

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

---

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ISSN 2310-1288

**ВІСНИК  
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ  
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ  
ВИПУСК XXI  
2017**

---

**HERALD  
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN  
NATIONAL UNIVERSITY**

**SERIES CHEMISTRY  
NUMBER XXI  
2017**

**Засновник:** Державний вищий навчальний заклад  
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»  
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного  
університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію  
КВ № 13140-2024 від 25.07.2007

Certificate of State Registration  
КВ N 13140-2024 from 25.07.2007

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2017

---

**Адреса редакції:**

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ,  
76018, Україна  
E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com)  
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

**Editorial address:**

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk,  
76018, Ukraine  
E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com)  
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

### ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

**Сіренко Г.О.** (д.т.н., професор, академік АТН України, Івано-Франківськ)

### ЗАСТУПНИК ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

**Миرونюк І.Ф.** (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ)

### ВІДПОВІДАЛЬНІ РЕДАКТОРИ

**Солтис Л.М.** (к.х.н., член-кор. АТН України, Івано-Франківськ)

**Мартинюк М.І.** (аспірант, Івано-Франківськ)

### ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

**Аксіментьєва О.І.** (д.х.н., с.н.с., Львів), **Будзуляк І.М.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Волощук М.Д.** (д.с.-г.н., професор, Івано-Франківськ), **Гасюк І.М.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Галій П.В.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Загороднюк А.В.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Ільчук Г.А.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Кашицький В.П.** (к.т.н., доцент, Луцьк), **Кіндрачук М.В.** (д.т.н., професор, Київ), **Когут І.Т.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Коцюбинський В.О.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Курта С.А.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Лобанов В.В.** (д.х.н., професор, Київ), **Мандзюк І.А.** (д.т.н., професор, Хмельницький), **Новосядлий С.П.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Остафійчук Б.К.** (д.ф.-м.н., професор, член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ), **Петришин Л.Б.** (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), **Піх З.Г.** (д.х.н., професор, Львів), **П'янило Я.Д.** (д.т.н., с.н.с., Львів), **Салій Я.П.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Свідерський В.П.** (к.т.н., доцент, Хмельницький), **Семчук О.Ю.** (д.ф.-м.н., с.н.с., Київ), **Складанюк М.Б.** (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), **Стасюк З.В.** (д.ф.-м.н., професор, Львів), **Татарчук Т.Р.** (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), **Томашик В.М.** (д.х.н., професор, Київ), **Філевич П.В.** (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), **Чернуха О.Ю.** (д.т.н., с.н.с., Львів).

## МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

### ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

**Сіренко Г.О.** (д.т.н., професор, академік АТН України, Україна)

### ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

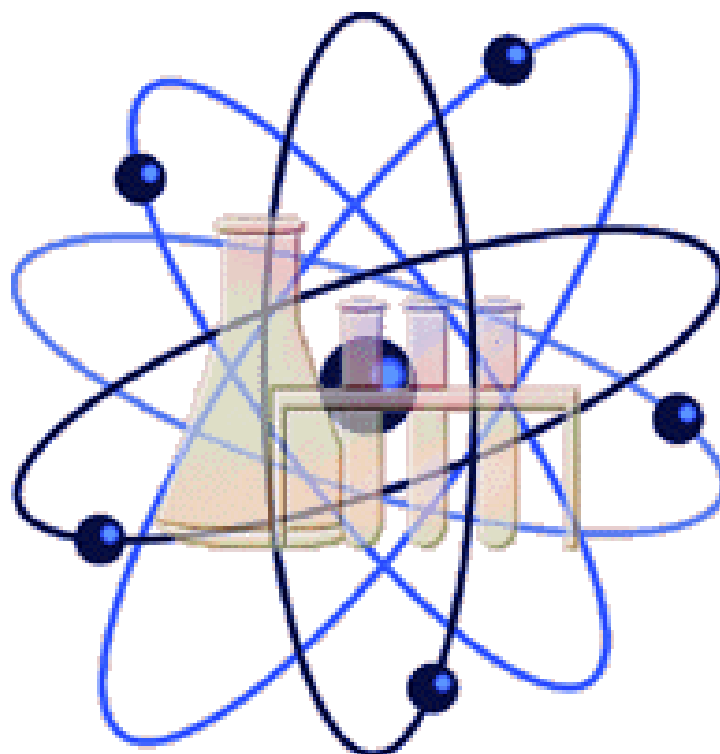
**Солтис Л.М.** (к.х.н., член-кор. АТН України, Україна)

### ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

**Захаренко В.П.** (д.т.н., професор, Росія), **Лушак В.І.** (д.б.н., професор, Україна), **Магнус Вілландер** (д.ф.-м.н., професор, Швеція), **Макаревич Едвін** (д.т.н., професор, Польща), **Мудрий С.І.** (д.ф.-м.н., професор, Україна), **Падляк Б.** (д.ф.-м.н., професор, Польща), **Рубіцький Я.** (д.ф.-м.н., професор, Польща), **Савчук П.П.** (д.т.н., професор, Україна), **Стефанюк Б.М.** (д.ф.-м.н., професор, Росія), **Судацова В.С.** (д.х.н., професор, Україна), **Шийчук О.В.** (д.х.н., професор, Україна), **Миرونюк І.Ф.** (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ).

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»**

**ВІСНИК  
Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника  
Серія ХІМІЯ  
ВИПУСК ХХІ**



**ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО  
ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА  
ФІЗИКО-ХІМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК  
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ  
НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС  
ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ  
КОЛОЇДНА ХІМІЯ  
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ**

---

---

## ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

---

---

УДК 621:88+621.893+621.892.09906+665.521

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

### Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors.

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

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

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

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

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

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

### Проблема вибору та властивостей мастильних матеріалів для етиленових компресорів надвисокого тиску.

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

<sup>2</sup>Хмельницький національний університет,  
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

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

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

Стаття постуила до редакції 15.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.



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

### Introduction

Many 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 1 10-120 MPa on the first degree and from 110-120 MPa up to 180-250 (and even to 350) MPa on the second degree. There fore, gasket elements of compressors experience during lubrication influence of the limit specific loadings from the hydrodynamic to limit regime and even to seizure. In ethylene compressors friction pair are used:

- the plunger made from the nitrided 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 rnm/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 373K, 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].

### Materials

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

### 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  $CCl_4$ ), tangent of angle of dielectric loss (frequency  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^6$  hertz), dielectric penetrability (frequency  $10^9$  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  $10^5$  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 running 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].

### 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 naphtene and polyglycol oils and selecting characteristics that the most complete characterize these properties.
2. Studying of antifricition properties of naphtene 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 physic-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  $\theta_i$  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 intervaf 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 theirs physic 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 physic conditions), which is from 0,25 to 2,5 kg on 1l of compressed ethylene [10; 12; 14].

Increased mutual solubility of gas and oil (vaseline, naphtene, 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 antifricition properties because of increasing of viscosity will be reached.

**Table 1**

**Characteristic of properties of naphtene 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

*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 auto-clave and «Polymir» with tubular reactor [1; 2]. These plants were differing by construction and productivity of ethylene compressors: productivity of plant «Polymir» 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 riiade 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 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 oils. For large technological lines was required equipment, which guarantee high coefficient of using working times. One of the essential factors directed to this increasing was using synthetic lubricants with high antiwear and antiseizure properties.

These oils are:

- lowmoleular Orites-88 (ELF, France);
- highmoleular 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.

More over, 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 antifricition properties of naphthene and polyglycol oils during little loading with lubrication of pair bronze-WK-6 (WK-11) and graphelon-20-WK-6 (WK-11) [11-19].

Wearing of bronze (firm «Rranz»), Beryllium bronze Bp BHT-2,5-1-68, Tina-Stannum bronze Bp OC 12,2, Tina-phosphorous bronze Bp OO-10-land composition material on the base of aromatic polyamide phenilon C-2+20 % of graphite fiber from hydrocellulose (viscose) graphelon-20 was investigated on three-pin-disk friction machine.

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):

$$J = \frac{V}{N, S_{mm^2 N-m}} \quad (1)$$

where  $V$  – average volume of wear capacity on one sample [ $mm^3$ ];  $N$  - normal loading on one sample;  $S$  - wear track [m].

Results of the wear intensity  $J = (0,21-2,4) \cdot 10^8$   $mm^3 / N \cdot m$  (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 naphthene 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 naphthene 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 from bronz.3 (Бр ОС 12-2and Бр BBIT 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

**Table 2**

**Trademarks and producers 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 sucevnimide 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)
Polyglycol	Orites-125 DS Orites- 88 DS Orites-270 DS Orites-210 DS Laprol 202 Laprol 602 Laprol 1002 Laprol 2002 Laprol 3002 Laprol 503 Laprol 3003 Laprol 3503-B 6 Laprol 5003-2-B 10 Laprol 5003-2-B12 Laprol 6500-2-B 18 Laprol 1601-4/2-50 Laprol 1502-2-70 Laprol 2502-2-70 Laprol 4002-2-70	ELF Aquitaine ELF Aquitaine ELF Aquitaine «Dolymersyntes» (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) «Polymersynte» (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) (Volodymyr) Kliiber Kliiber Union Carbide IPChI Baku	France France France Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Russia Duetschland Duetschland USA (austr. br.c.nch) Azerbaijan

Continuation of Table 2

**Trademarks and producers of oils for ethylene compressors**

Type	Trademark	Firm	Country
Polyglycol	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 (austr. branch)
	Breox PC 1316	Union Carbide	
	SynthesoD201 N	Union Carbide	
	Ucon PE-150	IPChI Baku	Azerbaijan
	Ucon PE-350	IPChI Baku	
	Poly-olephine, thickened with 4 % of polymer SKEP		

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 graphelom-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.

Table 3

**Antifricion properties of naphtene and polyglycol oils during investigation of pair samples (bronze, graphelom-20) counterface (metaicramic material) during low loading**

Lubricant	Sample	Wear intensity of the sample <i>J</i> , (0 <sup>8</sup> ) mm <sup>3</sup> /(N·m) counterface	
		BK-11	BK-6
		Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Bronze (firm «Kranz») Bronze (firm «Kranz») Bronze (firm «Kranz»)
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Bronze Бр ОФ 10-1 Bronze Бр ОФ 10-1 Bronze Бр ОФ 10-1	0,33 0,83 0,76	0,53 0,76 0,70
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Bronze Бр ОС 12-2 Bronze Бр ОС 12-2 Bronze Бр ОС 12-2	0,32 0,47 0,42	0,53 0,68 0,62
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Bronze Бр БНТ 2,5-1-68 Bronze Бр БНТ 2,5-1-68 Bronze Бр БНТ 2,5-1-68	0,21 1,05 1,23	0,32 1,55 1,26
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Graphelom-20 Graphelom-20 Graphelom-20	1,50 1,24 0,95	1,56 1,17 0,77

## REFERENCES

1. A.M.Zavoyko, Y.Y.Novykov, H.A.Syrenko H.A. y dr., *Khymicheskoe y neftyanoe mashynostroenye*. 1, 19 (1984).
2. A.M.Zavoyko, Y.Y.Novykov, H.A.Syrenko, A.H.Platonov, *NYYEЭKhYM*. 1, 3 (1987).
3. H.A.Syrenko, R.V.Hrynevych, Y.Y.Novykov, *Vsesoyuzn. nauch.-tekhn. konf. «Trybonyka y antyfyktsyonnoe materyalovedenye» (NPY, Novocherkassk,1980)*.
4. G.O.Syrenko. *Nauk.zb. «Byuletен 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, *Tруды Kazanskoй khym.-tekhnolog. yn-ta.*, 90 (73), 3, (1976).
7. Y.R.Krychevskyy, *Fazovne ravnovesyya v rastvorakh pry vysokyykh davlennyakh (Hoskhymyzdat, Moskva, 1952)*, s.5.
8. T.P.Zhuze *Szhatye hazы kak rastvorytely (Nauka, Moskva, 1974)*.
9. H.A.Syrenko, A.S.Smyrnov, *Voprosы teoryy trenyya, yznosa y smazky*, 215, 38, (1969).
10. R.A.Shahykhmetov, *Yssledovanye vyazkosti, plotnosti masel y vlyyanye rastvorennoho haza na velychynu vyazkosti pry davlenyyakh do 100-200 MPa // Avtoref. kand. dys. (Kazan, 1981)*.
11. L.V.Sukhareva, B.Yu.Kalynyn, A.V.Polyakov, Y.N.Andreeva, *Plast. massы*. 3, 58, (1979).
12. N.A.Korneeva, *Plast. massы*. 3, 55 (1979).
13. L.V.Sukhareva, B.Yu.Kalynyn, A.N.Karasev, *Plast. massы*. 7, 56, (1979).
14. H.A.Hladkovskyy, *Plast, massы*. 8, 46 (1979).
15. Y.Y.Novykov, M.Y.Frenkel', Y.S.Danylo, *Plast. massы*. 8, 51 (1979).
16. G.A.Syrenko, *Tehnika*. 2, 179, (1985).
17. N.A.Syrenko, 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 Solidstate*. 18(3), 365 (2017).
19. H.O. Sirenko, M.I.Martynyuk, V.P. Svidersky, I.V. Sulyma and ect. *Physics and Chemistry of Solidstate*, 18 (4), 460 (2017).

