислоти за реакцією 6, які в подальшому реагують з абсолютизованим етанолом і утворюють етилові естери жирних кислот ріпаку за реакцією 7, або біодизель. Так як ці всі реакції проходять послідовно в одному реакторі, то після фільтрації і розділення нерозчинних сульфатів ми отримуємо гомогенну суміш етилових естерів жирних кислот ріпаку та етилових етерів гліцерину, які теж можуть бути використані, як біодизель, так як мають подібні характеристики.

Для підтвердження цього ми провели хроматографічний аналіз суміші отриманого нами біодизелю, обробили дані і отримали наступні результати, які представлені на рис.1.Найбільш очевидна різниця в складі ріпакової олії та отриманого нами біодизелю на ріпаковій основі, спостерігається при переестерифікації етанолом при вказаних вище умовах. Так вміст естерів етанолу і олеїнової кислоти-56,15 % в біодизелі на 10,85 % менше, ніж у вихідній ріпаковій олії (65 %). В той же час на хроматограмі з'являється пік нової не ідентифікованої речовин (10,7 %, t<sub>кип.</sub>=135 – 158 °С), перед каприново кислотою (C<sub>11</sub>, T



**Рис. 4.** Масспектри нафтового дизельного пального марки(ДП-Л49Евро-2)проаналізовані на приладіAutoflex II LRF 20 BrukerDaltonics (ІХП НАН України Київ) та молекулярно-масовий розподіл фракцій ДП таб. 3.

кип.= 268°C),(таб. 2, рис. 1). Причому ця речовина не зникає навіть після додаткового метоксилювання нашого біодизеля метиловим спиртом перед аналізом таб. 2. і (рис. 1 кр. 3). Тобто ми можемо стверджувати, що в біодизелі синтезованому нами можуть бути прості етери етанолу і гліцерину (моно-, ди-, три- етилати гліцерину) з температурами кипіння нижче 250°C. Всі інші складові в трьох пробах на рис.1:оливи ріпакової після метоксилювання-1, біодизеля (на основі етилових естерів кислот) без метоксилювання -2, і біодизеля (на основі етилових естерів кислот) з додатковим метоксилюванням-3 майже не відрізняються по величині.(таб. 2).

Як видно з рис. 2 біодизель (кр. 2) фактично містить тільки дві фракції (5 %-відганяються при 135 °С, що підтверджує наші припущення про можливий вміст етилатів гліцерину з  $t_{\text{кип}}=135 - 158$  °С. Всі всі інші фракції також відганяються при одній і тій же температурі: 50% при 240°C, 90%-при 245°C, 96 % - при 260°, що підтверджує наші попередні припущення про дві основні фракції нашого біодизеля. На відміну від цього, нафтовий

дизель та ріпакова олія складаються як мінімум з 3-4-фракцій, останні з яких переганяються при значно вищих температурах 320 - 360°C

Біодизель повинен відповідати ДСТУ 6081:2009 “Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот, олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні умови”. Цей стандарт гармонізований з Європейським стандартом EN 14214:2003. Відповідно до цього цетанове число дизельного палива для автомобілей повинно бути в діапазоні ЦЧ=45-60. Тому нами було досліджено величину цетанового числа біодизеля та його сумішей з нафтовим дизелем, представлені на рис.3. Були визначені цетанові числа 4-х зразків біодизеля, отриманого нашим способом(БД) у різному співвідношенні в суміші зі нафтовим дизельним паливом (ДП) (25:75 та 50:50), а також суміш ДП з ріпаковою олією (95:5) і порівняно з цетановим числом нафтового дизельного палива ДП без присадок (рис.3. гістограма 1- ЦЧ<sub>ДП</sub> = 47). При цьому видно,що навіть додавання 5 % очищеної ріпакової олії піднімає цетанове число нафтового дизелю до

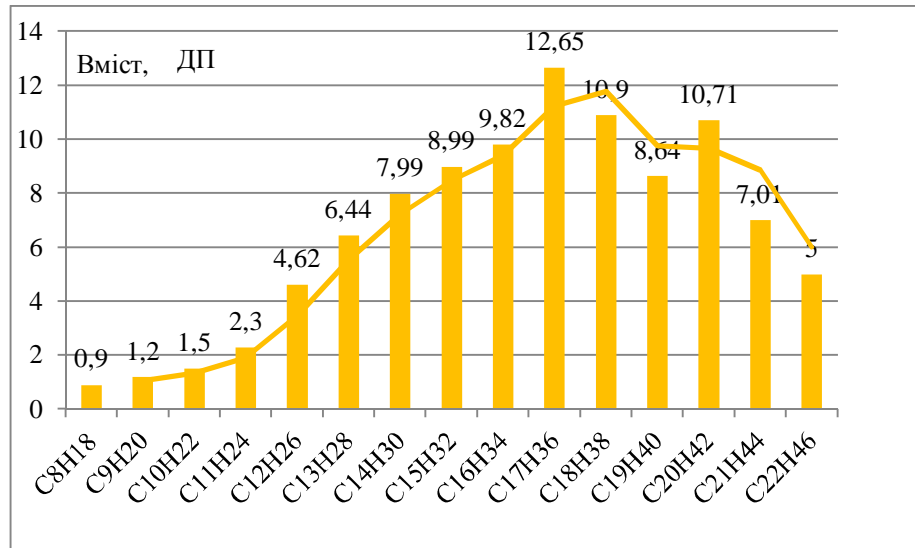


Рис. 4. 1. Молекулярно-масовий розподіл фракцій ДП-нафтового дизельного палива (табл. 3).

Таблиця 3

Розшифровка маспектрів нафтового дизельного палива C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>

№ з/п	ММ	C <sub>n</sub>		Формула	Коеф. інтенс. МАС	Фракційний вміст	
		Експ.	Теор.			2000 од.	%
1	114	8,2	8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	6,7	12,2	0,9
2	128	9,3	9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	12,2	24,3	1,2
3	145	10,2	10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	75,64	56,67	1,5
4	156	11,1	11	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	60,7	103,79	2,3
5	170	12,3	12	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	57,13	111,4	4,62
6	184	13,2	13	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	85,77	168,26	6,44
7	195	14,4	14	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	75,64	174,68	7,99
8	209	14,9	15	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	77,1	196,463	8,99
9	222	16,1	16	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	92,85	236,768	9,82
10	240	17,4	17	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	96,13	294,503	12,65
11	255	18,2	18	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	77,84	226,63	10,9
12	268	18,8	19	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	67,84	208,269	8,64
13	281	20,2	20	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	91,73	289,378	10,71
14	296	21	21	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	21,42	172,614	7,01
15	307	22,12	22	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	46,42	112,969	5,00
16	324	23,3	23	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	31,26	17,225	1,33
Σ	128-324	9-27		C <sub>8-23</sub> H <sub>18-48</sub>	6,7-96,13	1406,119	100

ЦЧ<sub>ДП+Ріпак.олія</sub> = 50,5. В подальшому додаванням до нафтового дизельного палива (ДП) 25 % біодизеля (БД) можна збільшувати цетанове число до ЦЧ<sub>ДП+25%БДП</sub> = 55,9. Найбільшого значення цетанового числа можна досягнути введенням до 50% біодизеля, при цьому цетанове число досягає ЦЧ<sub>ДП+50%БДП</sub> = 60,1, а при 100 % вмісті біодизеля, цетанове число моторного палива може перевищити ЦЧ<sub>БДП</sub> = 62 одиниці, тобто стати найвищої якості і ефективності.

Особливе значення було надано дослідженню молекулярної маси та молекулярно масового розподілу нафтового дизельного палива (ДП), та порівняння його з молекулярним масовим розподілом біодизеля (БДП), та ріпаквої олії (РО), на основі якої було синтезовано біодизель алкохолізом в етанолі (рис. 3, 4,5) та зроблено

таблиці розшифровки для маспектрів (таб. 3, 4, 5) і побудовані криві ММР продуктів (рис. 4.1).

Як видно з рис. 4 (4.1.) та розшифровки маспектрів дизельного палива марки ДП-Л49-Евро-2 в таб.3, ми можемо констатувати, що ДП найбільша сумарна молекулярна маса фракцій складових до 70 % насичених вуглеводнів(парафінів) з довжиною ланцюга (C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>) знаходиться в діапазоні ММ<sub>ДП</sub> = 195 - 281. Решта фракцій 15 %-знаходиться нижче ТетрадекануММС<sub>14</sub>H<sub>30</sub> = 190 один. та 13% фракцій знаходиться вище ЕйкозануММС<sub>20</sub>H<sub>42</sub> = 290. Тобто в нафтовому ДП ми маємо яскраво виражені 3-4 фракції, як і було нами попередньо показано при фракційній його перегонці. Таким чином нафтове дизельне паливо має полідисперсне розподіл за молекулярною масою, що добре видно на ММР

Таблиця 4

Розшивровка маспектрів біодизелю (з ріпакової олії і етанолу)  $C_nH_{2n+1}COOC_2H_5 + CH_2CHCH_2(OC_2H_5)_{1-3}$ .

№ з/п	MM	Cn		Формула	Коеф. Інтенс. МАС Спект	Фракційний вміст	
		Експер.	Теорет.			1000 од.	%
1	135	5	5	$ОНСН_2СНОНСН_2ОС_2Н_5$	7	32,7	3,2
2	147	7	7	$ОНСН_2СНСН_2(ОС_2Н_5)_2$	5	19,21	1,8
3	159	9	9	$ОНСН_2СНСН_2(ОС_2Н_5)_3$	6	50,3	5,0
4	265-284	15	15	$C_{15}H_{28-31}COOC_2H_5$	12	49,88	4,9
5	298-333	16,85	17	$C_{17}H_{30-33}COOC_2H_5$	82	847,7	84,7
6	340	19,21	19	$C_{19}H_{38}COOC_2H_5$	4	10,6	0,1
7	378	21,29	21	$C_{21}H_{42}COOC_2H_5$	3	12,3	0,2
8	394	23,79	23	$C_{23}H_{45}COOC_2H_5$	2	0,71	0,06
9	422	25,07	32	$C_{25}H_{49}COOC_2H_5$	2	0,11	0,01
10	434	27,07	34	$C_{27}H_{53}COOC_2H_5$	2	0,56	0,05
11	462	29,79	43	$C_{29}H_{57}COOC_2H_5$	1	0,16	0,01
12	506	31,21	59	$C_{31}H_{61}COOC_2H_5$	2	0,74	0,07
Σ	135-506	15-59		$C_{5-31}H_{31-61}COOC_2H_5$ $CH_2CHCH_2(OC_2H_5)_{1-3}$	1-82	1025,9	100

Таблиця 5

Розшивровка маспектрів ріпакової олії  $(C_nH_{2n+1}COO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$  для синтезу біодизеля.

№ з/п	MM	Cn	Формула	Коефіц. Інтенс. МАС	Фракційний вміст	
					1000 од.	100%
1	179	1	$(CH_3CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	1,2	12,2	0,6
2	216	2	$(C_2H_4-5CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	6	12,9	0,91
3	248	3	$(C_3H_5-6CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	7	12,4	0,9
4	281	4	$(C_4H_7-9CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	5	15,2	0,7
5	320	5	$(C_5H_9-11CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	35	136,0	3,3
6	664	15	$(C_{15}H_{28-31}CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	45	180,2	10,79
7	885	17	$(C_{17}H_{30-33}CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	88	416,65	68,0
8	905	19	$(C_{19}H_{35-37}CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	64	262,0	14,3
9	1055	21	$(C_{21}H_{42-43}CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	2,0	20	0,5
Σ	179-962	1-19	$(C_{1-21}H_{3-43}CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	1,2-88	1151,55	100

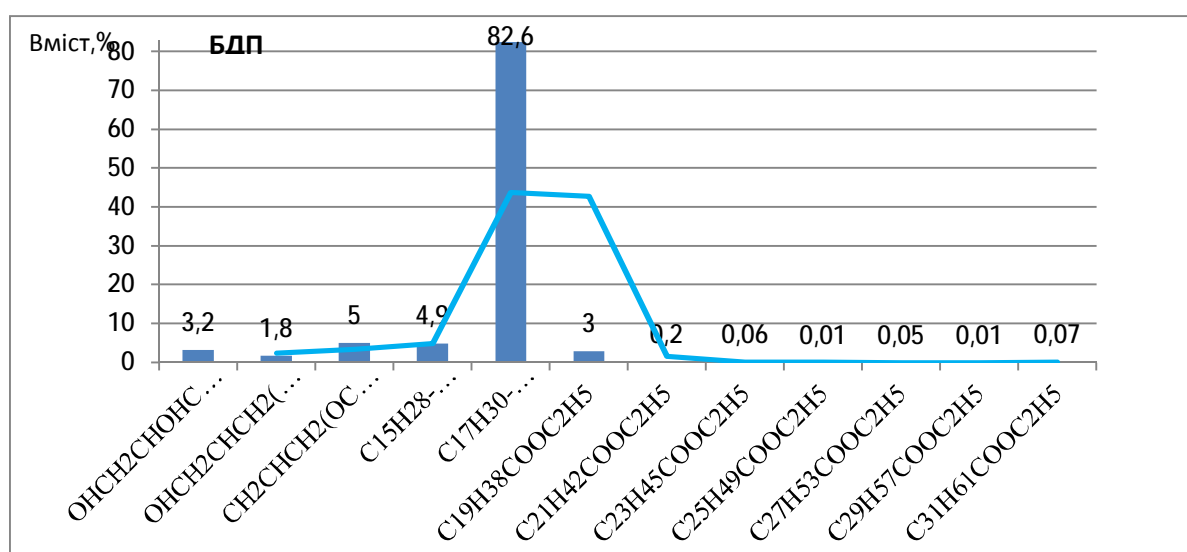
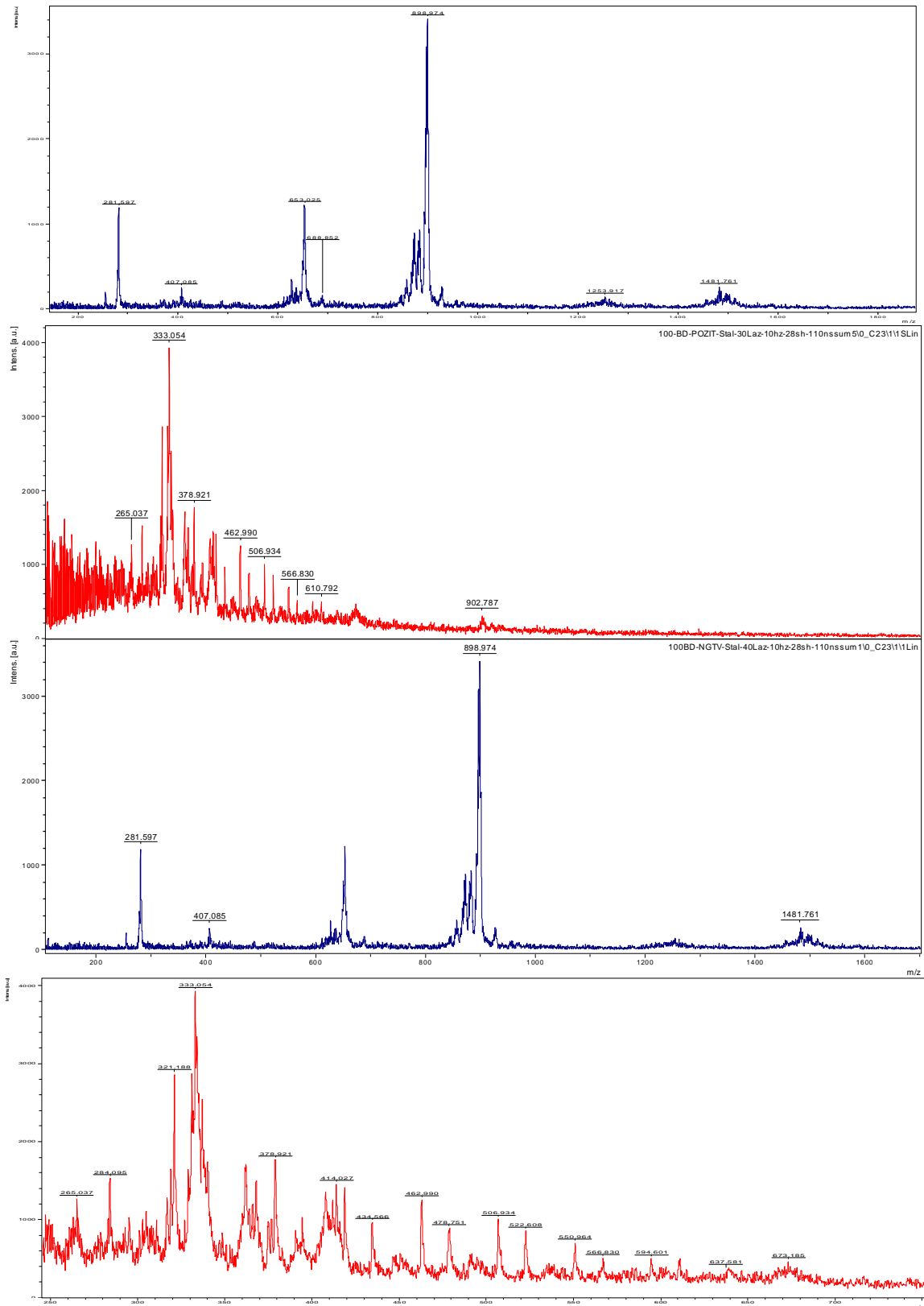


Рис. 5.1. Молекулярно-масовий розподіл фракцій БДП-біодизельного палива на основі переестерифікованої етанолом ріпакової олії (табл. 4).



**Рис. 5.** Масспектри біодизеля, синтезованого переестерифікацією ріпакової олії етанолом, проаналізовано на приладі Autoflex II LRF 20 BrukerDaltonics (ІХП НАН України Київ).

кривих на рис. 4.1. Якщо порівняти маспектри біодизеля, на основі ріпакової олії переестерифікованої етанолом нашим способом, то ми отримаємо наступний маспектр, представлений на рис. 5 (5.1) з розшифрувкою в таб. 4.

Як видно з (таб. 4 та рис. 5 (5.1)) основний склад

89,6% фракції біодизеля знаходиться в діапазоні складних естерів з довжиною ланцюга  $C_{15}-C_{19}$  молекулярною масою біодизеля  $MMC_{15}-C_{17}=265-340$ , що подібно до нафтового ДП. Але біодизель, синтезований нами має в своєму складі низькомолекулярну фракції -10% з

довжиною вуглецевого ланцюга  $C_5-C_9$  простих моноди- і триетилатів гліцерину з  $MMC_5-C_9=135-159$ , що дуже сильно його відрізняє від нафтового дизельного палива (ДП), де цих фракцій в 2 рази менше-5% (рис.4.1, таб.3). При цьому високомолекулярної фракції

в БДП  $C_{21}-C_{31}$ , майже не має-0,32%.

Якщо зрівняти маспектри біодизеля і вихідної ріпакової олії (рис.6(рис.6.1) та таб.5), на основі якої він був синтезований, то в олії ми маємо до 93% суми фракцій з довжиною ланцюга  $C_{15}-C_{32}$  з

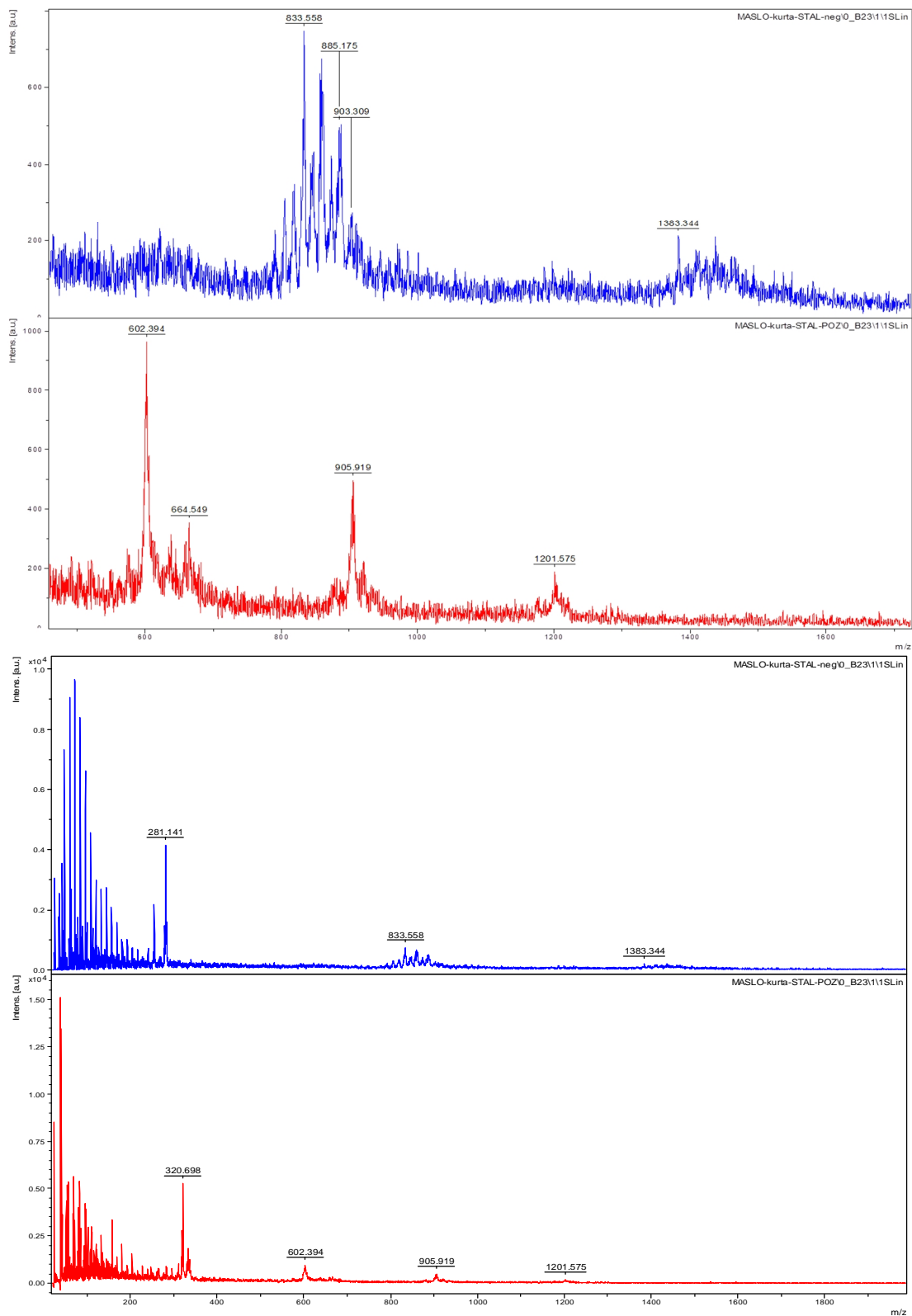


Рис. 6. МАС-спектри ріпакової олії на приладіAutoflex II LRF 20 BrukerDaltonics (ІХП НАН України Київ).

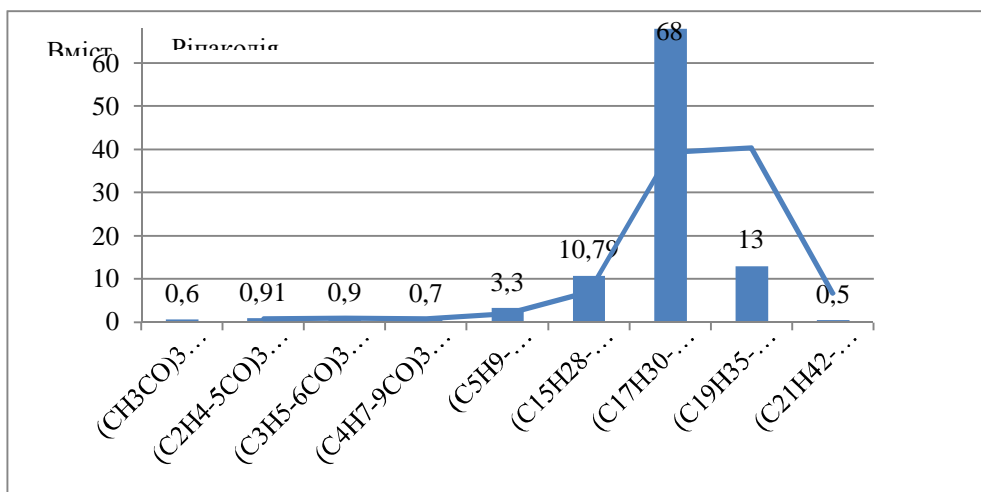


Рис. 6.1. Молекулярно-масовий розподіл фракцій ріпакової олії (табл. 5).

молекулярною масою  $MM_{C_{15}-C_{17}} = 664 - 1055$ , що значно більше ніж в біодизелі по вмісту (89%) і молекулярній масі  $MM_{БДП} = 265 - 333$  (рис. 5, таб. 4.). Молекулярно масовий розподіл ріпакової олії (рис. 6.1) говорить про наявність трьох фракцій в ріпаковій олії C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub>, які формують високотемпературні властивості ріпакової олії з температурою википання 320 – 360 °C (рис. 2). Це підтверджує наше припущення, що синтезований нами біодизель більш монодисперсний БДПС<sub>17</sub> = 82 %, що в 7 раз більше чим вміст цієї ж фракції в дизельному паливі ДП C<sub>17</sub> = 12 %. Тому БД має значно більшецетанове число та ефективність його згорання в автомобільному двигунів ніж ДП, що було показано нами раніше на рис. 3.

## Висновки

1. Таким чином, можна констатувати, що при запропонований удосконалений метод переестерифікації має ряд переваг та дозволяє отримати новий продукт біодизельне паливо з унікальними характеристиками.

2. На основі проведених досліджень показано, що склад та будова синтезованого біодизеля значно відрізняється від складу вихідної ріпакової олії в сторону отримання більш однорідного по складу (2 основні фракції - 89,6%) та монодисперсного по молекулярній масі  $MM_{БДПС_{15}-C_{17}} = 265 - 333$  ніж

нафтове дизельне паливо (3-4 фракції -95 %) з молекулярною масою  $MM_{ДПС_{8}-C_{23}} = 114 - 324$ .

3. Основною відмінністю БДП від ДП є наявність в складі БДП низкомолекулярної фракції моно-, ди-, та триетилатів гліцерину. Це значно підвищують цетанове число  $ЦЧ_{БДП} = 62$  в порівняні з  $ЦЧ_{ДП} = 47$ , та змішаних композицій ДП з ріпаковою олією  $ЦЧ_{ДП/5\%Ріпакові} = 50,5$ , та змішаних композицій ДП з БДП,  $ЦЧ_{50ДП/50БДП} = 60,1$ .