## 2. Characteristic of object of investigation.

### Introduction

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.

These oils are:

- lowmolecular Orites-88 (ELF, France);
- highmolecular Ontes-270 DS (ELF, France) with ratio of ethylene and propylene oxides 72,8:27,2 (analogue of this oil Laprol 2502-2-70);
- Breox CL 1300, Breox CL 1400, Breox CL 6601, Breox PC 1314, Breox PC 1315, Breox PC 1316 (British Petroleum Co.);
- Syntheso D 201, Syntheso D 201 N(with npncaAKOio), Syntheso D 202 (Bochaco, Klüber, Duetschland);
- lowviscous Ucon 75 H1400, Ucon PE-159 and highviscous Ucon PE-320, Ucon PE-350 (Union Carbide);
- EXD 62/152H, EHD62/152 H with ratio of ethylene and propylene oxides 48:52 (Mobiol-Oil);
- highviscous Polyol LG-56.

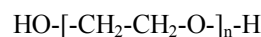
### Results and discussion

Polyalkylenglicols or polyglycols are the products of condensation of twoatom glycols. They are polyethers with long chains molecules of which contain two OH-groups. Polyethyleneglycol and

polypropyleneglycol-products of condensation accordingly of ethyleneglycol and propyleneglycol have today the practical interest as lubricants.

### I. Polyglycols:

#### 1.Polyethyleneglycol:



Average molecular mass 200-6000;  $n \approx 4-136$ .

PEG-200 (f), M=200;  $n \approx 4-5$

PEG-400 (f), M=400;  $n \approx 9$

PEG-600 (f), M=600;  $n \approx 13-14$

PEG-1500 (s), M=1500;  $n \approx 34$ ;  $T_{cr.} = 318-324\text{K}$

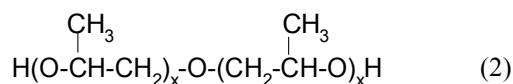
PEG-2000 (s), M=2000;  $n \approx 45-46$ ;  $T_{cr.} = 326-333\text{K}$

PEG-4000 (s), M=4000;  $n \approx 90-91$ ;  $T_{cr.} = 328-333\text{K}$

PEG-6000 (s), M=6000;  $n \approx 136$ ;  $T_{cr.} = 330-334\text{K}$

Quality indexes of polyethyleneglycols produced by «Barva» are adduced in Tabl.1

#### 2.Linear polypropyleneglycols:



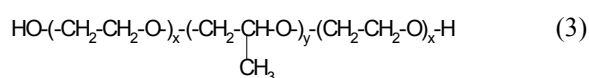
These are twobased homopolymers of propylene oxide. Content of active final OH-groups is increasing when molecular mass of oligomers decreases. Trademarks of lubricants of this group are adduced in Tabl.2

Laprol 2002 is homopolymer of propylene oxides (molecular mass 2000), production of «Sumhaitchimprom», kinematic viscosity (298K-400 cs) [1-5].

**Table 1**  
**Quality indexes of polyethyleneglycols**

Indexes	PEG-2000	PEG-1500	PEG-2000	PEG-4000	PEG-6000
Alkali number, mg KOH/g	-	65,0	51,9	26,01	18,4
T <sub>cryst</sub> , K	-	318	321,5	326	327,5
pH 5% of watery solution	6,60	6,80	6,05	5,65	5,3
mass fraction of ashes, %	0,04	0,10	0,08	0,07	0,08
mass fraction of water, %	0,44	0,17	0,80	0,45	0,35

### 3. Statistic copolymers of propylene and ethylene oxides



Trademarks of lubricants of this group are adduced [10-15]:

Laprol 1502-2-70 (M=1500, 70% of oxiethyl groups).

Laprol 2502-2-70 (M=2500, 70% of oxiethyl groups, kinematic viscosity at 303 K ~ 400-500 cs).

KSM (M=2500, 70% of oxiethyl groups).

Orites 125 DS (M=1 150, 72,8% of oxiethyl groups).

Orites 270 DS (M=2400, 72,8% of oxiethyl groups).

EHD 62/152 H (M=?; 48% of oxiethyl groups).

Breox CL-660 (the same polyglycol, but with additives).

Breox CL-1300 (the same polyglycol, but with additives).

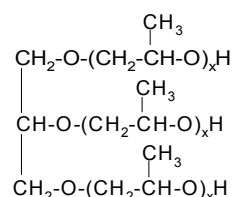
Breox CL-1400 (the same polyglycol, but with additives).

Hydropol-200 (f)- is statistic copolymer of ethylene and propylene oxides. M=7000-8000.

Trademarks of lubricants of this group are adduced in Tabl.3

### 4. Ramified polypropylene on the base of glycerine:

General formula:



Laprol 503: Average molecular mass M= 00, OH%=1,54; pH=6,4; η<sub>298K</sub>=670 cp.; acid number, mg KOH/g=0,12 [6-8].

To this group belong as well oils Laprol-3003, 6003, Polyol LG-56 (M=3000) [6-8].

**Table 2**

**Trademarks of lubricants of linear polypropyleneglycols**

	Average molecular mass	OH, %	pH	η <sub>298K</sub>	Acid number, mg KOH/g
Laprol 202	200	16,75	5,25	58	0,08
Laprol 602	600	5,55	5,60	86	0,08
Laprol 1002	1000	3,13	6,30	156	0,03
Laprol 2002	2000	1,50	5,85	316	0,07

**Table 3**

**Trademarks of lubricants of statistic copolymers of propylene and ethylene oxides**

	Average molecular mass	OH, %	pH	η <sub>298K</sub>	Acid number, mg KOH/g
Laprol 1502	1500	2,20	5,5	260	0,05
Laprol 2502	2500	1,37	6,6	504	0,03
		<b>T, K</b>	<b>η, cp</b>	<b>ρ, kg/m<sup>3</sup></b>	<b>v, cs</b>
Orites-270-DS		303	423	1080	390
		323	181	1065	170

### 5. Blockcopolymers on the base of propylene and ethylene oxides on the base of glycerine with the placing of oxiethyl groups in the end of chain:

Laprol-3503-2-B 6 (M=3500, 6% of oxiethyl groups);

Laprol 5003-2B-10 (M=5000, 10% of oxiethyl groups);

Laprol 5003-2B-12 (M=5000, 12% of oxiethyl groups);

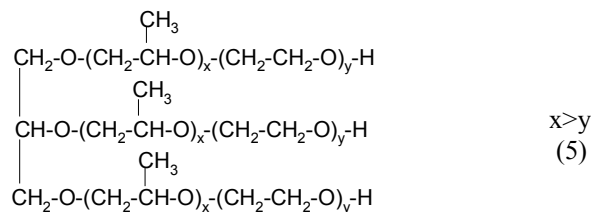
Laprol 6503-2B-18 (M=6500, 18% of oxiethyl groups);

Laprol 5003: Average molecular mass M=5000; OH%=1,07; pH=6,45; η<sub>298K</sub>=830 cp.; acid number, mg KOH/g=0,0;

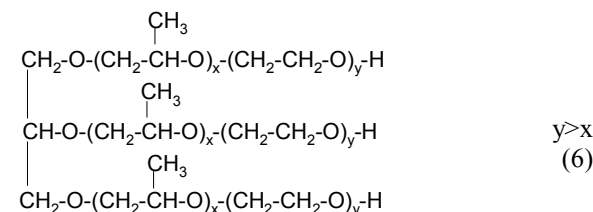
Proxanol CL-3 (f). Blockcopolymer of propylene



and ethylene oxides (M=3600). Proxanol-268 (s). Blockcopolymer of propylene and ethylene oxides (M=14000) [8-15].



### 6. Statistic copolymers of propylene and ethylene oxides on the base of glycerin



Laprol 3503-2-70 (analogue Syntheso D-201) - statistic copolymer on the base of glycerin and ethylene oxide (70% of ethylene oxide): OH%=1,54; pH=6,4;  $\eta_{298K}$ =670 cp. [6-8];

Laprol 3503-2-B5 – on the base of glycerine, the same molecular mass, but 65% of ethylene oxide and oxiethyl links are placed in the end of the chain: OH%=1,45; pH=6,3;  $\eta_{298K}$ =557 cp.;

Laprol 10003-2-70 -is statistic copolymer on the base of glycerin and ethylene oxide (70% of ethylene oxide): molecular mass 10000; OH%=0,47; pH=7,4;  $\eta_{298K}$ =6800 cp.;

Syntheso D-202 - statistic copolymer on the base of glycerin and ethylene oxide: density  $\rho$  (293 K)~1080 kg/m<sup>3</sup>;

kinematic viscosity at 293 K~ 800 cs;

313 K~ 300 cs;

323 K~ 200 cs;

373 K~ 52 cs;

index of viscosity ~ 230; flash temperature  $t_{fl}$ . >523K; temperature of solidification  $t_{sol}$ . < 293K .

Syntheso D-201 (70% oxiethyl groups).

Indexes of quality of synthetic oils produced by IPChI (Baku, Azerbaijan) adduced in Tabl.4. [15-20];

Lubricating properties of different groups of polyglycols are adduced in Tabl.5, 6 [15-20].

Influences of final groups of polyglycol oils on the indexes of quality are adduced in Tabl. 7. [20-24].