4. Таким чином, на основі отриманих результатів ми підтвердили хімізм та механізм процесу переестерифікації ріпакової олії етилатом натрію послідовно в лужному та кислому середовищі, який описаний в роботі реакціями №№ 3-7, 11, які в результаті дають можливість збільшити вихід біодизеля з 85 – 90 % по класичному способу, до 95-98 % без 10 – 15 % відходів гліцеринової фракції, яка залишається в складі біодизеля у вигляді моно-ди- і триетилатів гліцерину.

**Курта С.А.** – доктор технічних наук, професор кафедри хімії;

**Рібун В.С.** - аспірант кафедри хімії;

**Громовий Т.Ю.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник лабораторії мас-спектрометрії поверхні наносистем;

**Хацевич О.М.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії.

- [1] Л.К. Патриляк, К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, А.М. Левтеров, В.П. Мараховський, В.Д. Савицький, В.В. Іваненко, С.В. Коновалов, Ю.Г. Волошина, Катализ и нефтехимия 20, 39 (2012).
- [2] S.A. Kurta, V.S. Ribun, Open Access Peer Journal, Science Review 7, 4 (2017).
- [3] V. Starchevsky, V. Ribun, S. Kurta, O. Khatsevich. Chemistry & chemical technology. Publisher 8(3), 346 (2018).
- [4] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodrigues, A. Tegedor, Energy and Fuels 16, 443 (2002).
- [5] J. Cvengros, J. Paligova, Z. Cvengrosova, European journal of Lipid Science and Technology 108, 629 (2006).
- [6] H. Joshi, B.R. Moser, J Toler, T. Walker, Biomass and bioenergy 34, 14 (2010).
- [7] D.C. Drown, K. Harper, E. Frame, Journal of the American Oil Chemist's Society 78, 579 (2001).
- [8] O.S. Stamenkovic, O.V. Velickovic, V.B. Veljkovic, Fuel 90, 3141 (2011).
- [9] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Bioresource technology 92, 297 (2004).



- [10] N. Saravanan, S. Puhan, G. Nagarajan, N. Verdaraman, *Biomass and Bioenergy* 34, 999 (2010).
- [11] S. Benjapornkulaphong, C. Ngamcharussrivichai, K. Bunyakiat, *Chemical Engineering Journal* 145, 468 (2009).
- [12] F.R. Abreu, M.B. Alves, C.C.S. Macedo, L.F. Zara, P.A.Z. Suarez, *Journal of Molecular Catalysis A* 227, 263 (2005).
- [13] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fucumura, T. Yonemoto, *Bioresoursetechnology* 98, 416 (2007).
- [14] G.J. Suppes, M.F. Dasari, E.J. Daskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, *Applied Catalysis A: General* 257, 213 (2004).
- [15] W. Charusiri, W. Yongchareon, T. Vitidsant, *Korean Journal of Chemical Engineering* 23, 349 (2006).
- [16] Фармацевтична енциклопедія, ріпакова олія. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1122/ripak>.

Viktoriia Ribun<sup>1</sup>, Sergey Kurta<sup>1</sup>, Taras Gromovy<sup>2</sup>, Olga Khatsevich<sup>1</sup>

## Improving the Technology Synthesis and Properties of Biodiesel

<sup>1</sup>*Precarpathian National Vasyl Stefanyk University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

<sup>2</sup>*Laboratory of Mass-Spectrometry of Surface of Nanosystems at the Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine.*

Existing technologies for the synthesis of active additives to motor fuels are quite complicated. Therefore, improvement of the technology of biodiesel fuel synthesis in order to increase the cetane number and and improvement of other diesel fuel characteristics with combustion activators is an urgent problem. Raw materials for the biodiesel production are vegetable oils methanol and ethanol with the alkaline or acid catalyst usage. The use of ethyl esters of long-chain fatty acids of rapeseed oil as biodiesel has a number of advantages compared with the methyl ester use [2]. Thus, biodiesel fuel was synthesized by transesterification of rapeseed oil with absolute ethanol (99.9%), which was dehydrated with calcium oxide (95%) freshly prepared, using sodium ethoxide as a catalyst [3]. In order to achieve a high degree of mixing of a heterogeneous system, which consists of natural oil and ethyl alcohol, a specially synthesized non-ionic emulsifier was used as a reagent. The technological features of this type of a rapeseed oil transesterification process were studied and the main characteristics of the new diesel fuels such as fractional composition and molecular mass were estimated using the chromatographic method and mass spectrometry. The yield of biodiesel from rapeseed oil increases from 85 - 90 % to 95 - 98 % without waste fraction of glycerol (10 - 15 %).

М.В. Максимук

## Проектування термоелектричного передпускового джерела тепла на газовому паливі

*Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, e-mail: [anatykh@gmail.com](mailto:anatykh@gmail.com)*

Наведено результати комп'ютерного моделювання термоелектричного передпускового нагрівника на зрідженому газовому паливі для полегшеного запуску двигунів транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища. Представлено фізичну модель нагрівника, подано її математичний опис, наведено методику та результати розрахунків основних енергетичних і конструктивних характеристик приладу в програмному середовищі "Comsol Multphysics".

Показано, що застосування термоелектричного перетворювача в якості джерела електричної енергії забезпечує автономну роботу компонент нагрівників та дозволяє вирішити проблему розрядки акумуляторної батареї автомобіля під час експлуатації передпускового обладнання.

**Ключові слова:** передпусковий нагрівник, термоелектричний генератор, комп'ютерне моделювання, фізична модель.

*Стаття поступила до редакції 25.07.2018; прийнята до друку 15.09.2018.*

### Вступ

Одним з основних недоліків застосування зрідженого пропан-бутану як палива для автомобілів є негативний вплив понижених температур навколишнього середовища, що призводить до утворення і замерзання конденсату в редукторі та трубках газобалонного обладнання (ГБО). Обледеніння редуктора суттєво знижує його здатність випаровувати зріджений газ, наслідком чого є нестабільна робота двигуна внутрішнього згорання (ДВЗ), перерозхід палива під час пуску автомобіля, скорочення терміну експлуатації елементів ГБО [1]. Тому для надійного запуску ДВЗ, що працюють на зрідженому газовому паливі при "нульових" та "від'ємних" температурах повітря широко застосовується метод попереднього підігріву охолоджуючої рідини двигуна, який реалізується передпусковими рідинними нагрівниками [2].

Однак, основною причиною, яка нівелює переваги передпускового підігріву є неавтономна робота компонент нагрівників (паливного насосу, вентилятора для подачі повітря у камеру згорання, циркуляційного насосу для прокачування рідкого теплоносія), що нерідко призводить до "глибокої" розрядки акумуляторної батареї та унеможливує запуск автомобіля в цілому [3].

Для подолання проблеми розрядки акумулятора

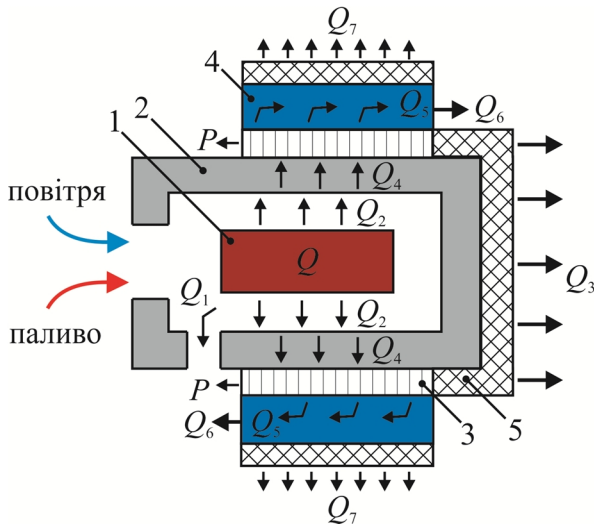
під час роботи передпускових нагрівників в Інституті термоелектрики створено експериментальний зразок термоелектричного генератора електричною потужністю 90 - 70 Вт для обігріву транспортних засобів з об'ємом двигуна до 4 л, який працює від тепла передпускового нагрівника Webasto Thermo Top Evo 4 (дизельний варіант) та забезпечує автономне живлення його компонент. Крім того надлишок електричної енергії термогенератора дозволяє здійснювати підзарядку акумулятора та живлення іншого автомобільного обладнання [4].

Метою даної роботи є проектування конструкції термоелектричного автомобільного передпускового нагрівника на зрідженому газовому паливі для попереднього підігріву транспортних засобів з об'ємом двигуна більшим 10 л.

### I. Фізична модель нагрівника та її опис

Фізичну модель термоелектричного передпускового автомобільного нагрівника наведено на рис. 1.

В основі алгоритму розрахунку термоелектричного передпускового нагрівника знаходиться система рівнянь теплового балансу, що відповідає вибраній фізичній моделі:



**Рис. 1.** Фізична модель термоелектричного автомобільного передпускового нагрівника: 1 – джерело тепла; 2 – гарячий теплообмінник; 3 – термоелектрична батарея; 4 – холодний теплообмінник; 5 – теплова ізоляція.

$$\begin{cases} Q = Q_1 + Q_2 \\ Q_2 = Q_3 + Q_4 \\ Q_4 = P + Q_5 \\ Q_5 = Q_6 + Q_7 \end{cases} \quad (1)$$

В системі рівнянь (1) прийнято наступні позначення:

$Q$  – теплова потужність джерела тепла. В даному випадку хімічна реакція горіння пропан-бутану.

$Q_1$  – втрати тепла з продуктами реакції горіння вуглекислого газу  $CO_2$ , води  $H_2O$  та азотом повітря, яке необхідне для горіння палива.

$Q_2$  – теплова потужність, що передається від джерела тепла до теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника конвекцією та випромінюванням.

$Q_3$  – втрати тепла на конструктивних елементах гарячого теплообмінника через теплову ізоляцію.

$Q_4$  – теплова потужність, що передається від гарячого теплообмінника до термоелектричної батареї (ТЕБ).

$P$  – генерована термоелектричною батареєю електрична потужність нагрівника.

$Q_5$  – тепло, що відводиться від холодної сторони ТЕБ теплоносієм, який циркулює в гідравлічному контурі "нагрівник - ДВЗ".

$Q_6$  – теплова потужність, що передається двигуну автомобіля теплоносієм.

$Q_7$  – втрати тепла на конструктивних елементах холодного теплообмінника через теплову ізоляцію.

Розв'язок рівнянь теплового балансу (1) проводили в два етапи, мета яких полягала у визначенні:

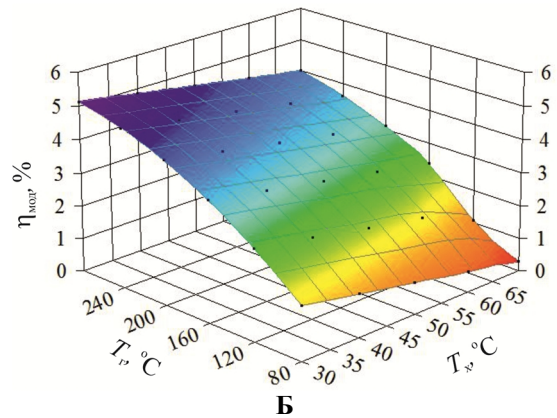
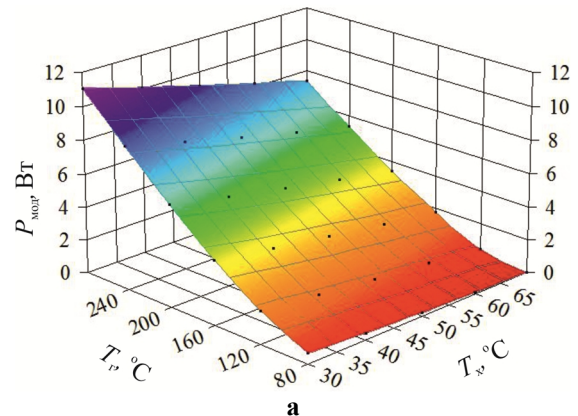
- ефективної геометрії гарячого теплообмінника, оптимальної витрати палива  $g_T$  та швидкості повітря  $v$  для забезпечення максимальної робочої температури гарячих спаїв термоелектричної батареї;

- ефективної геометрії холодного

теплообмінника та оптимальної витрати теплоносія  $g_T$  для максимальної передачі теплової потужності з холодних спаїв ТЕБ двигуну автомобіля.

## II. Фізична модель та математичний опис системи "гарячий теплообмінник - ТЕБ"

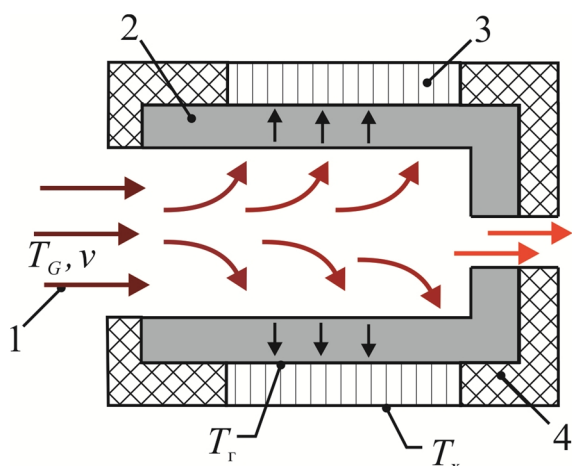
Вихідними даними для розрахунку конструктивних параметрів гарячого теплообмінника нагрівника є температурні залежності електричної потужності  $P_{\text{мод}}$  та коефіцієнту корисної дії (ККД)  $\eta_{\text{мод}}$ , оптимізованих для використання в передпускових джерелах тепла термоелектричних модулів "Алтек-1061" [5] (рис. 2).



**Рис. 2.** Залежність електричної потужності  $P_{\text{мод}}$  (а) і ККД  $\eta_{\text{мод}}$  (б) термоелектричного модуля «Алтек-1061» від температури гарячої  $T_T$  і холодної  $T_x$  сторін.

Для визначення умов, які забезпечують максимальний робочий рівень температур гарячої сторони модулів  $T_T = 280 - 300^\circ\text{C}$  зручно використовувати фізичну модель системи "гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі" (рис. 3), де процес теплопередачі від джерела тепла до теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника відбувається внаслідок проходження потоку газів з швидкістю  $v$  та температурою  $T_G$  [6].

В цьому випадку рівняння, що описують розподіл температур в наведеній на рис.3 фізичній



**Рис. 3.** Фізична модель системи "гарячий теплообмінник - ТЕБ": 1 – потік гарячих газів ; 2 – гарячий теплообмінник; 3 – термоелектрична батарея; 4 – теплова адиабатична ізоляція.

моделі запишуться у вигляді:

$$\begin{cases} r\mathbf{F} - \nabla P + m\nabla^2\mathbf{r} + \frac{1}{3}m\nabla(\operatorname{div}\mathbf{r}) = 0 \\ \operatorname{div}r\mathbf{v} = 0 \\ rC_r(\mathbf{v}\nabla)T = 0 \\ -k\nabla T = 0 \end{cases} \quad (2)$$

де перші два рівняння – рівняння Нев'є-Стокса та рівняння неперервності, що описують рух гарячих газів в каналах гарячого теплообмінника; третє рівняння – рівняння для опису теплообміну в рухомому середовищі; четверте – закон Фур'є, що описує процес теплопровідності в гарячому теплообміннику і термоелектричних модулях відповідно. У зв'язку з малим значенням ККД термоелектричного перетворення (до 5 %) в системі (2) електрична складова не враховується.

Розв'язок системи рівнянь (2) реалізовувався в програмному середовищі «Comsol Multiphysics» [6] чисельним методом скінченних елементів.

### 2.1. Розрахунок температури та швидкості гарячих газів

Суттєво спростити розрахунок системи рівнянь (2) в середовищі Comsol дозволяє встановлений в [7] зв'язок температури паливо-повітряної суміші та швидкості повітря необхідного для горіння, що виведено із застосуванням кінетики протікання хімічної реакції згорання органічного палива:

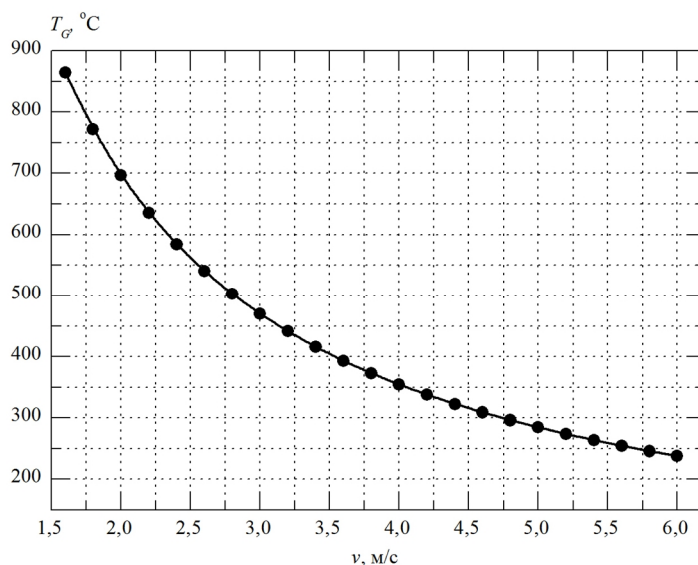
$$v = 5 \left[ \frac{\frac{G}{T_G - T_0} - 20,29}{18,15} + 1 \right] \frac{3,62 g_{\text{п}}}{r_0 S_{\text{вх}}} \quad (3)$$

де  $G$  – теплотворна здатність пропан-бутану,  $T_0$  – температура навколишнього середовища,  $\rho_0$  – густина повітря при  $T_0$ ,  $S_{\text{вх}}$  – площа поперечного перерізу впускного отвору для повітря в гарячому теплообміннику. Коефіцієнти 20,29 і 18,15 визначають вміст вуглекислого газу, води, азоту та повітря, які утворилися в результаті повного згорання палива, коефіцієнт 3,47 – кількість кисню, необхідну для повного спалювання палива.

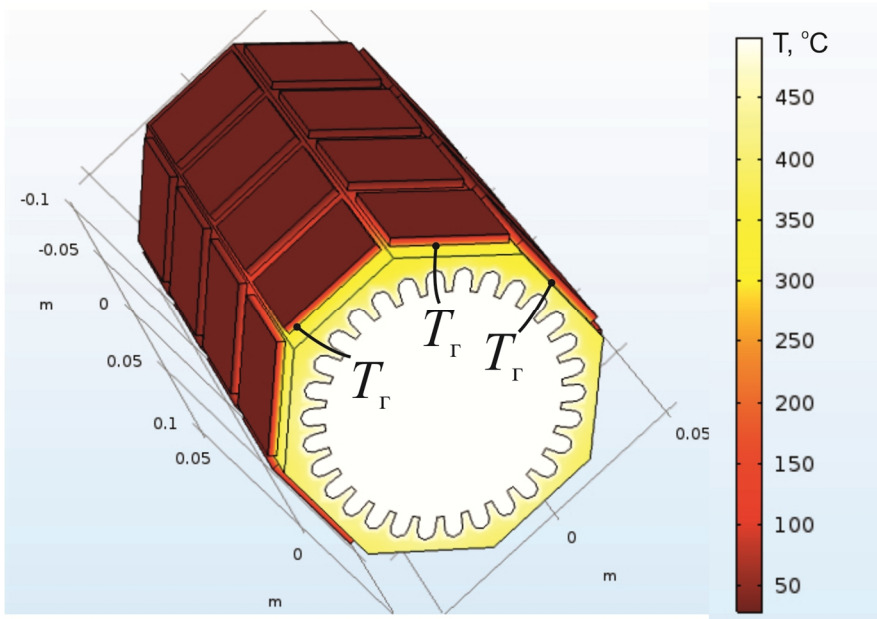
На рис. 4 наведено залежність температури  $T_G$  від швидкості  $v$  при  $G = 46,8$  МДж/кг,  $T_0 = 0$  °С,  $\rho_0 = 1,29$  кг/м<sup>3</sup>,  $S_{\text{вх}} = 5 \times 10^{-3}$  м<sup>2</sup> та  $g_{\text{п}} = 720$  г/год.

Як слідує з аналізу даних на рис. 4, для проектування конструкції гарячого теплообмінника не доцільно використовувати  $T_G < 300$  °С і  $T_G > 500$  °С: в першому випадку необхідні температури на гарячій стороні модуля досягнути неможливо, в другому – підвищення температури веде до збільшення габаритних розмірів теплообмінника через ймовірність перегріву термобатарей.

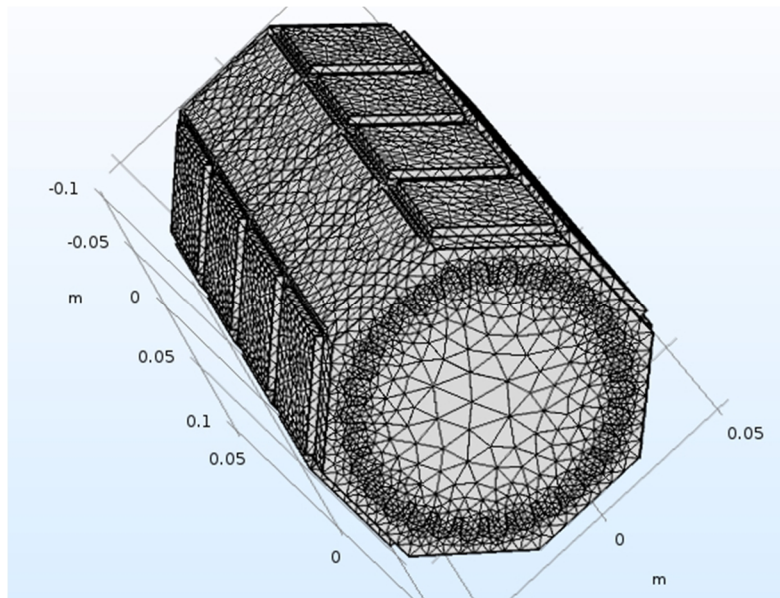
Таким чином для визначення залежності температури гарячої сторони модулів  $T_r$  від площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника



**Рис. 4.** Залежність температури газів  $T_G$  від швидкості повітря  $v$ .



**Рис. 5.** Розподіл температур в системі «гарячий теплообмінник - ТЕБ».  
 $T_G = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\nu = 3,5 \text{ м/с}$ .  $S_R = 0,14 \text{ м}^2$



**Рис. 6.** Сітка методу скінченних елементів.

доцільно використовувати інтервал температур гарячих газів  $T_G = 500 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , що відповідає швидкостям повітря  $\nu = 2,8 - 4,7 \text{ м/с}$ .

## 2.2. Результати проектування гарячого теплообмінника

В процесі комп'ютерного проектування за вхідні дані використовувались наступні величини:

- температура гарячих газів  $T_G = (300; 400; 500) \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- швидкість газів в теплообміннику  $\nu = (4,7; 3,5; 2,8) \text{ м/с}$ ;

- площа теплоприймальної поверхні теплообмінника  $S_R = (0,05; 0,08; 0,1; 0,14) \text{ м}^2$ ;

- теплопровідність матеріалу гарячого теплообмінника  $k_1 = 140 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ;

- температура холодної сторони модулів  $T_x = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- тепловий опір модуля  $\frac{1}{k_2} = 0,6 \text{ м}\cdot\text{К/Вт}$ .

При цьому вважали, що стоки тепла знаходяться в місці виходу продуктів згорання з теплообмінника та в місцях розташування модулів, а на всіх інших границях накладені умови теплової адіабатичної ізоляції.

На рис. 5 наведено розподіл температур в системі «гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі», на рис. 6 – сітка методу скінченних елементів.

Як слідує з рис. 5, по мірі протікання газів до стоку тепла,  $T_G$  зменшується, що призводить відповідно і до зниження температури  $T_r$ . Але, оскільки в реальній конструкції джерело тепла знаходиться безпосередньо в теплообміннику, можна вважати, що температура гарячої сторони модулів однакова і є рівною температурі  $T_r$  в перших точках



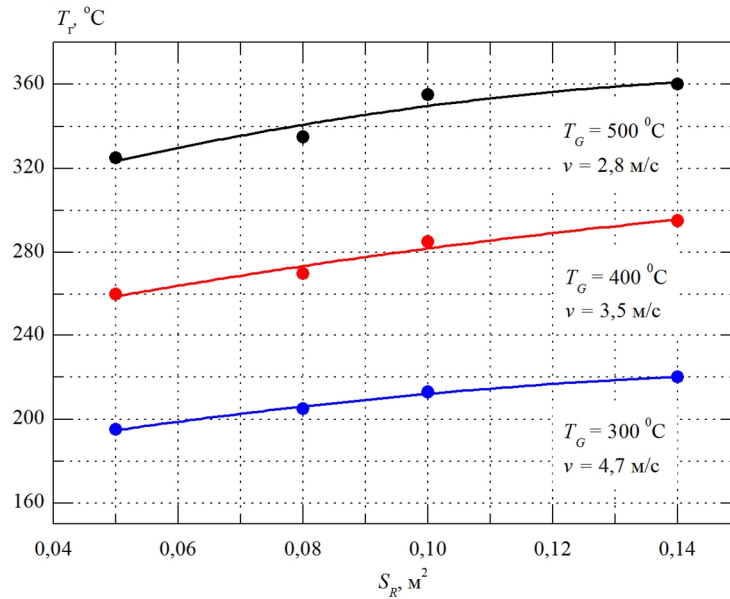


Рис. 7. Залежність температури гарячої сторони модуля  $T_r$  від площі теплоприймальної поверхні  $S_R$  гарячого теплообмінника

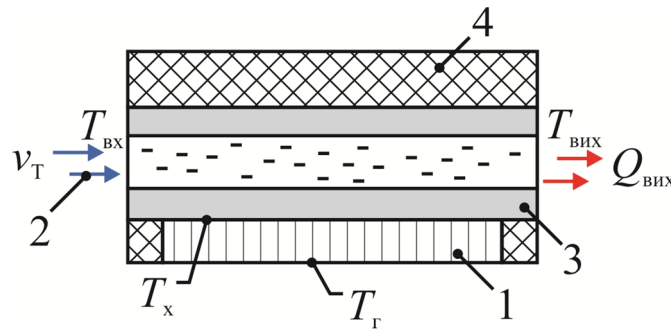


Рис. 8. Фізична модель системи "ТЕБ - холодний теплообмінник": 1 – термоелектрична батарея; 2 – потік теплоносія; 3 – холодний теплообмінник; 4 – теплова адіабатична ізоляція.

контакту модулів з гарячим теплообмінником. З представлених на рис. 7 залежностей температури гарячої сторони модуля  $T_r$  від площі теплоприймальної поверхні  $S_R$  гарячого теплообмінника. Видно, що необхідний рівень температур гарячої сторони модулів  $T_r \approx 300$  °C досягається при  $T_G = 400$  °C та площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника  $S_R \approx 0,14$  м<sup>2</sup>.