Table 4

Indexes of synthetic oils, produced by IPChI Baku

Index	Indenter 1	Indenter 2	Indenter 3	Indenter 4
Viscosity, cSt:				
at 373 K	35,75	7,56	36,05	39,07
at 323 K	234,48	29,04	208,44	257,46
Index of viscosity:	115	135	131	120
Temperature, K:				
flashing	579	495	527	513
solidification	269	251	255	250
Density at 293K, kg/m <sup>3</sup>	869,6	841,0	848,1	871,8

Indenter 1 - poly-a-olefine oil; indenter 2 - copolymer of ethylene and propylene; indenter 3 - copolymer of ethylene and propylene; indenter 4 - poly-a-olefine oil, thickened with polymer (SKEP)

Table 5

Lubricating properties of polyglycol oils

Oil	Molecular mass	Kinematic viscosity		
		at 313 K, cs	at 318 K, cs	at 353 K, cs
Linear polypropyleneglycols	200	25,8	19,8	4,3
	600	43,7	35,3	8,4
	1000	77,7	-	15,3
	2000	197,6	163,3	40,5
Ramified polypropyleneglycols on base of glycerin	500	110,4	76,6	12,3
	3000	265,8	-	45,8
	3000*	224,2	175,5	41,8
	3503	330,1	-	76,7
	3500**	300,0	-	52,0
Blockcopolymer of ethylene and propylene oxides on the base of glycerin	5000	559,3	-	101,2

Continuation of Table 5

Statistic copolymers of propylene and ethylene oxides	1500	132,3	-	31
	2500	268,9	230,0	60
	2500***	-	237,3	59

\* - Polyol LG-56, \*\* - Syntheso D201, \*\*\* - Orites-270 DS.

Table 6

Lubricating antifriction properties of polyglycol oils

Oil	Molecular mass	Boundary loading on ball, N	Diameter of wear spot, mm	Hydrodynamic effect, $10^{-14}$ , m <sup>2</sup>
Linear polypropyleneglycols	200	238	0,62	0,528
	600	242	0,53	0,589
	1000	246	0,51	-
	2000	262	0,49	2,16
Ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin	500	226	0,58	1,67
	3000	320	0,52	-
	3000*	308	0,41	1,35
	3503	-	0,71	-
	3500**	-	0,57	-
Blockopolymer of ethylene and propylene oxides on the base of glycerin	5000	349	0,49	-
Statistic copolymers of propylene and ethylene oxides	1500	361	0,73	-
	2500	402	0,68	8,09
	2500***	447	0,64	6,96

\* - Polyol LG-56, \*\* - Syntheso D201, \*\*\* - Orites-270 DS.

**II. Naphtene oils.**

Properties of the naphtene oils are adduced in Tabl.8 [15-20].

Dependence of dynamic and kinematic viscosities and density of oil Risella-33 on temperature is adduced below: T, K 303,323;  $\eta$ , cp 104,35,5;  $\rho$ , kg/m<sup>3</sup> 873,861;  $\nu$ , cs 120, 41,2.

Demands to the naphtene oils for ethylene compressor are adduced in Tabl.9 [15-20];.

**III. Polybutene oils.**

ethers; they do not dissolve in the most of high *Polybutene oil* – is linear polymer with average transparence viscous light-yellow fluid:  $\nu_{50}$ =80-200 cs;  $\nu_{100}$ =15-40cs;  $t_{fi}$ . (in opened crucible)=438;  $\rho$

Polybutene – linear polymers with the molecular mass 500-1500. Most of moleculeks of polybutene contain only one final double bond with minimal quantity of cross bonds. This polymer is stable. Polybutene do not dry, do not become like paraffin or sticky even after long-duration storing. Important properties of polybutene are as well light colour, absolute transparence and absence of smell. Polybutenes are soluble in petroleum, in aliphatic and aromatic hydrocarbon chloride, in lubricating oils, polar solvents [1-5]. molecular mass from 400 to several thousands. This is (293 K)=850-890 kg/m<sup>3</sup>[1-5].

Table 7

Indexes of olygoethers indenters for synthetic oils

Index	Unit of measure	Indenter №1	Indenter №2	Indenter №3
Content of OH-groups	%	1,48	0,48	1,05
Content of moisture	%	0,10	0,042	0,10
Content of K <sup>+</sup>	mg/kg	17,2	22,3	-
Acid number	mg/g	0,117	0,365	0,02
pH		6,20	5,35	6,70
Dynamic viscosity at 303K at 323K at 373 K	cs	405,8	290,8	456,1
		173,5	129,8	196,2
		42,7	33,1	48,4
Turbidity point of 1% solution of polyether in water	K	>363	>363	>363

Indenter №1: olygoether L-2502-2-70 with final OH-groups;  
 Indenter №2: olygoether L-2502-2-70 with final OH- and butoxygroups;  
 Indenter №3: olygoether 11601-4/2-50 with final OH-group.

Table 8

Properties of naphtene oils

Oil	Density at 293K ( $\rho_4^{293}$ ), kg/m <sup>3</sup>	Kinematic viscosity at 310,8K(v), cs	Temperature of solidification (T <sub>sol</sub> ), K	Flash temperature (T <sub>fl</sub> ), K
Risella-17	867	9,91	223	407
Risella-33	884	76,5	255	480
Vitorex-350	859	15,8	264	497
Esso-Christo	879-889	76,6-81,0	253	491
NKM-40	873	67,1	255	468
NKM-70	884,3	70,39 (323 K) 11,77 (373 K)	260	473
5350	880,8	43,1 (323 K) 8,37 (373 K)	249	471
KPL-201	-	68,0 (323 K) 11,8 (373 K)	-	493
NMR-12	858,3	11,9 (323 K)	228	438

Table 9

Characteristic of naphtene oils for lubrication of ethylene high-pressure compressors

Indexes	Requirements TC 38-101 434-74	Naphtene compressors oils		
		NKM-70	NKM-40	Risella-33
Density ( $\rho_4^{293}$ ), kg/m <sup>3</sup>	<880	884,3	873,0	884,2
Index of refraction ( $n_D^{293}$ ),	<1480	1,4800	1,4794	1,4820
Specific dispersion (F, C)	-	97	98	98
Viscosity kinematic, cs at 323K at 373K	36-41	70,39 11,77	37,09 7,88	40,96 7,69
Viscosity index	-	85	-	-
Acid number, mg KOH/g	<0,01	0,006	0,006	0,007
Temperature, K of solidification of flashing in opened crucible	<263 >463	263 478	260 468	253 475
Colour with glass №2 on KH-51, mm	>270	270	270	270
Test of content of organic impurities	sustains	sustains	sustains	sustains
Content of water	-	-	-	-
Content of mechanical impurities	-	-	-	-

Lowmolecular polybutene for succynimide additives:

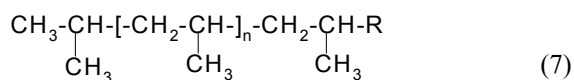
Molecular mass-860; Iodine number – 33,94 g of iodine/100g of product;  $v_{100}$  =287,6cs;  $t_{fl}$ .(in opened crucible)=417; content of moisture -absen.; content of mechanical impurities  $c_{mech}$  =0,06 %w; content of ions

$c_{Cl}$  =0,03 %w.;  $\rho$ (293K)=886 kg/m<sup>3</sup>.

O-Vax:  $\rho$ (293K) 1030kg/m<sup>3</sup>; colour-light-yellow; point of dropfalling  $t_{dr}$  =373K ; structure-solid; acid number 10-15; alkali number 111-133 [5-15].

IV.Polyvynilbutylether (PVBE): viscous fluid with light-yellow colour or colourless with specific

smell, does not dry. Density 903-921 kg/m<sup>3</sup>, index of refraction 1,450-1,457; does not dissolve in water; relative viscosity of 1% solution in toluol 0,63-0,68; molecular mass 2500-5500; chemical formula [16-24].



### Conclusions

Polyglycol oils in comparing with naphthene have advantages:

- low solubility in ethylene and nph saturation by ethylene viscosity, antiseizure and antiwear properties do not change;
- low loading ability which force to limit of

ethylene plants little and

medium productivity (term of seal service 1000-4000 hours).

More over, according to firm Esslingen term of work of seal elements during lubrication with polyglycol oils 3-5 time bigger and increases from 1000-4000 hours fo naphthene and polybutene oils to 5000-15000 for polyglycol oil, According to firm ELF expenditure for 11 of polyethylene during transition to lubricating from naphthene oils to polyglycol Orites 270 DS decreased from 3-4 to 1 kg/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 and electroisolation roperties.

### REFERENCES

1. A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A Sirenko and etc, Chemical and petroleum engineering, (1), 19 (1984) (in Russian).
2. A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A. Sirenko, A.H. Platonov, On the selection of oils for the production of high-density polyethylene (NiiTechim, Moskva, 1987) (in Russian).
3. H.A. Sirenko, R.V. Hrinevych, I.I. Novikov, Thes. of the Rep. of the all-union Scient. and Techn. Confer. "Tribonica and antifricition material science" (NPY, Novochekassk, 1980), p. 156. (in Russian).
4. H.O. Sirenko, Science Zb. "Bulletin of the All-Ukrainian scient. and prof. Assoc. of M. Mikhnovsky, (9),1 (1998) (in Ukrainian).
5. O. Havryshkiv, O. Zavoyko, Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. Series Chemistry, (III), 142 (2003) (in Ukrainian).
6. O. Havryshkiv, Thes. of the fourth regionally conference of young scientists and students for the actually questions of chemistry (Dnipropetrovsk, 27-31 may 2002), p.118 (in Ukrainian).
7. O. Havryshkiv, Thes. of the generalized scientific conference of Vasyl Stefanyk Precarpathian National Problems of Selection of Lubricants for Ethylene... 93 University for 2002 year (V. Stefanyk Precarp. Nat. University. Ivano-Frankivsk, 2003 ), p. 27 (in Ukrainian).
8. I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, B.S. Lando Non-lubricated piston seals in compressors (Mechanical Engineering, Lviv, 1981) (in Russian).
9. A.A. Tarzimanov, A.V. Maryashev, Proceedings of Kazan Chemical Technologist Institute (90-73). (State registration No. 76036195) (Kazan, 1976), p. 3 (in Russian).
10. I.R. Krichevsky Phase equilibrium in solutions at high pressures (Goskhimizdat, Moscow, 1952) (in Russian).
11. T.P. Zhuze Compressed gases as solvents (Nauka, Moscow, 1974) (in Russian).
12. R.A. Shaghikhmetov Investigation of the viscosity, density of oils and the effect of dissolved gas on the viscosity at pressures up to 100-200 MPa: Abstract. Cand. dis. (Kazan, 1981) (in Russian). [14] H.A. Sirenko Machine building and metal working (20), 44, (1977) (in Russian).
13. H.A. Sirenko, V.P. Svidersky, V.D. Gerasimov, V.Z. Nikonov, Antifricition heat-resistant polymers (Tehnika, Kyiv, 1978) (in Russian).
14. H.A. Sirenko, Antifricition carboplastics (Tehnika, Kyiv, 1985) (in Russian).
15. H.O. Sirenko, Creation of antifricition composite materials on the basis of promoters of thermoforming polymers and carbon fibers: Dis. doc. Tech. Sciences: 05:16:06 (In-t Probl. of Mat. Science of the NASU, 1997) (in Ukrainian).
16. L.M. Rogacheva, A.V. Nemkov Development of technology for the production of additives based on petroleum raw materials and active elements. Studying the properties of copolymers of 2000-3500 molecular weight (GOSNIYNP, Kuybyshev, 1961) (in Russian).
17. R.M. Matviyevsky Temperature method for estimating the limitability of machine oils (AN SSSR, Moscow, 1956) (in Russian).
18. G.V. Vinogradov, J.Y. Podolsky, M.D. Bezborodko Use of machines with point contact of friction bodies for evaluation of wear of metals, antiwear and antifricition properties of lubricants // Methods of wear test. – (Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1962), p.3 (in Russian).
19. Sirenko G.A., Smirnov A.C. Questions of the theory of friction, wear and lubrication (Novocherk. Polytechnic Institute, Novochekassk, 1969) (215) (38) (in Russian).