### III. Фізична модель та математичний опис системи "ТЕБ - холодний теплообмінник"

Для визначення розподілу температур в холодних теплообмінниках нагрівника запропоновано фізичну модель (рис. 8), де процес передачі теплової потужності  $Q_{вих}$  від ТЕБ до двигуна здійснюється теплообміном між холодною стороною термобатареї і потоком рідкого теплоносія, який циркулює в каналах холодного теплообмінника з швидкістю  $v_r$  та температурами  $T_{вх.}$  і  $T_{вих}$  відповідно на вході та виході

з теплообмінника. Для пошуку розподілу температур в наведеній моделі використовували систему рівнянь теплового балансу, яка приймає наступний вигляд:

$$\begin{cases} -k\nabla T = 0 \\ rC_r (\mathbf{v}\nabla)T = 0 \\ \text{div}r\mathbf{v} = 0 \\ r\mathbf{F} - \nabla P + m\nabla^2\mathbf{r} + \frac{1}{3}m\nabla(\text{div}\mathbf{r}) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Аналогічно до (2) в системі рівнянь (4) для опису процесів, пов'язаних з переносом тепла в твердому тілі (термобатарея і теплообмінник) та рухомій рідині (теплоносії) застосовано закони Фур'є та закон теплопередачі для потоку рідини. Відповідно рівняння Нев'є-Стокса та рівняння неперервності описують рух теплоносія в каналах холодного теплообмінника.

Розв'язок системи рівнянь (4) реалізовувався в програмному середовищі «Comsol Multiphysics» чисельним методом скінченних елементів.

#### 3.1. Результати проектування холодного теплообмінника



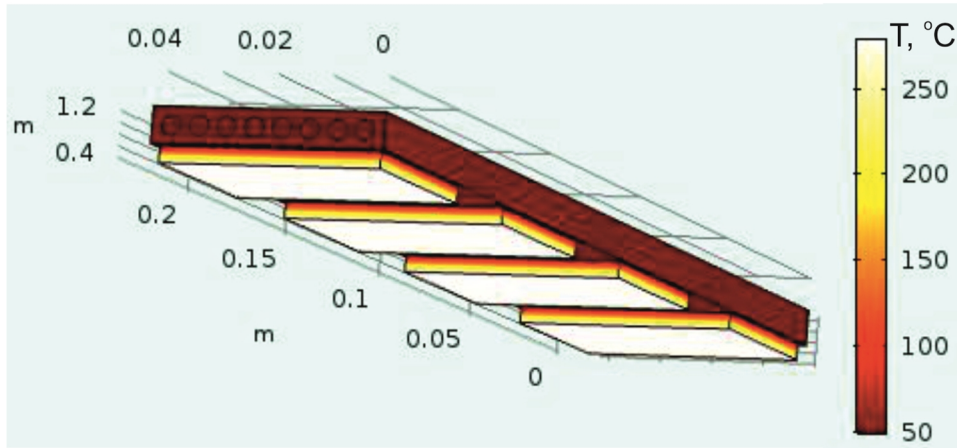


Рис. 9. Розподіл температур системи «ТЕБ - холодний теплообмінник».

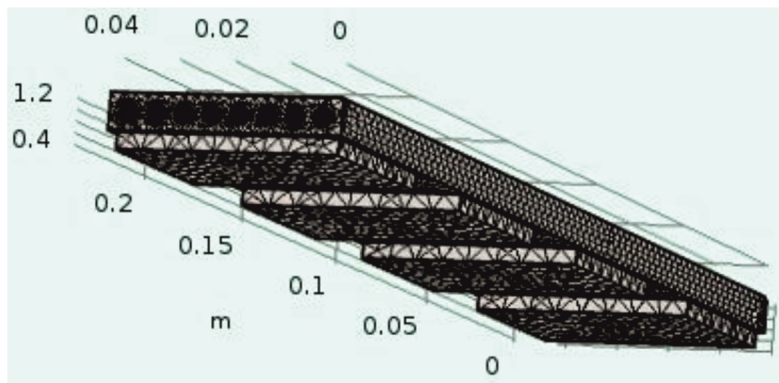


Рис. 10. Сітка методу скінченних елементів.

В процесі комп'ютерного проектування за вхідні дані використовувались наступні величини:

– температура гарячих спаїв термобатареї  $T_T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ;

– тепловий опір модуля  $\frac{1}{k_1} = 0,6\text{ м}\cdot\text{К}/\text{Вт}$ .

– теплопровідність матеріалу холодного теплообмінника  $k_2 = 105\text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ;

– температура холодного теплоносія на вході в холодний теплообмінник  $T_{вх} = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ;

– теплоємність теплоносія  $C_p = 3151\text{ Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$ ;

– теплопровідність теплоносія  $k_3 = 0,34\text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ .

– витрата теплоносія (згідно з експериментально встановленою витратно-напірною характеристикою циркуляційної помпи рідинного передпускового нагрівника Webasto LGW 300)  $g_T = (4; 5; 6)\text{ м}^3/\text{год}$ ;

– діаметр каналів  $d = (2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0)\text{ мм}$ ;

При проектуванні стік тепла задавався в місцях виходу теплоносія з теплообмінника, а на всіх інших границях накладено умови адіабатичної теплової ізоляції.

На рис. 9 - 10 наведено розподіл температур та сітка методу скінченних елементів системи «ТЕБ - холодний теплообмінник» для випадку  $g_T = 5\text{ м}^3/\text{год}$ ,  $d = 3,5\text{ мм}$ ;

З рис. 9-10 видно, що проектування здійснювалось з використанням фізичної моделі системи "ТЕБ - холодний теплообмінник", яка складається з чотирьох термоелектричних модулів та

чотирьох послідовно сполучених теплообмінників. Такий вибір зумовлений насамперед тим, що дана модель відображає найраціональніший спосіб комутації гідравлічного контуру термоелектричного передпускового нагрівника.

Отримані в результаті проектування розподіли температур дозволили встановити залежності теплової потужності  $Q_{вих}$  (рис. 11), що передається від ТЕБ до двигуна та різниці температур  $\Delta T$  теплоносія між входом і виходом з теплообмінника (рис. 12) від діаметру  $d$  та сумарної площі бічної поверхні каналів  $S_k$  холодних теплообмінників при різних витратах  $g_T$  теплоносія.

Як видно з одержаних залежностей, варіанти теплообмінників з  $g_T = 4\text{ м}^3/\text{год}$  і  $d < 2,8\text{ мм}$ ,  $g_T = 5\text{ м}^3/\text{год}$  і  $d < 3,5\text{ мм}$ ,  $g_T = 6\text{ м}^3/\text{год}$  і  $d < 3,8\text{ мм}$  розглядати недоцільно, оскільки вони не реалізуються циркуляційною помпою (штрих. лінія, рис. 11 і рис. 12).

Вибір оптимальної конструкції холодного теплообмінника серед технічно можливих рішень повинен задовольняти ряд вимог, спрямованих на забезпечення максимальної теплопередачі  $Q_{вих}$  від модулів до теплоносія, для швидкого прогріву двигуна автомобіля, та, відповідно, мінімальної температури теплоносія  $\Delta T$  між входом і виходом з теплообмінників для ефективної роботи модулів.

Оскільки при витратах теплоносія  $g_T = 5\text{ м}^3/\text{год}$  і  $g_T = 6\text{ м}^3/\text{год}$ , спостерігаються незначні розбіжності в

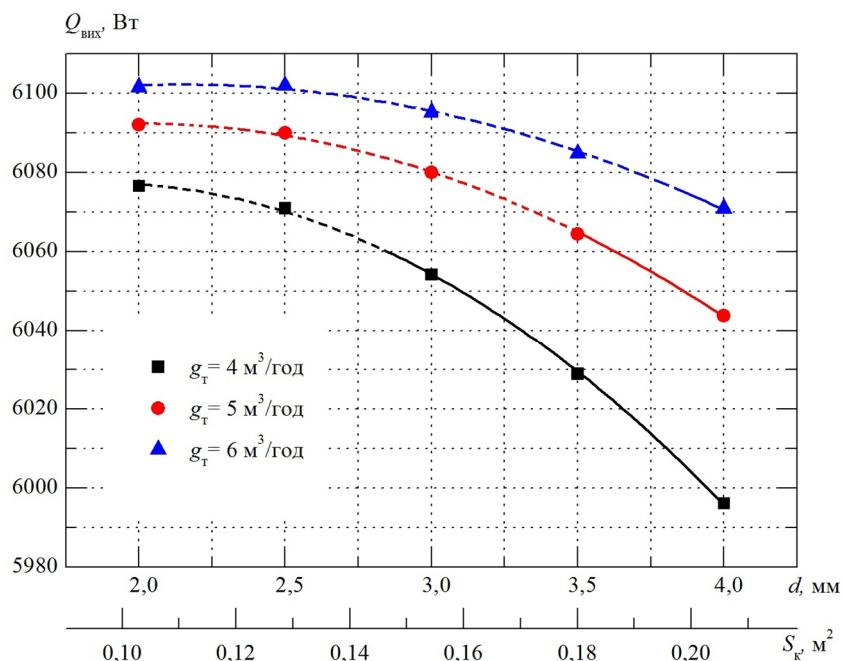


Рис. 11. Залежність теплової потужності  $Q_{\text{вих}}$  від діаметру  $d$  та сумарної площі бічної поверхні каналів  $S_k$  холодних теплообмінників.

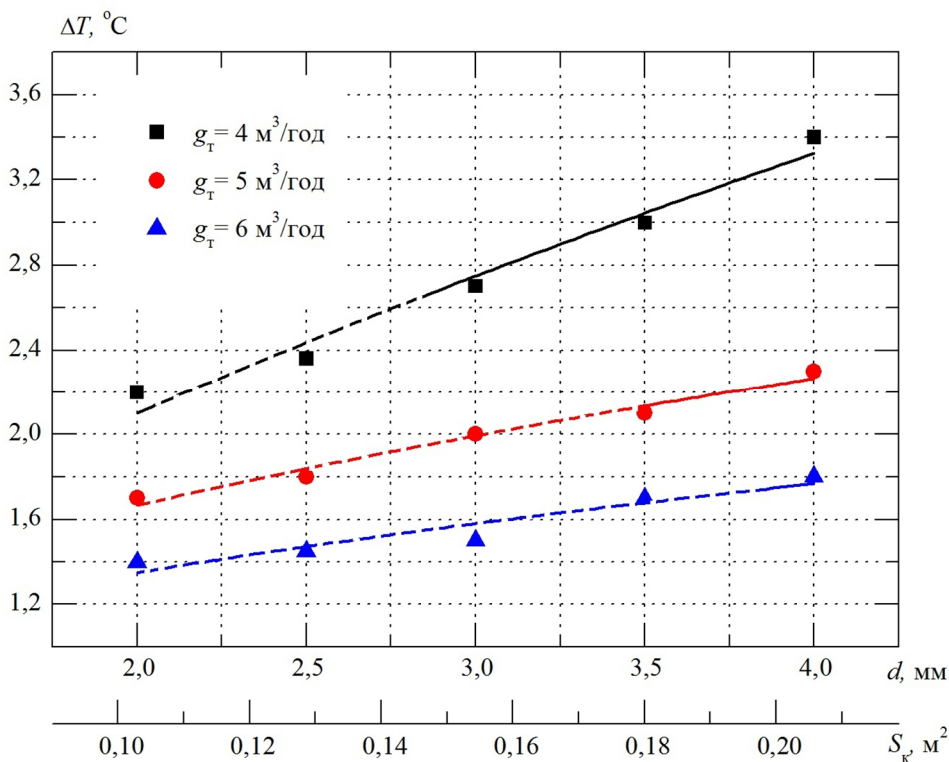


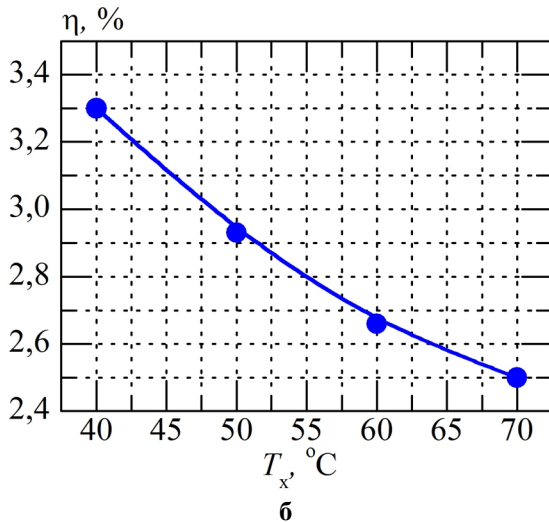
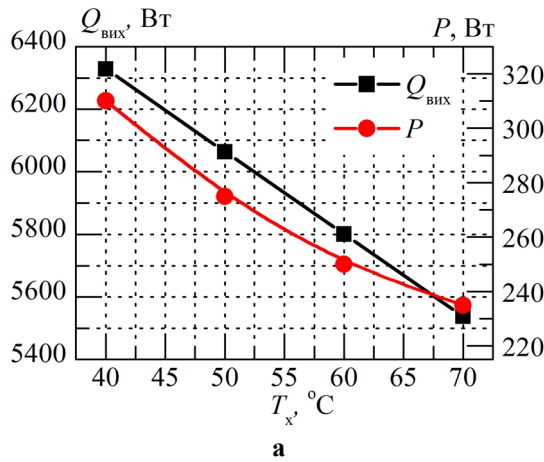
Рис. 12. Залежність різниці температур  $\Delta T$  теплоносія від діаметру  $d$  та сумарної площі бічної поверхні каналів  $S_k$  холодних теплообмінників.