20. H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, F.V. Zavoiko. Problems of selection of lubricants for ethylene highpressure compressors. 1. Statement of a question of selection of lubricants // Problem of Tribology, (4), 149 (2003).
21. R.V. Grinevich, V.V. Tsasyuk, A.S. Smirnov // Application of synthetic materials (Kartya Moldovenyiaske, Chisinau: 1975), p. 33 (in Russian).
22. H.O. Sirenko, I.V. Sulyma, N.V. Shmaltser. Problems of Selection of Lubricants for Ethylene HighPressure Compressors. 3. Investigation of Viscous – and – Thermal Properties of Lubricants // Physics and Chemistry of Solidstate, V. 18, N. 3 (2017). p. 365.
23. H.O. Sirenko, M.I. Martynyuk, V.P. Svidersky, I.V. Sulyma and ect. Problems of Selection of Lubricants for Ethylene High-Pressure Compressors. 5. Compatibility of oils with Polyethylene // Physics and Chemistry of Solidstate, V. 18, N. 4 (2017). p. 460.

### 3. Investigation of Viscous-and-Thermal Properties of Lubricants

#### Introduction

It is known, that viscous-and-thermal characteristic of oils, which are used in high-pressure compressors, is one of the important operating properties of lubricant [1-6]. This determines by such basic reasons:

- For oils of one chemical group antiwear and antiseizure characteristics increase when viscosity increases. And also viscosity increases when pressure increases. For naphtene oils when pressure increases from 0,1 to 100 MPa, viscosity increases by 10-20 times.

- When temperature increases viscosity decreases, pressure influence on viscosity becomes less noticeable.

- Thus, value of viscosity change when pressure changes depends on composition, structure of molecule and temperature.

#### I. Experimental

Testing of viscosity-and-thermal characteristic were carried out on the viscosimeter ВПЖ-4 using standard methods.

Viscous-and-thermal properties of machines, naphtene, polybutene, polyglycol and others oils for ethylene high-pressure compressors were evaluated by:

- indexes of dynamic  $\eta_t$  and kinematic  $\nu_t$  viscosities in the diapason of the temperature 20-100° C with the viscosimeter ВПЖ-4 (Tabl. 1);

- thermal coefficients – correlations of viscosities at  $t_1$  and  $t_2$ :

$$C_t = \frac{\nu_{t_1}}{\nu_{t_2}} \quad (1)$$

where  $\nu_{t_1}$ - kinematic viscosity at 45°С ( $C_1$ ) or at 50°С ( $C_2$ );

$\nu_{t_2}$  - kinematic viscosity at 90°С ( $C_1$ ) or at 100°С ( $C_2$ );

$\nu_{t_2}$  \*for polybutenes  $C_1 = \nu_{45^\circ} / \nu_{100^\circ}$ );

- thermal coefficient of viscosity

$$TCV_1 = \frac{\nu_{t_1} - \nu_{t_2}}{\nu_{t_2}} \quad \text{or} \quad TCV_2 = \frac{(\nu_{t_1} - \nu_{t_2})k}{\nu_{t_3}} \quad (2)$$

for instance: for oils with low viscosity and medium viscosity

$$TCV_2 = \frac{\nu_{20^\circ} - \nu_{100^\circ}}{\nu_{50^\circ}} \quad (3)$$

for oils with high viscosity

$$TCV_2 = \frac{\nu_{20^\circ} - \nu_{100^\circ}}{\nu_{50^\circ}} \cdot 1,25; \quad (4)$$

in this work was used coefficient

$$TCV_2 = \frac{\nu_{30^\circ} - \nu_{90^\circ}}{\nu_{60^\circ}} \quad \text{and } C=1; \quad (5)$$

- interval coefficient of viscosity

$$\Delta T = \frac{\nu_{t_2} - \nu_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (6)$$

in this work was used coefficient

$$\Delta T = \frac{\nu_{30^\circ} - \nu_{90^\circ}}{t_{90^\circ} - t_{30^\circ}}; \quad (7)$$

parameters  $a$  and  $\beta$  of curve  $lg \nu = a + \beta lg t$ , where  $\beta$  – tangent of obtuse angle of incline of straight

- line  $lg \nu = \varphi (lg t)$ , to the axis of abscissas; in the work were used more convenient dependences of viscosity on inverse

- parameters  $a$  and  $\beta$  of curve  $lg \nu = a + \beta lg t$ , where  $\beta$  – tangent of obtuse angle of incline of straight line  $lg \nu = \varphi (lg t)$ , to the axis of abscissas; in the work were used more convenient dependences of viscosity on inverse temperature for finding the acute angle:

$$lg \nu_i = a_i + b_i lg \frac{1}{t}, \quad (8)$$

$$\text{where } b_i = \frac{lg \frac{\nu_{t_1}}{\nu_{t_2}}}{lg \frac{t_1}{t_2}}, \quad i = 1, 2, 3; \quad (9)$$

As criterions of assessment of viscous-and-thermal properties were chosen:

1.  $b_1$  for  $t_1 = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 90^\circ\text{C}$  ;
2.  $b_2$  for  $t_1 = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 60^\circ\text{C}$  ;
3.  $b_3$  for  $t_1 = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 90^\circ\text{C}$  ;

4. mean arithmetical

$$\bar{b} = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}, \quad (10)$$

5. mean quadratic

$$\bar{b}_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b_i^2} \quad (11)$$

6. mean quadratic deviation from the mean

$$\text{arithmetical } S_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2} \quad (12)$$

Oils with less value of indexes  $C_1$ ,  $TCV$  and  $\Delta T$  have good viscous-and-thermal properties.

Declivity of viscous-and-thermal characteristic of oil was found by the tangent of acute angle of incline

of straight line  $\lg \eta = f \left( \lg \frac{1}{t} \right)$  to the axis of abscissas: less value of coefficient  $b$ , less changes viscosity from temperature. This parameter was used as substitution to less definable index of viscosity.

Results of calculations of coefficients  $C_1$ ,  $TCV_2$ ,  $\Delta T$

**Table 1**

**Comparable viscous-and-thermal characteristics of oils and lubricating compositions**

Oil, additive	Kinematic viscosity at t°C, cs								
	20	30	40	45	50	60	90	100	
Risella-33		126	68,5	49	42,4	27,7	10,4	8,8	
Risella-17		18,9	13,9	12,3	10,5	7,8	4,1	4,02	
Vitorex 334		132	78,9	49,7	42,9	26,3	11,3	9,13	
Esso-CHristo		121	68,9	53,8	47,9	28,2	10,6	10,3	
5350		131	69,2	42,5	39,3	29,0	11,9	8,7	
Vaseline oil		78	50,4	44,6	34,9	23,8	9,9	7,74	
NKM-40		80,2	56,6	47,8	39,3	26,8	10,6	9,79	
NKM-70		148,4	83,2	65,07	52,72	36,26	15,9	12,82	
Polybutene for succinimide additives		16321	7422	5830	3683	1961	374	288	
Polybutene Tredkat-99		1799	1475	1074	759	464	146	53,7	
Lowmolecular polybutene		61404	13842	12851	7277	1968	172	93,6	
Risella-33+ Polybutene for succinimide additives	30		630	300	220	182	108	36,5	30,2
	50		826	405	275	233	139	42,9	34,8
KPL 201		420	258,2	115	89	68	42,8	15,4	11,8
Witco CL 1000		824	378	194	143	104	61,86	23	20,6
Witco CL 1200		880	430	225	184	120	71	26	23
Witco CL 1500		1190	612	300,4	215	158	90	29,5	25
Orites 210 DS		650	462	280	237	186	135	59	46,8
Polyol LG 56			362	224	175	143	98	41,8	36,9
Orites (regen.)			443		226	177,2	130	60,3	49,7
Syntheso D201		800	461	300	245	200	140	62	52
Syntheso D201N		865	615	310	262,4	210	144,2	62,2	50
Syntheso D202		890	634,9	307	264,7	208	138,9	57,9	46
Breox CL 1300			409,9	250	205,4	171	125,8	63,2	52,8
Breox 1400			485	272	221,7	181	127,6	58,2	47,4
KSM			443		232	176,4	138	61	50,86
Laprol 202			44,1	25,8	19,8	16,5	10,7	4,3	3,9
Laprol 602			63,6	43,7	35,3	27,7	19,6	8,4	7,77
Laprol 2002			298	198	163	135	93,1	40,5	38,9
Laprol 503			209	110	76,6	59,6	36,6	12,3	10
Laprol 3003			295	176	143	119	86,2	41,8	35,1
Laprol 2502			417	269	230	182	137	60	53,96
Laprol 3503-2-70			574,6	338	275	228	162	76,7	64,47
Laprol 3503-2-B5			374	230,5	190	159	115	58,9	49,29
PVBE+Risella, %									
100 -			12227	5799	4239	3021	1970	720	
50 50			970	483	360,5	304	197	68,7	
- 100			126	68,5	49	42,4	27	10,4	8,8

thermal properties of one level viscosity oils, for

and  $b_1, b_2, b_3, \bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$  for naphtene, polyglycol and polybutene oils and glycerin are adduced in Tabl.2. Coefficients  $C_1, TCV_2, \Delta T$  are conditional and are used for estimation and comparison of viscous-and-

coefficients  $b_1, b_2, b_3, \bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$  this estimations can be used for more wide diapason of viscosity.

Results of calculations of coefficients  $C_1, TCV_2,$

$\Delta T$  and  $b_1, b_2, b_3, \bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$  for naphthene, polyglycol and polybutene oils and glycerin are adduced in Tabl.2. Coefficients  $C_1, TCV_2, \Delta T$  are conditional and are used for estimation and comparison of viscous-and-thermal properties of one level viscosity oils, for

coefficients  $b_1, b_2, b_3, \bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$  this estimations can be used for more wide diapason of viscosity.

## II. Result and discussion

**1. Analysis of results, which are adduced in Tabl. 1 and Tabl. 2 shows,** that for naphthene oils Vitorex-334, Esso-Christo, 5350, Risella-33, NKM-40 with similar viscosity kinematic viscosity equals at 90°C 10,4-11,3 cs and at 45°C 47,8-53,8 cs coefficient  $C_1$  varies from 4,4 to 5,08;  $TCV_2$  – from 2,6 to 4,57;  $\Delta T$  – from 1,16 to 2,0 cs/°C;  $b_1$  – from 1,838 to 2,245;  $b_2$  – from 1,581 to 2,322;  $b_3$  – from

1,997 to 2,903;  $\bar{b}$  – from 1,899 to 2,243;  $\bar{b}_q$  from 1,921 to 2,247;  $S_{n-1}$  from 0,1219 to 0,5270.

**Decreasing of viscosity of oil Risella** (comp. Risella-33 and Risella-17) from 10,4 to 4,2 cs (at ~60%) at 90°C and from 49,1 to 12,3 cs (at ~75%) at 45°C leads to decreasing of coefficients:  $C_1$  from 4,72 to 2,93 (at~62%);  $TCV_2$  – from 3,32 to 1,89 (at~43%);  $\Delta T$  – from 1,86 to 0,25 cs/°C (at~87%);  $b_1$  – from 2,245 to 1,379 (at~35%);  $b_2$  – from 1,861 to 1,274

(at~32%);  $b_3$  – from 2,903 to 1,555 (at~46%);  $\bar{b}$  -

from 2,336 to 1,403 (at~40%);  $\bar{b}_q$ - from 2,376 to 1,407 (at~41%);  $S_{n-1}$  from 0,5270 to 0,1420 (at~70%).