значеннях теплової потужності (до 20 Вт) з практично рівними різницями температур, конструкцію холодного теплообмінника раціонально визначати, в першу чергу, з точки зору ККД циркуляційної помпи, який при  $g_T = 5 \text{ м}^3/\text{год}$  і  $d = 3,5 \text{ мм}$  є максимальним (робоча точка помпи).

Тому для подальших досліджень обрано варіант теплообмінника з геометрією каналу  $d = 3,5 \text{ мм}$

сумарною площею бічної поверхні  $S_k = 0,18 \text{ м}^2$  та витратою  $g_T = 5 \text{ м}^3/\text{год}$ , що дозволяють забезпечити теплопродуктивність нагрівника на рівні  $Q_{\text{вих}} = (6 - 6,1) \text{ кВт}$  при  $\sim 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Результати проектування основних конструктивних вузлів і оптимальних режимів роботи компонент нагрівника дозволяють встановити залежність теплової, електричної потужності та ККД приладу в стаціонарному режимі для керованого



**Рис. 13.** Залежність теплової потужності  $Q_{\text{вих}}$  від діаметру  $d$  та сумарної площі бічної поверхні каналів  $S_k$  холодних теплообмінників.

інтервалу температур теплоносія  $T_x = 40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 13).

Як видно з представлених на рис. 13 даних, максимальна теплова та електрична потужність нагрівника досягаються при температурі холодного теплоносія  $T_x = 40^\circ\text{C}$  та становлять  $Q_{\text{вих}} = 6,3 \text{ кВт}$  і  $P = 310 \text{ Вт}$ . При цьому ефективність

термоелектричного перетворення  $\eta$  знаходиться на рівні 3,3 %.

З підвищенням температури  $T_x$  спостерігається зниження енергетичних характеристик нагрівника, відповідно, до  $Q_{\text{вих}} = 5,5 \text{ кВт}$  і  $P = 230 \text{ Вт}$  при  $T_x = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , що зв'язано з поступовим прогрівом теплоносія і, як наслідок, зменшенням перепаду температур між сторонами термоелектричної батареї. В цих умовах мінімальне значення ККД нагрівника складає  $\sim 2,5 \%$ .

Таким чином, якщо врахувати, що споживана електрична потужність компонент рідинних передпускових нагрівників для транспортних засобів з об'ємом двигуна більшим 10 л. в середньому становить близько 200 Вт [8] використання розробленого варіанту нагрівника дозволяє забезпечити їх автономну роботу. Крім того надлишок електрики може використовуватись для підзарядки акумулятора.

## Висновки

1. Показано, що максимальний робочий рівень температур гарячої сторони модулів нагрівника досягається при потужності джерела тепла 9,4 кВт, швидкості подачі повітря в камеру згорання 3,5 м/с та площі теплоприймальної поверхні теплообмінника 0,14 м<sup>2</sup>.

2. Встановлено, що найраціональнішою конструкцією холодного теплообмінника нагрівника є варіант з геометрією каналу 3,5 мм сумарною площею бічної поверхні 0,18 м<sup>2</sup> та витратою теплоносія 5 м<sup>3</sup>/год.

3. Визначено, що за температури гарячої сторони 300 °C та інтервалу температур холодного теплоносія (40 - 70) °C, теплова та електрична потужність нагрівника складають відповідно (6,3 - 5,5) кВт та (310 - 230) Вт. При цьому ефективність термоелектричного перетворення знаходиться в межах (3,3 - 2,5) %.

**Максимук М.В.** - молодший науковий співробітник.

- [1] Л.М. Матюхин, Теплотехнические устройства автомобилей (МАДИ, Москва, 2009).
- [2] В.С. Найман, Все о предпусковых обогревателях и отопителях (АСТ, Москва, 2007).
- [3] V. Mykhailovsky, M. Maksymuk, Journal of Thermoelectricity 3, 18 (2015).
- [4] L. Anatychuk, V. Mykhailovsky, M. Maksymuk, I. Andrusiak, Journal of Thermoelectricity 4 (2016).
- [5] M. Maksymuk, Journal of Thermoelectricity 1, 53 (2017).
- [6] [www.comsol.com](http://www.comsol.com).
- [7] V. Mykhailovsky, M. Maksymuk, Journal of Thermoelectricity 1, 50 (2016).
- [8] V. Mykhailovsky, M. Maksymuk, Journal of Thermoelectricity 4, 66 (2015).

М.В. Максимук

M.V. Maksymuk

## Design of Thermoelectric Starting Pre-Heater on Gas Fuel

*Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [anatykh@gmail.com](mailto:anatykh@gmail.com)*

This paper presents the results of computer simulation of thermoelectric starting pre-heater on liquefied gas fuel for easier starting of vehicle engines under low ambient temperatures. The physical model of the heater is presented, its mathematical description is given, the method and results of calculations of the main energy and structural characteristics of the device in the software environment "Comsol Multiphysics" are presented.

It is shown that the use of the thermoelectric converter as a source of electric energy provides autonomous operation of the heater components and allows solving the problem of discharging the vehicle battery during the operation of the pre-start equipment.

**Key words:** starting pre-heater, thermoelectric generator, computer simulation, physical model.

H.O. Sirenko<sup>1</sup>, M.I. Martynyuk<sup>1</sup>, V.P. Svidersky<sup>2</sup>

## Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors. 1. Statement of a question of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors.

<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, Instytutaska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

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 naphthene, with addition of 0,15% of different oils and thermooxidants.

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

*Стаття поступила до редакції 28.08.2018; прийнята до друку 15.09.2018.*

### Introduction

Maty investigations are known that apply to the question of solving the problem of lubricants selection for ethylene high-pressure compressors [1-8].

About 60 % of high-pressure polyethylene is used for making products by the method of moulding and pressurization-containers for food industry, products of domestic chemistry and childrens 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.

One of the most important problems of the making is selection the high quality oil for lubrication gaskets of cylinders or shafts of ethylene compressor. Delivering of fluid lubricant to the friction pair is realized either by injection it into the gas (phase of the suction- when using gaskets with the pistons rings) or by feeding it through the openings of gaskets element drilling (when glad gaskets are used) [2-9].

According to [9], 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. Therefore, gasket elements of compressors experience during lubrication influence of the limit specific loadings from

the hydrodynamic to limit regime and even to seizure. In ethylene compressors friction pair are used:

- the plunger made from the nitride steel 38 XMKDA or with coating of Wolfram carbide ; gasket elements made from the bronze Bp OCH 7-13-1;

- the bush of the cylinder made from the carbide of Wolfram (type BK-6), gasket rings made from the special alloyed cast iron or made from the bronze Bp OO 10-1.

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 rnmk/hour or 0.05 mm for 2500 hours of compressors 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 compressors. For lubrication of friction pair of these compressors mineral (naphthene - «white» oils), polybutene and polyglycol oils are used [2, 3].

### I. Materials

Specifications to oils are: transparence,

**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 (293 K)	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

colourlessness, absence of sediment and mechanic impurities, viscosity (not less than) ~ 450 cs at 293 K, 200 cs at 323 K, 50cs at 373K; flash temperature must be higher than 293K 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 353 K [15-19].

According to manufacturers naphthene and polyglycol oils for the most quantity indicators satisfy these requirements. (Tabl. 1) [16-19].

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 [16-19].

## II. Methods of testing

Content of oil appreciably has an influence on such quality indicators as resistance to thermal aging and cracking and photooxidation processes, tangent of angle of dielectrical loss, dielectrical penetrability, breakdown electrical stress, sanitarian-hygienical properties. Content of oil in polyethylene is estimated by IR-spectroscopy (graduated 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> hertz). And also indexes of flow of plastics (g in 10 min.), changes of bound of strength and flow during tension, relative extension during breakage are found [10-15].

STATE STANDARD 16337-77 (for polyethylene) and STATE STANDARD 16336-77 (for compositions of polyethylene) determine demands to physic-and-

chemical properties of polyethylene. Dielectrical properties of polyethylene and its composition are determined by:

- tangent of angle of dielectrical loss- STATE STANDARD 22372-77;
- electrical strength at variable voltage (frequency 50 hertz) – TATESTANDARD 64333-71;
- dielectrical penetrability (frequency 10<sup>5</sup> hertz) – STATE STANDARD 22372-71;
- resistance to thermal aging – STATE STANDARD 16336-77.

Block-effect (sticking of films together) and content of extraction substances which an; 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.

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 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 runningin 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) [10-19].



### III. Results and discussion

Aim of work: consists in scientific search of lubricants for lubrication seal elements of ethylenes high-pressure compressors, which are compatible with polyethylene. Tasks:

1. Studying of viscous-and-thermal properties of naphthene and polyglycol oils and selecting characteristics that the most complete characterize these properties.
2. Studying of antifriction properties of naphthene and polyglycol oils and finding indices, which the most complete characterize, these properties.
3. Studying of oils compatibility with polyethylene on the grounds of changes of physico-mechanical, rheological and dielectric properties of composition [4-7].

#### *Solubility of fuel oil in ethylene*

Initial gas during production of polyethylene is dry polyethylene (99.0 - 99.9 %), the rest - impurities (propylene, ethane, methane, hydrogen, nitrogen and others non-aggressive gases). Content of  $O_2$  is strictly controlled; even signs of it provoke polymerization of ethylene before reactor.

When finding the solution of lubricating of ethylene compressors it is important to take to account that temperature raising of gas leads to increasing of oils solubility in ethylene, but minimum of solubility displaces in side of higher pressure [10-12]. By mounting to high lubricating ability it is possible to bring down temperature in contact zone where maximum solubility of oil in ethylene is seen.

Besides that, according to [2; 10; 12; 13] in general case increasing of molecular mass of oils leads to increasing of pressure interval where minimum of solubility is seen. Increasing of the molecular mass for the one homological row of hydrocarbons leads to decreasing of its solubility in ethylene. Hence, it is necessary to aspire to use oils with enough large molecular mass and viscosity.

It is known that isomers have better solubility in gases than substances with normal structure and mutual solubility of fuels and gases increases with approaching of their physico and chemical properties. Thus oils with ethylene or others hydrocarbon chains have better solubility in ethylene.

Maximum solubility of oil in ethylene (at temperature up to 323-373 K and pressure up to 200-300 MPa) is sufficiently substantial and is, depending on nature of oil, from 300 to 3000 g/mm<sup>3</sup> of ethylene (recalculation on normal physico conditions), which is from 0.25 to 2.5 kg on 11 of compressed ethylene [10; 12; 14].

Increased mutual solubility of gas and oil (vaseline, naphthene, polybutene) will decrease operational properties of oils and lead to little term of capacity for work of seals.

Proceed from this information for lubricating of ethylene compressors it is necessary to use oils with big molecular mass and normal structure only then effect of raising antifriction properties because of increasing of viscosity will be reached.

#### *Limitation of lubricating and expenditure of oils*

One of ways of finding solutions of economy of fuel-

lubricating substances and lowering quantity of oil which ingresses in ethylene is limitation of expenditure of oil during friction and wear of adjoining surfaces. Industrial experiment on finding optimum expenditure of oils Orites-270 DS, Risella-33 and Laprol-2502 was realized on ethylene compressors of plants of firms ICI with autoclave and «Polimir» with tubular reactor [1; 2]. These plants were differing by construction and productivity of ethylene compressors: productivity of plant «Polimir» four times higher than productivity of ICI plant.

Change of oil Risella-33 to polyglycol oil Laprol-2502 and lowering its supply from 4.8 to 0.8 kg/hour on II cascade compressors (plant of ICI firm) lead to decreasing (two time) of term of capacity for work of seal elements from bronze, content of oil in polyethylene was about 0.05 % and polyethylene by resistance to thermal aging, influence of oxygen, sanitarian-hygienical, dielectrical and antiblocking properties was close to STATE STANDARD 16337-77. In that case when content of polyglycol oil Orites-270 DS in polyethylene was 0.02 - 0.04 % commodity polyethylene was up to the requirements of STATE STANDARD and world standards [1].

When feeding of polyglycol oils Orites-270 DS and Laprol-2502 on compressors of II cascade (plant «Polimir») was lowered from 41.5 to 14 kg/hour accordingly content of oil in polyethylene increased three-four times and was 0.09 - 0.15 % and 0.06 - 0.08 % accordingly for Orites-270 DS and 0.10 - 0.12 % for oil Laprol-2502 but this did not solve problem of obtain polyethylene for cable isolation (content of polyglycol oils in polyethylene; up to 0.02 - 0.04 %). Productivity of plant increased by 2.6 times and term of capacity for work of seal element form bronze decreased by piston rings of I degree compressors (before experiment 6 months) and 6-8 months by stuffing-box seals of II degree compressors (before experiment 12 months) [1-6].

Thus use of naphthene oils leads to lowering of coefficient of ethylene compressors and use of polyglycol oil - quality indexes of polyethylene.

Trends in finding solution of lubricating of ethylene compressors are:

- decreasing of quantity of polyglycol oil which ingresses into polyethylene;
- increasing of viscosity and loading ability and improvement of viscous-and-thermal characteristics of naphthene and polyglycol oils;
- replacement of seal elements riide from bronze on high-quality durable polymeric materials (type of graphelone) [1.5-18].