**Decreasing of viscosity of oil NKM** (comp. NKM-70 and NKM-40) at ~33% at 90°C and at ~43% at 45°C leads to decreasing of coefficients:  $C_1$  at ~15%;  $TCV_2$  at ~31%;  $\Delta T$  at ~62%;  $b_1$  at~20%;  $b_2$  at

~22%;  $b_3$  at ~18%;  $\bar{b}$ - from 2,369 to 1,899 (at~20%);

$\bar{b}_q$ - from 2,3899 to 1,9210 (at~20%);  $S_{n-1}$  from 0,3848 to 0,3520 (at~8,5%).

For the statistic copolymer of propylene and ethylene oxides of oils KSM, Orites-210 DS and Laprol-2502-2-70 with similar viscosity these coefficients change little.

For polybutene and mineral oils coefficients  $C_1, TCV_2, \Delta T$  vary in wide bounds, coefficients  $b_1, b_2, b_3$  are comparable with naphthene and polyglycol oils.

Thus we can introduce mean sum of each coefficient for generalized assessment of viscous-and-thermal characteristic of oils (Tabl. 2).

By this estimation we have a row of oils by viscous-and-thermal properties

→  
a) by  $C_1$  polybutene > glycerin > mineral > naphthene > polyglycol;

b) by  $TCV_2$  glycerin > polybutene > naphthene > mineral > polyglycol;

→  
c) by  $\Delta T$  polybutene > polyglycol > glycerin > mineral > naphthene;

→  
d) by  $b_1$  glycerin > polybutene > mineral > naphthene > polyglycol;

→  
e) by  $b_2$  glycerin > polybutene > naphthene > mineral > polyglycol;

→  
f) by  $b_3$  glycerin > polybutene > mineral > naphthene > polyglycol;

g) by average of sum of  $C_1, TCV_2, \Delta T$

→  
polybutene > glycerin > mineral > polyglycol > naphthene.

Assessment of viscous-and-thermal properties of oils by mean sum of coefficients  $b_1, b_2, b_3$  (that is by

$\bar{b}$  and  $\bar{b}_q$ ), which takes account of declivity of dependence  $\nu = f(T)$  at different temperature sections (parts) gives another row of oils by viscous-and-thermal properties (in order of high estimation):

→  
a) by  $\bar{b}$  glycerin > polybutene > mineral > naphthene > polyglycol;

→  
b) by  $\bar{b}_q$  glycerin > polybutene > mineral > naphthene > polyglycol;

→  
c) by  $S_{n-1}$  polybutene > mineral > polyglycol > naphthene > glycerin;

→  
d) by mean sum of coefficients  $\bar{b}, \bar{b}_q, S_{n-1}$

→  
glycerin > polybutene > mineral > naphthene > polyglycol.

Dependences of viscosity from temperature and pressure which are represented in Fig. 1- Fig. 3 [4; 7], confirm preferences of polyglycol oils. In Fig. 1 dependence

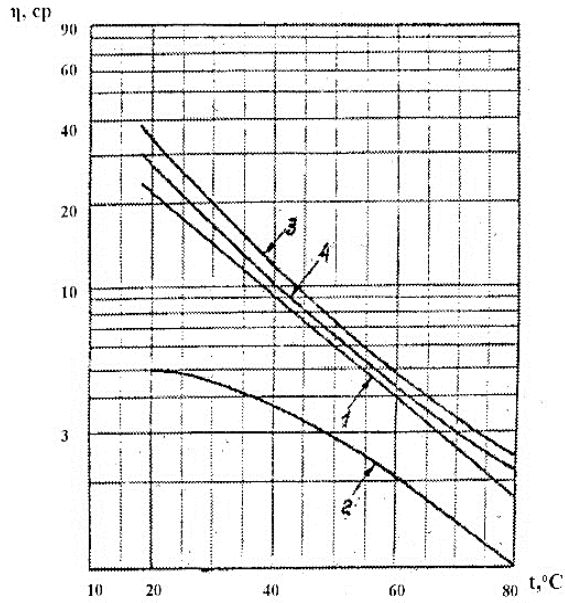
of dynamic viscosity  $\eta$  (cp) for initial naphtene (1) and glycol (3) oils and these oils in saturation state (2) i 4 accordingly) from temperature is represente.

**Table 2**

**Viscous-and-thermal characteristics of naphtene and polyglycol oils [7] and polibutene [8] for lubrication of ethylene high-pressure compressors**

Oils	Viscous-and-thermal coefficients					
	$C_1$	$TCV_2$	$\Delta T$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
<b>Naphtene:</b>						
Risella-33	4,72	3,32	1,86	2,245	1,861	2,903
Risella-17	2,93	1,89	0,25	1,279	1,274	1,555
NKM-70	5,23	3,74	3,07	2,303	2,022	1,783
NKM-40	4,47	2,60	1,16	1,838	1,581	2,278
Esso-Christo	5,08	3,19	1,83	2,215	2,099	2,414
Vitorex-334	4,40	4,57	2,00	2,233	2,322	2,081
5350	4,41	4,11	1,99	2,187	2,176	1,997
<b>Polybutene:</b>						
Polybutene for succinimide additives (M=860)	20,27*	8,18	265,8	3,443	3,065	4,070
Polybutene Tredkat-99(M=460)	20,0*	3,56	27,55	2,283	1,956	2,844
Risella-33+50% of polybutene (M=860)	7,02	5,64	13,05	2,693	2,572	2,900
Risella-33+30% of polybutene (M=860)	4,87	5,05	1,99	2,214	2,468	1,781
<b>Polyglycol:</b>						
KSM	3,80	2,77	6,37	1,804	1,681	2,014
Orites-210 DS	4,02	2,60	3,72	1,873	1,574	2,384
Laprol-2502-2-70	3,83	2,61	5,95	1,765	1,610	2,030
Glycerin	8,27	6,61	6,25	2,931	2,783	3,190
<b>Mineral:</b>						
Compresorna 12(M)	5,67	3,68	3,55	2,255	2,004	2,702
Vaseline	4,47	2,86	1,13	1,872	1,715	2,140
Indusrtrial-20	3,53	2,57	0,83	1,686	1,607	1,821
Aviacijna MS-20	6,44	3,75	14,9	2,448	2,009	3,197
Oils	Viscous-and-thermal coefficients					
	$E$	$\bar{b}_q$	$S_{n-1}$			
<b>Naphtene:</b>						
Risella-33	2.336	2,376	0,5270			
Risella-17	1.403	1,407	0,1420			
NKM-70	2.369	2,3899	0,3848			
NKM-40	1,899	1,921	0,352			
Esso-Christo	2,243	2,247	0,1593			
Vitorex-334	2.212	2,214	0,1219			
5350	2,12	2,122	0,1067			
<b>Polybutene:</b>						
Polybutene for succinimide additives (M=860)	3,526	3,549	0,5076			
Polybutene Tredkat-99(M=460)	2,361	2,389	0,5447			
Risella-33+50% of polybutene (M=860)	2,722	2,725	0,1659			
Risella-33+30% of polybutene (M=860)	2,154	2,1729	0,3474			
<b>Polyglycol:</b>						
KSM	1,833	1,838	0,1684			
Orites-210 DS	1,944	1,972	0,4096			
Laprol-2502-2-70	1,802	1,809	0,2124			
Glycerin	2,968	2,973	0,2060			
<b>Mineral:</b>						
Compresorna 12(M)	2,320	2,338	0,3536			
Vaseline	1,909	1,917	0,2149			
Indusrtrial-20	1,705	1,707	0,1082			
Aviacijna MS-20	2,551	2,598	0,6007			



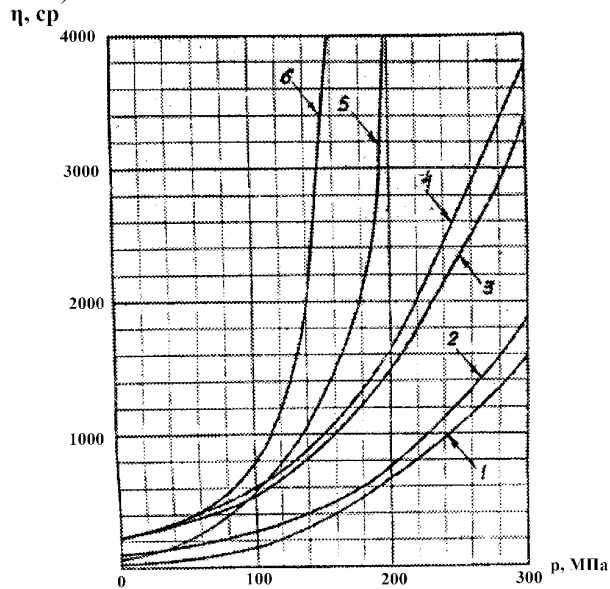


**Fig. 1.** Dependence of dynamic viscosity of initial oil (1,3) and of oil in saturation state by ethylene (2,4) on the temperature:

1,2-naphtene oil SAE-40 (Risella-33);

3,4-polyglycol oil Orites 125 DS (Orites 88 DS) [4; 7]

In fig. 2 and fig.3 relation of dynamic viscosity from pressure of naphtene oil Codex H23, polyglycol Orites 88DS (modern Orites 125 DS), Ucon 75H 1400, Orites 210 DS (modern Orites 270DS) and polybutene Orites L66 (modern Orites 125 MS) and Orites L100 (modern Orites 270 MS) oils ( $t = 50^\circ\text{C}$  and  $80^\circ\text{C}$ ) are shown.

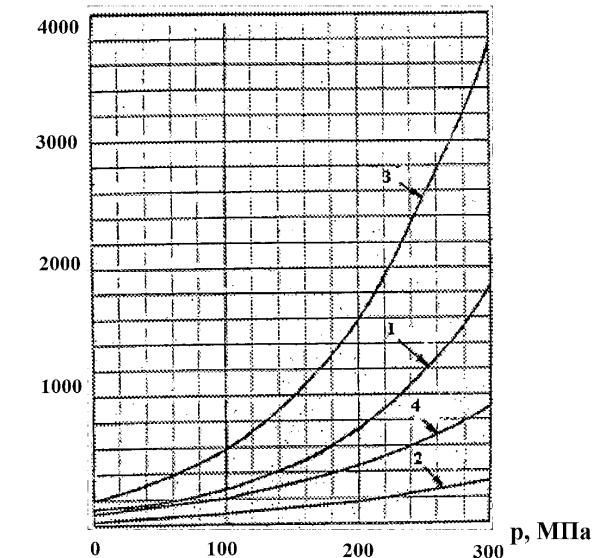


**Fig. 2.** Relation of viscosity of oils from pressure (at  $t = 50^\circ\text{C}$ ):

1 – naphtene oil Codex H23; 2 – polyglycol oil Orites 125 DS (Orites 88DS); 3 – polyglycol oil Ucon 75H 1400; 4 – polyglycol oil Orites 270 DS (Orites 210 DS); 5 – polybutene oil Orites 125MS (Orites L 66); 6 – polybutene Orites 270 MS (Orites L 100) [4; 7]

Polybutenes have enough high temperatures of flashing ( $t_{fl}$ ) [8], which increase when molecular mass increases (M):

M	660	700	780	940	1410	1520
$t_{fl}, ^\circ\text{C}$	280	325	360	>500	>500	>500

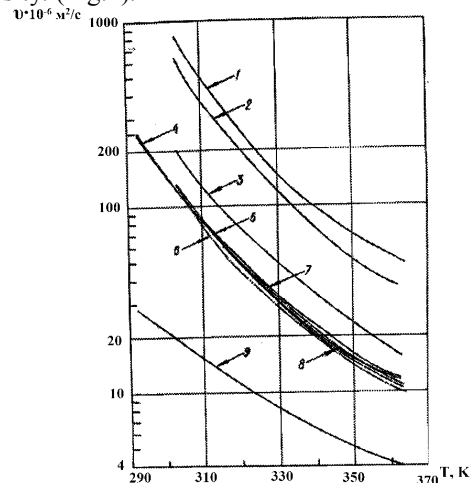


**Fig. 3.** Relation of dynamic viscosity of polyglycol oil with pressure at  $50^\circ\text{C}$  (1,3) and  $80^\circ\text{C}$  (2,4):

1,2 – Orites 125 DS (Orites 88 DS); 3, 4 – Orites 270 DS (Orites 210 DS) [4; 7]

In Fig. 3 dependences of dynamic viscosity on pressure for polyglycol oils Orites 125 DS (Orites 88 DS) and Orites 270 DS (Orites 210 DS) at  $t = 50$  i  $80^\circ\text{C}$  are represented.

Comparing of naphtene oils by viscosity shows that oils with low viscosity have more acute viscous-and-thermal characteristic than oils with high viscosity. (Fig.4).

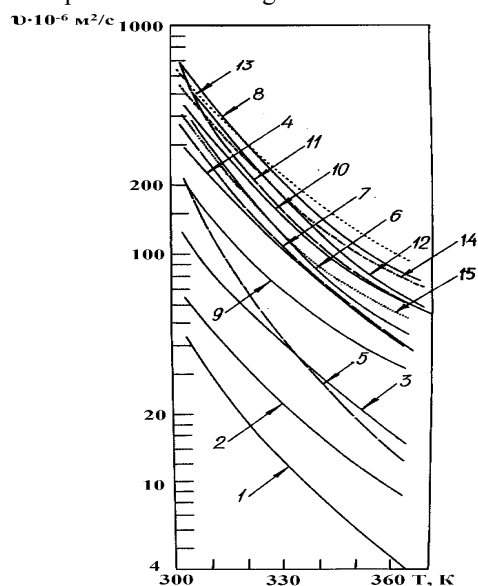


**Fig.4.** Viscous-and-thermal characteristic of naphtene oil:

1 – Risella -33 + 50% of polybutene “Tredkat-99”; 2 – Risella 33 +30% of polybutene for succinimide additives; 3 – NKM-70; 4 – Risella 33; 5 – X (Japan); 6 – Vitorex-334; 7 – NKM-40; 8 – 5350; 9 – Risella-17.

Viscous-and-thermal characteristic of

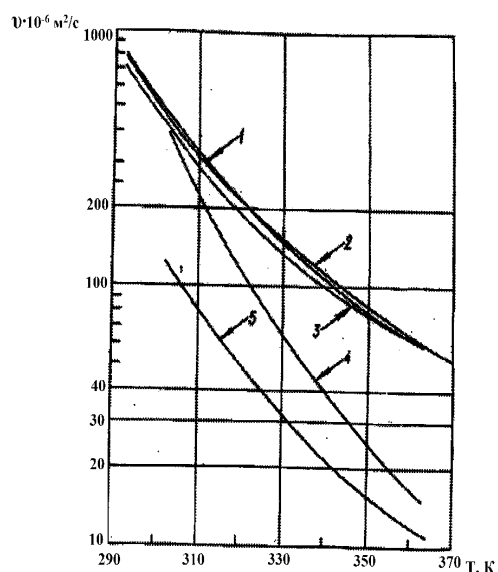
polyglycols: Laprol-202; Laprol-602; Laprol-1002; Laprol-2002; Laprol-503; Laprol-3003; Polyol LG-56; Laprol-5003; Laprol-1503; Laprol-2502; Syntheso-D 201; Orites-270 DS (regenerative); Syntheso-D 201 N; Laprol-3503-2-70; Laprol-3503-2-65 are represented in the Fig. 5.



**Fig. 5.** Viscous-and-thermal characteristic of polyglycols:  
 1 – Laprol-202; 2 – Laprol-602; 3 – Laprol-1002;  
 4 – Laprol-2002; 5 – Laprol-503; 6 – Laprol-3003;  
 7 – Polyol LG-56; 8 –Laprol-5003; 9 – Laprol-1503;  
 10 – Laprol-2502; 11 – Syntheso-D 201; 12 – Orites-270 DS (regenerative);  
 13 – Syntheso-D 201 N; 14 – Laprol-3503-2-70;  
 15 – Laprol-3503-2-B5.

This information is adduced in Tabl. 1 and coefficients of viscous-and- thermal characteristic are calculated.

Viscous-and-thermal characteristic of statistic copolymer of propylene and ethylene oxides of oils KSM, Orites-210 DS and Laprol-2502-2-70 with similar viscosity is represented in Fig.6.



**Fig. 6.** Viscous-and-thermal characteristic of synthetic oils:

1 – Orites -210 DS; 2 – KSM; 3 – Laprol 2502-2-70; 4 – Glycerin; 5 – Esso-Christo

### Conclusions

1. Studying of viscous-and-thermal properties of naphtene and polyglycol oils and choosing characteristics that the most complete characterize these properties.

2. For the first time, an estimation of the viscous-and-thermal properties of lubricating oils and compositions on their basis was made for the lubrication of surfaces of solids of dynamic contact of friction units designed for high and high-pressure ethylene compressors, according to a complex criterion:

- the ratio of viscosity of oils for two temperatures;
- relative temperature coefficient of viscosity;
- interval temperature coefficient of viscosity;
- three coefficients of an adequate equation of approximation of the logarithm of viscosity dependence on the logarithm of temperature for three temperature intervals: on 30° to 90°C, on 30° to 60°C, on 60° to 90°C.

3. The comprehensive assessment of the viscosity and temperature properties of these lubricating oils and compositions of lubricating oils behind the root-mean-square and arithmetic mean of these coefficients and the root-mean-square deviations from the arithmetic mean of these coefficients was represented. which made it possible to compile 11 rows of the efficiency of the lubricating oils.

### REFERENCES

1. H.A. Sirenko, R.V. Hrinevych, I.I. Novikov, Thes. of the Rep. of the all-union Scient. and Techn. Confer. "Tribonics and antifricition material science" (NPY, Novochekassk, 1980), p. 156. (in Russian).
2. H.A. Sirenko, I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, A.M. Zavoyko and etc., Grease for high-pressure ethylene compressors: A.S., 1063105 USSR, MKI S 10 M1/28 / - No 3263977; Declaring. 23.03.81, (47), (1983). (in Russian).
3. A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A. Mirenko and etc, Chemical and petroleum engineering, (1), 19 (1984) (in Russian).
4. A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A. Mirenko, A.H. Platonov, On the selection of oils for the production of high-density polyethylene (NiiTechim, Moskva, 1987) (in Russian).

5. H.O. Sirenko, Science Zb. "Bulletin of the All-Ukrainian scient. and prof. Assoc. of M. Mikhnovsky, (9),1 (1998) (in Ukrainian).
6. H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, F.V. Zavoiko. Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors. 1.Statement of a question lubricants // Problem of Tribology, (4), 149 (2003).
7. Advertising information of ELF Aquitaine (France) at the exhibition "Neftegazekspo-79", (TSINTIKHIMNEFTEMASH, Moskov, 1979), (18/12), p.3 (in Russian).
8. Polybutene – Polyvis // Bulletin «Cosden Petroleum Corporation». – Translation No. P-121, (VNIINEFTEKHIM, Lviv, 1964), p.3 (in Russian).

#### 4. Investigation of antifriction properties of naphthene and polyglycol oils during little and high loading of solid lubricant pair

##### Introduction

Analysis of literature shows that 3 types of lubricants: naphthene, polybutene and polyglycol oils are used for lubrication of ethylene compressors.

Naphthene oil which ingresses into polyethylene do not lower quality indexes of polyethylene but have shortcomings:

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

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

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

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

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

Practical significance of turned out results consists of exposed appropriateness, which let substantially choose oil for lubrication of ethylene high-pressure compressors and define ways for

subsequent investigations. New criterions of assessment of viscous-and-thermal and antiwear properties which are brought in let use them for assessments of others lubrication materials.

##### I. Experimental

Wearing of bronze (firm «Kranz»), Beryllium bronze Бр БНТ-2,5-1-68, Tina- Stannum bronze Бр ОС 12,2, Tina-phosphorous bronze Бр 00-10-land composition material on the base of aromatic polyamide phenilon C-2+20% of graphite fiber from hydrocellulose, (viscose) graphelon-20 was investigated on three-pin-disk friction machine. Specimens pins were made in shape of three fingers with diameter 6 mm and height 15 mm (last sphere 6,35 mm). Counterfaces were made by method of pressing and annealing of metal-ceramic bronze (wolfram group BK-6 and BK-11) as inserts with  $d_e=45,0$  mm,  $d_i=25,0$  mm and thickness 15 mm (HB 8200-8400 MPa;  $Ra_o=0,04-0,06$  mkm). Normal loading on one specimen  $N_i=67$  N, velocity of sliding 1,3 m/s, time of investigation 4 hours (friction track 16,14 km), temperature  $318\pm 2^\circ\text{C}$ . Lubricant – polyglycols Laprol 2502-2-70, Laprol 2002 and naphthene oil Risella-33.

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

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

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

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

$S$  – wear track [m].

Results of investigation are represented in Tabl. 1. The result of wear intensity  $J = (0,21-2,4) \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{H} \cdot \text{m})$  are calculated by diameter wear spots  $d_3 = 0,754-1,461$  mm, according to which it is possible to estimate approximately the limits of lubricating film specific loads.

As we can see from the Tabl. 1, during little loadings ( $N_i=67\text{N}$ ) and relatively high sliding velocity ( $v = 1,3\text{m/s}$ ) for pair «bronze – BK-11» and «bronze – VK-6» preferences of polyglycol (statistic polymer of propylene and ethylene oxides Laprol-2502-2-70 and linear polypropyleneglycol Laprol 2002) oils to naphthene oil Risella-33 are not seen and on the contrary, for pair «graphelon-20-BK-1 1» and «graphelon-20-BK-6» polyglycols are more effective than naphthene oil.

Except specimens of bronze (firm «Kranz») and Бр ОФ 10-1, for which intensiveness of wearing in

friction on BK-11 during lubrication with polyglycols 1,09-1,55 time larger than on BK-6, for the rest of specimens from bronze (Бр ОС 12-2 and Бр БНТ 2,5-1-68) wearing on BK-6 1,02-1,48 time bigger than on BK-11.

In general: wearing of specimens from bronze during lubrication with polyglycol oils 1,31-5,86 time in friction on BK-11 and 1,11-4,84 time in friction on BK-6 bigger than with naphtene oil.

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

**4.2. Four-ball friction machine**

Comparable characteristic of loading capacity and antiwear properties of lubricants on four-ball friction

**Table 1**

**Antifriction properties of naphtene an polyglycol oils during investigation of pair specimens (bronze, graphelon-20) – counterface (metalc ceramic material) during low loading**

Lubricant	Specimen	Wear intensiveness of specimen J, (x 10 <sup>-8</sup> ) mm <sup>3</sup> /(N·m) counterface	
		BK-11	BK-6
		Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Bronze (firm «Kranz») -/- -/-
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Bronze Бр ОО 10-1 -/- -/-	0,33 0,83 0,76	0,53 0,76 0,70
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Bronze Бр ОС 12-2 -/- -/-	0,32 0,47 0,42	0,53 0,68 0,62
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	bronze Бр БНТ 2,5-1-68 -/- -/-	0,21 1,05 1,23	0,32 1,55 1,26
Risella-33 Laprol 2502-2-70 Laprol 2002	Graphelon-20 -/- -/-	1,50 1,24 0,95	1,56 1,17 0,77

machine in high-load contact conditions lets choose the most effective one.