In spite of constructive works on lowering of contaminations of oils in ethylene and accordingly lowering its content in polyethylene, work on creation of new synthetic lubricants and lubricating compositions which could provide increasing of reliability and term of service of seals of II cascade compressors and which do not have negative influence on properties of polyethylene, especially for cable isolation is still actual.

Proceeded from this information, for lubrication of ethylene compressors is necessary to use oils with big molecular mass and normal structure, only then effect of raising of antifriction properties because of viscosity

increasing could be reached.

*Using of oils in industries*

In industry producers use naphthene oils which are made practically by one technology and which have similar physic-mechanic properties and which are different by trademark of firms-producers: Risella-33 (Shell, ELF Aquitaine- France), Vitorex-334, Esso-Christo, 5350 (Mitsui, Japan), KPL-201 (British Petroleum, Great Britain, Austrian branch- Technol, and Holland branch), NKM-40 (NPZ, Russia) etc (Tabl. 2). To synthetic oils show preference all key compressors firms: «Burckadt» (Switzerland), «Esslingen» (Germany), «Hitachi» (Japan), «Dresser-Clark» (USA), «Nuovo-Pignone» (Italy), «Ingersoll-Rand», «Technocompressormash» of concern «Ukrrosmets 1» (Ukraine), fabrics named after Frunse (Ukraine) and «Borets» (Russia) etc [5-6].

However, naphthene oils when ingressing into polyethylene do not lower quality indexes of polyethylene have shortcomings:

- substantial solubility of ethylene in oil and as a result substantial lowering of viscosity and others hydrodynamic properties force to feed for lubrication substantial quantity of oil;

- substantial solubility of oil in ethylene which leads to substantial ingress of oil into ethylene and as a result increasing of extracting substances and "smoking" of

mass during processing of polyethylene into products and to scale formation on piston's surfaces;

- low loading ability which force to limit of ethylene plants little and medium productivity (term of seal service 1000-4000 hours).

With the object of viscosity increasing naphthene oils have lowmoleeular polyisobutylene and polybutene Polyvis (firm Cosden Petroleum Co.) with the molecular mass from 400 to 1500 [15-19]. Producers use as well highmoleeular polyisobutylene [1; 2], methyl ether of methacrylic or acrylic acids [14], polyvynilbutyl ether [15]. Polyisobutylenes are more stable and do not polymerize under action of heat and pressure. Here wide diapason of viscosity change opens.

For increase of viscosity into naphthene oils Shella-Onclina-33 and Vitorex-334 0,7-0,8 % wax O-Vax is given.

However, feeding into mineral oils thickens in big quantity as a rule changes course of curve of viscosity dependence from pressure, which acquires more steep character at low temperatures. This can lead to corking of feeding lines of lubricants to cylinder seals and deteriorate lubricating conditions of friction surfaces. For removal this effects in practice use additional heating of oil in tanks and feeding lines of lubricators, and some times high-pressure pipes.

For lubricating of ethylene compressors producers

**Table 2**

Trademarks and producgrs of oils for ethylene compressors

Type	Trademark	Firm	Country
Mineral (naphthene)	Risella-33 (Shell-Ondina33) Risella-17 Vitprex-334 Esso-Christo 5350 type Risella-33 Codex H23 KPL-201  Sonnebom-1200 NKM-40 NKM-70 NKM-40 NKM-200	ELF Aquitaine Mitsui Mitsui Mitsui Codex British Petroleum (austr. branch) (TECHNOOL) Witco Chemical Sonnebom Moscow Moscow Jaroslav Jaroslav	France Japan Japan Japan Great Britain (austr. branch)  USA Russia Russia Russia Russia
Polybutene	Orites-270 MS (Orites-L 100) Polybuthene-8 Chevron (Polybuthene-12) IndopolL-100 Houfix-200 Polybutene for sucevnmide additives M=860 Polybutene Tredkat-99 M=460	ELF Aquitaine Amoco-Fina Amoco-Fina Amoco-Fina Amoco-Fina Amoco-Fina Amoco-Fina  Amoco-Fina	France Finland Finland Finland Finland Finland Finland  Finland
Mixture of polybutene and naphthene oils	Orites-125 MS Orites-L 100 CL 1000 PHLA3 CL1200PHLA3 CL1500FHLA3 Witco CL-1000 Witco CL-1200 Witco CL-1500	ELF Aquitaine Witco Chemical Sonnebom	France USA (holland's branch)

Continuation of Table 2

Trademarks and producgrs of oils for ethylene compressors

Type	Trademark	Firm	Country
Polyglycol	Orites-125 DS	ELF Aquitaine	France
	Orites- 88 DS	ELF Aquitaine	France
	Orites-270 DS	ELF Aquitaine	France
	Orites-210 DS	«Dolymersyntes»	Russia
	Laprol 202	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 602	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 1002	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 2002	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 3002	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 503	(Volodymyr)	Russia
	Laprol3003	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 3503-B 6	«Polymersynte»	Russia
	Laprol 5003-2-B 10	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 5003-2-B12	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 6500-2-B 18	(Volodymyr)	Russia
	Laprol 1601-4/2-50	Kliiber	Duetschland
	Laprol 1502-2-70	Kliiber	Duetschland
	Laprol 2502-2-70	Union Carbide	USA (austr. brc.nch)
	Laprol 4002-2-70	IPChl Baku	Azerbaijan
	Laprol 10002-2-70	Mobil-oil	USA
	Laprol 3503-2-70	Union Carbide	USA
	Laprol 10003-2-70	Mobil-oil	USA
	Syntheso-D 201	Mobil-oil	USA
	Syntheso-D 202	Mobil-oil	USA
	Ucon 75 H 1400	Mobil-oil	USA
	Ucon 50 HB 660	Mobil-oil	USA
	Poly-a-olephine	Mobil-oil	USA
	EHD-62/152H	Mobil-oil	USA
Polyol LG 56	Mobil-oil	USA	
Polyglycol with additives	Breox CL 660	British Petroleum	Great Britain
	BreoxCL 1300	British Petroleum	Great Britain
	BreoxCL 1314	British Petroleum	Great Britain
	BreoxCL 1400	British Petroleum	Great Britain
	Breox PC 13150	Kliiber	Deutschland USA
	Breox PC 1316	Union Carbide	(austr. branch)
	SynthesoD201 N	Union Carbide	
	Ucon PE-150	IPChl Baku	Azerbaijan
	Ucon PE-350	IPChl Baku	
	Poly-oolephine, thickened with 4 % of polymer SKEP		

use as well pure polybutene oils Oritex L 100 (firm ELF Aquitaine), polybutene oil (firm Witco and Houfix 200), white oil BP Olex WM2631, thicken by complex additive: for increase of viscosity-polyisobutylene, inhibitor of oxidation – 0.1 % solution of phenol compound, for increasing of antiwear properties – 0.1 % ether compound.

Firm Burkhadt for high productivity compressors uses pure polybutene oils Polybutene-8, Polybutene-12 (Chevron), Indopol L100 (Amoco-Fina firm) or their mixtures with naphthene oils (lubricant Sonne bom-1200-Witco Chemical Sonnebom firm- analogue Orites L66) [2].

Firms Ingersoll-Rand (USA), Dresser-Clark (USA),

Burkhadt (Switzerland), Nuovo-Pignone (Italy), Esslingen (Deutschland), Hitachi (Japan) (when pressure of ethylene is up to 350 MPa) use thickening oils CL 1000 PH LA 3, CL 1200 PH LA 3, CL 1500 PH LA 3 (Witco firm, USA, Holland's branch).

At positive compatibility of naphthene, polybutene and thickening white oils with polyethylene theirs maximum limiting content in polyethylene -0.1 % normalizes.

Increasing of individual capacity of plants for synthesis of polyethylene lead to transition to synthetic :i oils. For large technological lines was required equipment, which guarantee high coefficient of using working times. One of the essential factors directed to

**Table 3**

Antifriction properties of naphthene and polyglycol oils during investigation of pair samples (bronze, graphelom-20) counterface (metaceraamic material) during low loading

Lubricant	Sample	Wear intensity of the sample $J$ , ( $0^8$ ) mm <sup>3</sup> /(N·m)	
		counterface	
		BK-11	BK-6
Risella-33	Bronze (firm «Kranz»)	1,48	1,17
Laprol 2502-2-70	Bronze (firm «Kranz»)	2,40	2,05
Laprol 2002	Bronze (firm «Kranz»)	2,02	1,30
Risella-33	Bronze Бр ОФ 10-1	0,33	0,53
Laprol 2502-2-70	Bronze Бр ОФ 10-1	0,83	0,76
Laprol 2002	Bronze Бр ОФ 10-1	0,76	0,70
Risella-33	Bronze Бр ОС 12-2	0,32	0,53
Laprol 2502-2-70	Bronze Бр ОС 12-2	0,47	0,68
Laprol 2002	Bronze Бр ОС 12-2	0,42	0,62
Risella-33	Bronze Бр БНТ 2,5-1-68	0,21	0,32
Laprol 2502-2-70	Bronze Бр БНТ 2,5-1-68	1,05	1,55
Laprol 2002	Bronze Бр БНТ 2,5-1-68	1,23	1,26
Risella-33	Graphelom-20	1,50	1,56
Laprol 2502-2-70	Graphelom-20	1,24	1,17
Laprol 2002	Graphelom-20	0,95	0,77

this increasing was using synthetic lubricants with high antiwear and antiseizure properties.

These oils are:

- lowmoleeular Orites-88 (ELF, France);
- highmoleeular Orites-27Q. DS (ELF, France) with ratio of ethylene and propylene oxides 72.8:27.2 (analogue of this oil Laprol 2502-2-70);
- BreoxCL 1300, BreoxCL 1400, BreoxCL 660 without additive and with additive Breox PC 1314, Breox PC 1315, Breox PC 1316 (British Petroleum Co.);
- Syntheso D 201, Syntheso D 201 N (with additive), Syntheso D 202 (Bochaco, Kliiber, Duetschland);
- lowviscous Ucon 75 H1400, Ucon PE-159 and highviscous Ucon PE-320, Ucon PE-350 (Union Carbide, USA);
- EXD 62/152H, EHD62/152 H with ratio of ethylene and propylene oxides 48:52 (Mobiol-Oil, USA);
- highviscous Polyol LG-56.

Polyglycol oils in comparing with naphthene have advantages:

- low solubility in ethylene and at saturation by ethylene viscosity, antiseizure and antiwear properties do not change;
- have high adhesion and adsorption properties to surfaces of metals, moisten theirs surfaces well, form on them durable bounding layers, which determines theirs high antiseizure and antiwear properties;
- change viscosity not much (when pressure increases); when pressure is high change viscosity not thus much that canal for feeding of oil in cylinders and pipes become coked;
- have high viscosity and declivity viscous-and thermal characteristic.

Moreover, according to firm Esslingen term of work of seal elements during lubrication with polyglycol oils 3-5 times bigger and increases from 1000-4000 hours for naphthene and polybutene oils to 5000 - 15000 for polyglycol oils, According to firm ELF expenditure for It

of polyethylene during transition from lubricating with naphthene oils to lubricating with polyglycol Orites 270 DS decreased from 3-4 to.) ke/t.

At the same time from 0.02 to 0.15 % of oil ingress into polyethylene, which decreases durability of polyethylene to thermal aging and photooxidation processes, sanitarian-hygienical indexes and electroisolation properties.

Investigation of antifriction properties of naphthene and polyglycol oils during little loading with lubrication of pair bronze-WK-6 (WK-11) and graphelom-20-WK-6 (WK-11) [11-19].

Wearing of bronze (firm «Rranz»), Beryllium bronze Бр БНТ-2.5-1-68, Tina-Stannum bronze Бр ОС 12.2, Tina-phosphorous bronze Бр ОО-10-land composition material on the base of aromatic polyamide phenilon C-2+20 % of graphite fiber from hydrocellulose (viscose) graphelom-20 was investigated on three-pin-disk friction machine.

Samples were made in shape of three fingers with diameter 6 mm and height 15 mm (last sphere 6.35 mm). Counterfaces were made by method of pressing and annealing of metal-ceramic bronze (wolfram group BK-6 and BK-11) as inserts with  $d_e = 45.0$  mm,  $d = 25.0$  mm and thickness 15 mm (HB 8200-8400 MPa;  $Ra_0 - 0.04 - 0.06$  mkm). Normal loading on one specimen JV) = 67 N, velocity of sliding 1,3 m/s, time of investigation 4 hours (friction track 16,14 km), temperature  $591 \pm 275$  K. Lubricant - polyglycols Laprol 2502-2-70, Laprol 2002 and naphthene oil Risella-33 [11-19].

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

$$J = \frac{V}{N, S_{mm^3 N-m}}$$

where  $V$  – average volume of wear capacity on one sample [mm<sup>3</sup>];  $N$  - normal loading on one sample;  $S$  - wear track [m].

Results of the wear intensity  $J = (0.21-$

2.4)-10<sup>s</sup>mm<sup>J</sup>/N-m (Tabl. 3) were calculated by diameters of wear spot  $d_w = 0.754 - 1.461$ mm by which it is possible to estimate the limit of specific loading at the end of friction: 150 – 40 mPa.

As we can see from the Tabl.3, during little loadings (TV = 67 N) and relatively high sliding velocity ( $v = 1.3$  m/s) for pair «bronze - BK-11» and «bronze - BK-6» preferences of polyglycol (statistic polymer of propylene and ethylene oxides Laprol-2502-2-70 and linear polypropyleneglycol Laprol 2002) oils to naphtene oil Risella-33 are not seen and on the contrary, for pair «graphelon-20-BK-H» and «graphelon-20-BK-6» polyglycols are more effective than naphtene oil.

Except samples of bronze (firm «Kranz») and Бр ОФ 10-1, for which intensity of wearing in friction on BK-11 during lubrication with polyglycols 1.09 - 1.55 time larger than on BK-6, for the rest of samples made frombronz.3 (Бр OC 12-2andБрBbIT 2,5-1 -68) wearing on BK-6 1.02-1.48 time bigger than on BK-11.

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

For the future it is necessary to estimate the antiwear and antiseizure properties of oils by the results of investigations on the four-ball-friction machine [5-10] in the contact of working bodies of which the specific loadings 1350 – 7500 MPa can be reached.

## Conclusions

Analysis of results shows that for lubrication of ethylene compressors is necessary to use oils with big molecular mass and normal structure, only then effect of raising of antifricion properties because of viscosity increasing could be reached.

Were tested properties of antifricion properties of naphtene and polyglycol oils during little loading with lubrication of pair bronze-WK-6 (WK-11) and graphelon-20-WK-6 (WK-11)

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

**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;

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

- [1] A.M. Zavoyko, Y.Y. Novykov, H.A. Syrenko y dr., Khymycheskoe y neftyanoe mashynostroeny 1, 19 (1984).
- [2] A.M. Zavoyko, Y.Y. Novykov, H.A. Syrenko, A.H. Platonov, NYYEЖKhYM 1, 3 (1987).
- [3] H.A. Syrenko, R.V. Hrynevych, Y.Y. Novykov, Vsesoyuzn. nauch.-tekhn. konf. «Trybonyka y antyfryktsyonnoe materyalovedenye» (NPY, Novocherkassk, 1980).
- [4] G.O. Syrenko. Nauk.zb. «Byuleten Vseukr. nauk, ta prof. tov-va im. M.Mixnovskogo» 9, 1 (1998).
- [5] O. Gavryshov, A.M. Zavoyko, Visnyk Prykarp. un-tu im. Vasylya Stefanyka 3, 142 (2003).
- [6] A.A. Tarzymanov, A.V. Maryashev, Trudy Kazanskoho khym.-tekhnoloh. yn-ta 90(73), 3 (1976).
- [7] Y.R. Krychevskyy, Fazovne ravnovesyya v rastvorakh pry vysokyykh davlennyakh (Hoskhymyzdat, Moskva, 1952).
- [8] T.P. Zhuze Szhatye hazy kak rastvorytely (Nauka, Moskva, 1974).
- [9] H.A. Syrenko, A.S. Smyrnov, Voprosy teoryy trenyya, yznosa y smazky 215, 38 (1969).
- [10] R.A. Shahykhmetov, Yssledovanye vyazkosti, plotnosti masel y vlyyanye rastvorennoho haza na velychynu vyazkosti pry davlennyakh do 100-200 MPa. Avtoref. kand. dys. (Kazan, 1981).
- [11] L.V. Sukhareva, B.Yu. Kalynyn, A.V. Polyakov, Y.N. Andreeva, Plast. massy 3, 58 (1979).
- [12] N.A. Korneeva, Plast. massy 3, 55 (1979).
- [13] L.V. Sukhareva, B.Yu. Kalynyn, A.N. Karasev, Plast. massy 7, 56 (1979).
- [14] H.A. Hladkovskyy, Plast, massy 8, 46 (1979).
- [15] Y.Y. Novykov, M.Y. Frenkel', Y.S. Danylo, Plast. massy 8, 51 (1979).
- [16] G.A. Syrenko, Tehnika 2, 179 (1985).
- [17] N.A. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, A.M. Zavoiko, Problems of tribology 4, 150 (2003).
- [18] H.O. Sirenko, I.V. Sulyma, N.V. Shmaltser, Physics and Chemistry of Solid state 18(3), 365 (2017).
- [19] H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, I.V. Sulyma and ect., Physics and Chemistry of Solid state 18(4), 460 (2017).

**Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етиленових компресорів надвисокого тиску. 1. Вимоги щодо властивостей мастильних матеріалів для етиленових компресорів надвисокого тиску**

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, [mar.martynyuk2904@gmail.com](mailto:mar.martynyuk2904@gmail.com)

<sup>2</sup>Хмельницький національний університет, вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено технологію отримання та властивості етиленових композицій з різним вмістом мастил всередині. Показано в'язко-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.



## Пам'яті Рувінського Марка Ауновича



13 серпня 2018 року на 81 році життя після тривалої хвороби відійшов у вічність заступник головного редактора наукового журналу «Фізика і хімія твердого тіла», доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» **Рувінський Марк Аунович**.

Рувінський Марк Аунович народився 5 серпня 1938 р. в Києві. 1955 року закінчив Станіславську (нині Івано-Франківську) ЗОСШ № 3. Вищу освіту отримав у Львівському держуніверситеті ім. І. Франка (1955 – 1960 рр.), який закінчив із дипломом з відзнакою. У 1960 - 1961 рр. працював старшим техніком Волго-Уральського філіалу Всесоюзного науково-дослідного інституту геофізики. З 1961 до 1971 рр. працював у Дрогобицькому педінституті ім. І. Франка. З 1964 до 1967 рр. навчався в аспірантурі Львівського і Одеського держуніверситетів.

Кандидат фізико-математичних наук – з 1967 р., доцент – з 1970 р. В Івано-Франківському педінституті (нині Прикарпатському національному університеті) імені Василя Стефаника працював з 1971 р. на посаді доцента кафедри фізики

(1971 – 1994 рр.), 1994 – 1995 рр. – професора кафедр теоретичної фізики і фізики твердого тіла, з 2018р. - старшого наукового співробітника.

Доктор фізико-математичних наук – з 1994 р., професор – з 1995 р. Захистив докторську дисертацію: «Коллективні і динамічні ефекти квазічастинкових збуджень у неметалічних кристалах» (Вчена рада Інституту фізики НАН України, м. Київ).

Вчителі: доктор фізико-математичних наук, професор А.Ю. Глауберман (1917 – 1974 рр.), Львівський держуніверситет, Науково-дослідний інститут фізики Одеського держуніверситету; академік НАН України І.Р. Юхновський, Інститут фізики конденсованих систем НАН України (м. Львів).

Педагогічна діяльність була пов'язана з викладанням провідних курсів теоретичної фізики («Квантова механіка», спецкурс «Методи квантової теорії систем багатьох частинок»), методів математичної фізики, спецкурсу «Теорія спеціальних функцій», фізики твердого тіла (спецкурс «Оптичні властивості напівпровідників»).

1990 року нагороджений медаллю імені Василя Стефаника Івано-Франківського педінституту. Почесні звання: «Людина року – 1998» від Американського біографічного інституту (США); «Міжнародна Людина року 2000/2001» і «Видатний вчений ХХ століття» від Міжнародного біографічного центру (Кембрідж, Англія).

Автор понад 220 наукових праць, 9 посібників і підручника для вищих навчальних закладів. Був Членом Координаційної ради Українського фізичного товариства (УФТ) (1990 – 1994 рр.), одним із засновників і співголовою Івано-Франківського крайового відділення УФТ (з 1990 р.), членом Американського фізичного товариства (з 1992 р.). Був членом редколегії журналу «Вісник Прикарпатського національного університету», заступником голови спеціалізованої вченої ради Д.50.051.06 із захисту докторських і кандидатських дисертацій.

**Вічна та Світла пам'ять Вченому, Науковцю, Колезі...**

*Редакційна колегія*

## Інформація для авторів

**Увага! Змінено правила оформлення статей!!!**

### ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ

Журнал “*Фізика і хімія твердого тіла*” визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук. Журнал видається один раз на квартал зі статтями українською та англійською мовами.

Журнал індексується у міжнародних базах даних:

- Index Copernicus
- Ulrich's Periodicals Directory
- Directory of Research Journal Indexing;
- Cross Ref
- Google Scholar
- MIAR
- Український реферативний журнал «Джерело»
- Перелік українських індексованих журналів (<http://usj.org.ua/>)

**Зверніть увагу!!!**

**Починаючи із 2018 року реєстрація всіх матеріалів буде відбуватися тільки автоматично через систему електронної реєстрації:**

**<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>**

**Починаючи з 2017 року, журнал “Фізика і хімія твердого тіла” виходить одночасно у двох версіях:**

**1) Українською мовою з анотацією англійською мовою (ISSN 1729-4428 (Print), ISSN 2309-8589 (Online));**

**2) Англійською мовою (копія української версії) з анотацією українською мовою (ISSN 2309-8589 (Online));**

Редакція прагне якнайширше представити Ваші оригінальні наукові результати серед світової наукової спільноти через їх поширення у провідних міжнародних наукометричних базах.

В журналі “*Фізика і хімія твердого тіла*” (ФХТТ) друкуються статті, які містять відомості про наукові дослідження та технічні розробки у напрямках:

1. Кристалохімія і термодинаміка твердого тіла;
2. Фізика, хімія і технологія кристалів та тонких плівок;
3. Фізика і хімія поверхні;
4. Наноструктури і нанотехнології;
5. Вимірювання властивостей матеріалів;
6. Фазові діаграми рівноваги;
7. Гетерогенні системи та міжфазні взаємодії;
8. Композитні та конструкційні матеріали;
9. Інформаційні та електронні технології;
10. Фізика і техніка НВЧ.

**При подачі статті до розгляду необхідно вказати напрямок (з вище перерахованих), а також до яких наук (фізико-математичних, хімічних чи технічних) відноситься стаття.**

Всі наукові статті, що надійшли до редакції, підлягають обов'язковому рецензуванню. Рецензування проводиться анонімно (детальні умови – на сайті журналу).

### ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Структура поданої статті оформляється наступним чином.

1. **Коди PACS** або УДК.

2. **Ініціали та прізвище** (а) автора (ів).

3. **Назва статті** має бути лаконічною і відображати суть статті, відзначається напівжирним шрифтом (16 кегль), у назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.

4. **Установа**, де виконано роботу (повна поштова адреса, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи та електронну адресу кожного автора.

5. **Анотація**: об'єм – до 200 слів (написана мовою статті). Ключові слова: їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

**6. Текст статті.** Послідовність подачі матеріалу у статті - вступ, головна частина (з можливим розбиттям на розділи і підрозділи), висновок. Набирати шрифтом Times New Roman 10 кеглем з одиничним міжрядковим інтервалом (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). а також заголовки підрозділів (11 кегль). Текст набирати в одну колонку. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ).

Загальний обсяг статті, включаючи рисунки, таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок, укладених згідно вимог журналу; обсяг оглядових статей – до 25 стор. Текст статті приймається у форматі MS Word (\*.rtf; \*.doc; \*.docx).

Рівняння необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG. Розмір файлу кожного рисунка не повинен перевищувати 1 Мб. Всі графічні зображення подаються окремим файлом із зазначенням підпису до рисунка, шириною до 8 см або до 16 см кожен. Файли з малюнками нумерують згідно з їх появою в тексті статті, наприклад, рис. 1. і т.д. Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Ілюстрації приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані.

**7. Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада та електронна адреса кожного з співавторів. Слід вказати адресу для листування з відповідальним автором поданої статті (бажано вказати мобільний телефон).

**8. Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

[1]. В.К. Ridley, Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press, Oxford, 1999).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

[2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

[3]. L. Stanko, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

**9. Анотація англійською мовою.** В кінці статті вказати ініціали та прізвище (а) автора (ів), назву статті, установа, де виконано роботу, а також анотацію з ключовими словами англійською мовою (для статті, що подається англійською мовою – наведені дані вказати українською мовою).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

**10. До статті додаються:**

1. Угода про передачу авторських прав.
2. Перелік можливих 2-х рецензентів, вказавши їх електронну адресу та заклад.

**11. Статті подаються лише через систему електронної реєстрації:**

<http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/about/submissions#onlineSubmissions>

**12.** Контактні адреси редакції журналу “Фізика і хімія твердого тіла”: [journal.pcss@gmail.com](mailto:journal.pcss@gmail.com); [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)



## Замовляйте наш журнал на 2019 рік!

бланк ф. П-1

**АБОНЕМЕНТ** На газету \_\_\_\_\_  
журнал \_\_\_\_\_

**22938**

(індекс видання)

Фізика і хімія твердого тіла (найменування видання)	Кількість комплектів	<b>1</b>
--	----------------------	----------

**на 2019\_ рік по місяцях**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x											

Куди

(поштовий індекс) (адреса)

Кому \_\_\_\_\_

(прізвище, ініціали)

E-mail: \_\_\_\_\_ Конт.тел. \_\_\_\_\_

### ДОСТАВНА КАРТКА -ДОРУЧЕННЯ

ПВ	місце	літер	На газету _____ журнал _____								
(індекс видання)											
(найменування видання)											
Вартість	передплати	грн.	коп	Кількість комплектів	<b>1</b>						
	перееадресування	грн.	коп								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
x											
поштовий індекс		місто _____									
код вулиці		село _____									
		область _____									
		район _____									
		вулиця _____									
буд.	корп.	кв.									
Прізвище, ініціали											
E-mail: _____ Конт.тел. _____											

### **Перевірте правильність оформлення передплати!**

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампа відділення зв'язку. В цьому випадку передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає розповсюдженню сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюдженцем.

---

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 19, № 3**  
**Volume 19, № 3**

**Відповідальні за випуск:**

фізико-математичні науки:  
доктор фізико-математичних наук, професор **Салій Я.П.**  
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 15.09.2018 р. Формат 60×84/8.  
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 6,9  
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008  
Тел. +38(0342) 58-04-32