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

1) relative sliding velocity<sup>^</sup>

$$v = \frac{d_b \omega \sin \alpha}{2} = 0,576 \pi d_b n, \tag{2}$$

where d<sub>b</sub> – ball’s diameter (d<sub>b</sub>=12.7mm);  
ω – angular rotation velocity of upper ball;  
α – angle in the base of pyramid from the balls (between tetrahedron height and edge -rib of tetrahedron), which (when diameter of balls d<sub>b</sub>=12,7 mm) equals 35°20’;

n – rotation velocity of upper ball; n=1470 rot./min., (f=24,5 s<sup>-1</sup>) during wear testing; n=1140 rot./min. (f=19 c<sup>-1</sup>) during testing of loading capacity; linear velocity 0,09 i 0,07 m/c accordingly;

f – rotation frequency.

2) loading on one ball in theoretical point of contact:

$$N_i = \frac{N}{3 \cos \alpha} = \frac{N}{3 \cdot 0,8158} = 0,4086 N \approx 0,41 N, \tag{3}$$

where N – axial loading on three balls.

3) friction coefficient:

$$f = \frac{F_{fr}}{N_i} = \frac{f_{fr} l}{3 a N_i} = \frac{f_{fr} l}{3 a \frac{N}{\cos \alpha}} = \frac{f_{fr} l}{\frac{d_b \sin \alpha}{2 \cos \alpha} N} = \frac{2 l f_{fr}}{d_b N t g \alpha}, \tag{4}$$

where F<sub>fr</sub> – friction force;  
l – distance from the rotation axis to the contact point of lever with tensiometer (l=83 mm);  
f<sub>fr</sub> – force, that bends tensilebeam;

$$f = \frac{2 \cdot 83 \cdot f_{fr}}{12,7 \cdot 0,7089 N} = 18,4382 \frac{f_{fr}}{N}; \tag{5}$$

4) static initial specific loading P<sub>N</sub>, which stands lubrication layer at the end of friction:

$$P_L = \frac{N_i}{\pi d_H^2} = \frac{4 \cdot 0,41 N}{\pi d_H^2} = \frac{0,5223 N}{d_H^2}, \tag{6}$$

where d<sub>H</sub> – diameter of elastic deformation area by Hertz, which is calculated by Hertz’s formula:

$$\frac{d_H}{2} = 0,8723 \sqrt{\frac{0,41Nd_s/2}{E}}$$

$$d_H = 1,7443 \sqrt{\frac{0,205d_s N}{E}} = 1,7443 \sqrt{\frac{0,205 \cdot 12,7N}{210000}} = 0,040364 \sqrt{N} \text{ [mm]}, \quad (7)$$

where E – modulus of ball’s elasticity (for steel IIIХ-15 E=2,1·10<sup>5</sup> N/mm<sup>2</sup>);

N – normal loading on 3 balls [N];

5) specific loading, which is at the end of friction:

$$P_E = \frac{N_i}{\frac{\pi d_w^2}{4}} = \frac{4 \cdot 0,41N}{3,14d_w^2} = \frac{0,5223N}{d_w^2}, \quad (8)$$

where d<sub>w</sub> – wear spot diameter.

6) overall of specific loading, which stands lubrication layer at the beginning of sliding:

$$\Delta p = P_1 - P_E = 0,5223N \left( \frac{1}{d_H^2} - \frac{1}{d_w^2} \right), \quad (9)$$

7) load capacity coefficient of oil:

$$k_1 = \frac{P_H}{P_E} = \frac{d_s^2}{d_H^2}; \quad k_2 = \sqrt{\left( \frac{d_w - d_H}{d_H} \right)^2} \quad (10)$$

8) hydrodynamic effects, which characterize conditions of boundary friction were calculated by formulas:

- at the beginning of testing

$$S_{hH} = S_{h(N)} = \frac{\eta v d_H^2}{N_i} = \frac{\nu \rho v d_N^3}{N_i} \text{ [m}^2\text{]}, \quad (11)$$

- at the end of testing

$$S_{hw} = S_{h(k)} = \frac{\eta v d_w^2}{N_i} = \frac{\nu \rho v d_w^3}{N_i} \text{ [m}^2\text{]}, \quad (12)$$

where ρ – density of oil [kg/m<sup>3</sup>]

η – dynamic viscosity of oil [N·s/m<sup>2</sup>];

ν – kinematic viscosity of oil [m<sup>2</sup>/s]

v – sliding velocity [m/c];

d<sub>H</sub>, d<sub>w</sub> – diameter by Hertz and diameter of wear spot;

N<sub>i</sub> – normal loading on one ball Ha [N],

9) generalized wear index (by testing results on seizure loading or long-duration wearing:

$$J_1 = \frac{\sum_{i=1}^n d_{wi}}{n} \text{ [mm]}; \quad (13)$$

$$J_2 = \frac{\sum (d_{wi} - d_{Hi})}{n} \text{ [mm]}; \quad (14)$$

$$J_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_{wi} - d_{Hi})^2}{n}} \text{ [mm]}; \quad (15)$$

$$J_4 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{d_{wi} - d_{Hi}}{d_{Hi}} \right)^2} \text{ [dimensionless]}, \quad (16)$$

where d<sub>wi</sub>, d<sub>Hi</sub> were chosen from N=200 N to N≈N<sub>cr</sub>. (seizure) by 100 N + d<sub>w</sub> at N<sub>cr</sub> (seizure).

Dimension generalized wear index is known as well [33]:

$$GWI = I_W = \frac{SS_1 + SS_2}{n} \text{ [N]}, \quad (17)$$

$$SS_1 = \sum_{j=1}^{n_1} N_j d_{Hj} / d_{sj} \quad SS_2 = \sum_{v=1}^{n_2} N_v d_{rv} / d_{sv}$$

(up to N<3100 N), (N≥3100N); n=20

Artificial approach of this index structure is present.

10) during analysis of antiwear properties of oils conditional antiwear index was used [3]:

$$I_1 = \frac{N_{cr}}{d_w} \left[ \frac{N}{mm} \right], \quad (18)$$

where N<sub>cr</sub> – critical seizure loading [N];

d<sub>w</sub> – average diameter of wear during long-duration testing;

then we can calculate generalized index of antiwear properties of oils:

$$I_2 = \frac{N_{cr}}{d_w} \cdot K_w \left[ \frac{N}{mm} \right], \quad (19)$$

(higher value of I<sub>2</sub>, higher assessment of antiwear

$$K_w = \frac{N_{cr}}{N_w}$$

properties of oils), where (dimensionless) – index of wear loading;

N<sub>w</sub> – loading, in which testing of long-duration wearing was done.

Conditional character of this index is seen.

Statistic information of three series of wear testing for these lubricants was accumulated for the assessment of the experiment error: naphtene oils Risella-33 (3 series), Risella-17, NKM-40, NKM-70, 5350, Vitorex-334, Esso-Christo; polyglycol oils Orites-370 DS (3 series), Laprol-2002, Syntheso- D 201 and compositions of oils Risella+5% of Orites-270 DS, EBPE, Laprol-2502-2-70+20% of EBPE, Laprol 2502-2-70 +20% of EBF, Laprol 2002+20% of EBF, Laprol -2002+20% of EBPE (Tabl. 2). In first



and third series number of recurring tests was 5, and in second series-3. 20 lubricants were tested (individual and compositions). For each series average diameter of wear spot, dispersions, mean-square deviations, coefficients of variation and Cochran's criterion were calculated. For three series coefficient of variation varied from 2,58 to 12,46. Table values of Cochran's and Student's criterions were taken by [32].

For the first series of tests calculated Cochran's criterion was  $G_c=0,3880$ , which is less than from the table  $G_T\{N=5; n=5; a=0,01\}=0,5875$  and  $G_T\{N=5; n=5; a=0,05\}=0,5065$  for significance level  $\alpha=0,01$  and  $\alpha=0,05$  accordingly. This confirms the zero hypothesis about row homogeneity (5) of dispersions. Error of experiment for the first series:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=5} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,0027962}{5}} = 0,02365 \text{ mm.}$$

Proxy interval for average value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T\{\alpha=0,05; f=(N \cdot n)-1\} \cdot S_{er}}{\sqrt{N \cdot n}} = \pm \frac{2,06 \cdot 0,02365}{\sqrt{25}} = \pm 0,0097 \text{ mm.}$$

For the second series:

$G_{calc}=0,3773$ , which is less than from the table  $G_T\{N=6; n=3; \alpha=0,01\}=0,6321$  and  $G_T\{N=6; n=3; \alpha=0,05\}=0,5391$ . This confirms homogeneity of dispersions row (6). Error of experiment for the second series:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=6} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,00706815}{6}} = 0,03432 \text{ mm.}$$

Proxy interval for average value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T\{\alpha=0,05; f=(Nn)-1=14\} \cdot S_{er}}{\sqrt{N \cdot n}} = \pm \frac{2,11 \cdot 0,03432}{\sqrt{18}} = \pm 0,0171 \text{ mm.}$$

For the third series:

$G_{calc}=0,2356$ , which is less than from the table  $G_T\{N=9; n=5; \alpha=0,01\}=0,3934$  and  $G_T\{N=9; n=5; \alpha=0,05\}=0,3344$ . This confirms homogeneity of dispersions row (9). Error of experiment for the third series:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=10} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,033207}{9}} = 0,0608 \text{ mm.}$$

Proxy interval for average value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T\{\alpha=0,05; f=(Nn)-1=44\} \cdot S_{er}}{\sqrt{N \cdot n}} = \pm \frac{2,01 \cdot 0,0608}{\sqrt{44}} = \pm 0,0182 \text{ mm.}$$

Joining up of first and third series of tests has lead to such statistic assessments:

$G_{calc}=0,2173$ , which is less than from the table  $G_T\{N=14; n=5; \alpha=0,01\}=0,29624$  and  $G_T\{N=14; n=5; \alpha=0,05\}=0,25114$ . This confirms homogeneity of dispersions row (14). Error of experiment:

$$S_{er} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N=15} S_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{0,0360032}{14}} = 0,0507 \text{ mm.}$$

Proxy interval for average value:

$$\Delta d = \pm \frac{t_T\{\alpha=0,05; f=(Nn)-1=69\} \cdot S_{er}}{\sqrt{N \cdot n}} = \pm \frac{2 \cdot 0,0507}{\sqrt{70}} = \pm 0,0121 \text{ mm.}$$

Results of recurring tests of oils Risella-33, Risella-33, Orites-270 DS, Laprol-2002, Synthoso-D 201, Risella-17, NKM-40, NKM-70, 5350, Vitorex-334, Orites-270 DS (n=5) and oils EBPE, Risella-33+5% of Orites-270 DS, Laprol-2502 +20% of EBPE, Laprol-2502 +20% of EBF, Laprol-2002+20% of EBF, Laprol-2002 +20% of EBPE are represented in tabl. 2.

Results of calculation show that dispersion of this row is homogeneous ( $\alpha=0,05$ ). Proxy intervals for average value:  $\pm 0,0097$ ;  $\pm 0,0177$ ;  $\pm 0,0164$ ;  $\pm 0,0113$ .

Results of calculation are recalled. Error of experiment does not have big value.

### 4.3. Antifriction properties

Loading capacity and antiwear properties were tested on four-ball friction machine (FBFM) [15; 16; 17; 18; 19]: balls from the steel IX-X-15(HRC 52-54) with diameter 12,7 mm, loading time 1 min., rotation number of upper ball 1140 (during testings of polyethyleneglycols rotation number of upper ball 1470 per minute) and 4 hours and rotation number 1470 per minute during tests on loading capacity and antiwear properties accordingly (in last test axial loading  $N=200 \text{ N}$ ;  $N_i=82 \text{ N}$ ).

Results of tests on FBFM on loading capacity (seizure loading on one ball  $N_i$ ) and antiwear properties (average diameter of wear spot  $d_i$ ) are adduced in Tabl. 3-5 and shown in Fig. 1-11.

As we can see from the Tabl. 3-5, by loading capacity oils are placed in a row (by seizure loading on one ball): polyglycols ( $N_i=333 \text{ N}$ ) > mineral ( $N_i=245,9 \text{ N}$ ) > polybutene ( $N_i=225,4 \text{ N}$ ) > naphtene ( $N_i=206,1 \text{ N}$ ), and by antiwear properties by diameter of wear spot during long- duration tests:

polybutene ( $d_i=0,549 \text{ mm}$ ) > polyglycols( $0,651 \text{ mm}$ ) > naphtene ( $d_i=0,695 \text{ mm}$ ) > mineral ( $d_i=0,740 \text{ mm}$ ).

This row is similar to the rows of hydrodynamic effects at the beginning ( $S_{hH}$ ) and at the end ( $S_{hw}$ ) of tests:

by  $S_{hH}$ : polybutene  $\geq$  polyglycol  $\geq$  mineral  $\geq$  naphtene;

by  $S_{hw}$ : polybutene  $\geq$  polyglycol  $\geq$  mineral  $\geq$  naphtene.

That is, more «soft» conditions of boundary friction leas to smaller values of wear when loading conditions of tests are relatively small. That is why index  $d_w$  when  $N_i \rightarrow \text{min}$  in 4 hours is not enough informative relatively with assessment of antiwear properties of oils.

More information give results when  $N_i \rightarrow \text{min}$  in 30 hours of tests (fig. 1), or realization of long-

duration tests (4 hours) in boundary of loadings from  $N_i=80$  N to  $N_i=362$  N (tabl. 6).

In this case we have a row by antiwear properties: polyglycols > polybutene compositions > naphtene.

It is known, that increasing of moisture in polyglycol oils decreases antiwear properties of oils and quality indexes of polyethylene.

Addition to naphtene (compare Risella-33 and Risella-33+50% of PVBE) [5], poly- $\alpha$ -olefin (compare this oil and it with addition of 4% of SKEP) and polyglycol (compare Syntheso D-201 and Syntheso D-201 N) oils antiseizure, antiwear and viscous additives leads to substantial decreasing of flashing temperature.

Testing of mixtures of polyglycol oil and glycerin shows, that antiwear properties of such mixtures substantially become worse when content of glycerin is more than 3% in polyglycol oil (tabl. 7). Input of

viscous polybutene additives to naphtene oils up to 5% decreases wear of steel, and input of more than 5% – not substantially influences on wear.

Testing of wear from loading during long-duration tests (Tabl. 6), which determine temporary resistance of lubricant to thermomechanical influences shows the advantages of Risella-33 over naphtene oil NKM-40 and advantages of polyglycol oil Laprol over Orites. Input of viscous additives into naphtene oil also decreases wear during long-duration testing, but critical loadings do not change much (Tabl.6 i 7).

From, the synthetic oils Orites 210 DS has the highest antiwear properties (Fig. 6).

As it seen from the Fig.9, ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin give substantial increasing of loading capacity when molecular mass of oligomer increases.

**Table 2**

**Statistic findings of wear tests on FBFM**

Lubricant	Diameter of wear spot, mm (recurring tests)				
	1	2	3	4	5
First series ( $N_i=82$ N; $t=4$ hours; $n=1$ 140 rot. /min.)					
Risella-33	0,475	0,499	0,449	0,474	0,477
Risella-33	0,463	0,486	0,472	0,489	0,492
Orites-270 DS	0,624	0,700	0,640	0,648	0,690
Laprol-2002	0,439	0,453	0,477	0,458	0,454
Syntheso-D 201	0,540	0,534	0,571	0,616	0,568
Sum					
Second series ( $N_i=82$ N; $t=4$ hours; $n=1$ 140 rot. /min.)					
EBPE	0,544	0,515	0,551	-	-
Risella-33+5% of Orites- 270ds	0,486	0,499	0,426	-	-
Laprol-2502 + 20% of EBPE	0,480	0,440	0,460	-	-
Laprol-2502 +20% of EBF	0,418	0,377	0,421	-	-
Laprol-2002 +20% of EBF	0,495	0,576	0,480	-	-
Laprol-2002 +20% of EBPE	0,480	0,464	0,538	-	-
Sum					
Third series ( $N_i=82$ N; $t=4$ hours; $n=1$ 470 rot. /min.)					
Risella-17	0,992	0,784	1,010	0,930	0,926
Risella-33	0,652	0,780	0,788	0,750	0,754
NKM-40	0,710	0,580	0,683	0,656	0,662
NKM-70	0,445	0,457	0,477	0,428	0,488
5350	0,491	0,643	0,585	0,474	0,548
Vitorex-334	0,568	0,505	0,601	0,560	0,520
Esso-Christo	0,738	0,728	0,637	0,694	0,686
Orites-270 DS					
1 series	0,662	0,734	0,513	0,636	0,644
2 series	0,544	0,760	0,640	0,646	0,650
Sum					

Continuation of tabl.2

Lubricant	Average diameter of wear spot, mm	Dispersion, ( $\cdot 10^{-4}$ ) mm <sup>2</sup>	Mean-square deviation, ( $\cdot 10^{-2}$ ) mm	Vary coefficient, %
First series (Ni=82 N; t=4 hours; n=1140 rot. /min.)				
Risella-33	0,4748	3,142	1,773	3,73
Risella-33	0,4804	1,533	1,238	2,58
Orites-270 DS	0,6604	10,848	3,294	4,99
Laprol-2002	0,4562	1,867	1,366	3,00
Syntheso-D 201	0,5658	10,572	3,251	5,75
Sum		27,962		
Second series (Ni=82 N; t=4 hours; n=1140 rot. /min.)				
EBPE	0,5367	3,645	1,909	3,56
Risella-33+5% of Orites- 270ds	0,4703	15,163	3,894	8,28
Laprol-2502 + 20% of EBPE	0,4600	4,000	2,000	4,35
Laprol-2502 +20% of EBF	0,4053	6,044	2,458	6,07
Laprol-2002 +20% of EBF	0,5170	26,67	5,164	9,99
Laprol-2002 +20% of EBPE	0,4940	15,16	3,894	7,88
Sum		70,682		
Third series (Ni=82 N; x=4 hours; n=1470 rot. /min.)				
Risella-17	0,9284	78,25	8,846	9,53
Risella-33	0,7448	29,57	5,440	7,30
NKM-40	0,6582	21,00	4,580	6,96
NKM-70	0,4590	5,80	2,410	5,24
5350	0,5482	46,00	6,780	12,37
Vitorex-334	0,5508	14,25	3,770	6,84
Esso-Christo Orites-270 DS	0,6966	15,50	3,940	5,65
1 series	0,6378	63,25	7,950	12,46
2 series	0,6480	58,45	7,650	11,79
Sum		332,07		

Table 3

## Antifriction and viscous-and-thermal properties of mineral oils

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, Ni=82 N	
	closed crucible	opened crucible	v, MM <sup>2</sup> /s (90°C)	Ni, N	v, MM <sup>2</sup> /s (45°C)	S <sub>HH</sub> , ( $\cdot 10^{-16}$ )m <sup>2</sup> (45°C)
Vitorex-334	206	-	11,3	238	49,7	6,04
Esso-Christo	212	-	10,6	213	53,8	6,74
5350	202	-	11,9	205	52,5	6,58
Risella-33	202	221	10,4	199	49,1	6,17
Risella-17	-	-	4,15	164	12,3	1,51
NKM-40	195	-	10,7	201	47,8	5,92
NKM-70	205	-	15,9	203	83,2	10,45
NKM-200	-	-	10,6	226	80,0	10,03
Compressorna 12(M)	-	-	11,5*	278	109,8	13,99



Continuation of tabl. 3

Industrial 20	-	-	9,2	242	32,6	-
Industrial 45	-	-	12,1	269	60,2	-
Aviacijna MC-20	-	-	28,2	281	198	25,00
MGD-14M on the base of diesel oil F-14	210	-	13,6*	349	-	-
N-50	-	-	-	213	-	-
ChR-200	-	-	-	205	45,1**	-
BMT-15	-	-	-	175	-	-
Vaseline medical	-	-	10,0	201	44,6	5,55
Oil	Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_i=82$ N		Density, $\text{kg/m}^3$			
	$d_3$ , mm	$S_{hw}$ , ( $\cdot 10^{-14}$ ) $\text{m}^2$ (45°C)	45°C		90°C	
Vitorex-334	0,60	0,99	842		819	
Esso-Christo 5350	0,69	1,69	869		845	
Risella-33	0,85	2,88	871		848	
Risella-17	0,93	0,93	852		826	
NKM-40	0,66	1,30	859		833	
NKM-70	0,46	0,77	871		848	
NKm-200	0,82	4,21	869		835	
Compressorna 12(M)	0,92	8,29	883		861	
Industrial 20	1,07	-	-		-	
Industrial 45	0,85	-	-		-852	
Aviacijna MC-20	0,57	3,52	875		-	
MGD-14M on the base of diesel oil F-14	0,54	-	-		-	
N-50	0,60	-	-		-	
ChR-200	0,50	-	-		-	
BMT-15	0,96	-	-		-	
Vaseline medical	0,65	1,16	863		838	

In Fig. 12 dependence of seizure loading on one ball on molecular mass of polyglycols is represented:

- linear polypropyleneglycols (1);
- ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin (2);
- statistics copolymers of propylene and ethylene oxides (70%) Laprol (3);
- statistics copolymers of propylene and ethylene oxides (%) Orites (4);
- blockcopolymers of ethylene oxide (6-18%) and propylene oxide on the base of glycerin (5);
- statistics copolymers of propylene oxides and ethylene oxides (70%) on the base of glycerin (6);
- polyethyleneglycol PEG-400 (7);
- copolymer of propylene oxides (30%), ethylene oxides (67%) i glycerin residua (3%) (molecule with star jointing of bonds; number of opened oxygen groups is minimum (8);
- Syntheso D202 (9);
- Syntheso D201 N (10);

- Hydropol-200 (11);
- Proxanol CL-3 (12).

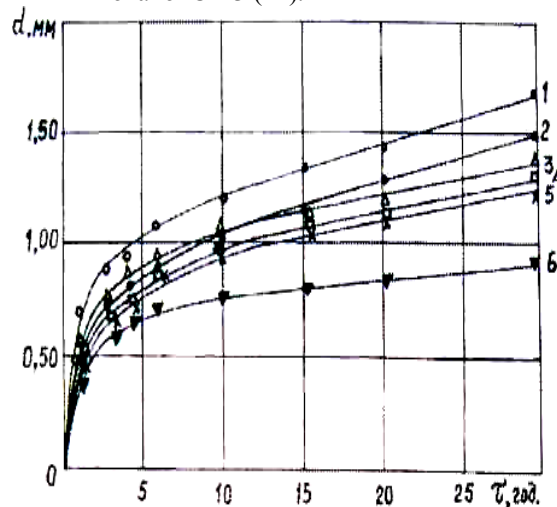


Fig. 1. Dependence of mean diameter of wear spot for steel balls (steel IIIХ-15) on the time of testing on FBFM in oils :

1 – компресорна 12(M); 2 – vaseline oil; 3 – naphtene Risella-33; 4 – mixture of Risella-33+PVBE (30:70); 5 – the same (50:50); 6 – PVBE.

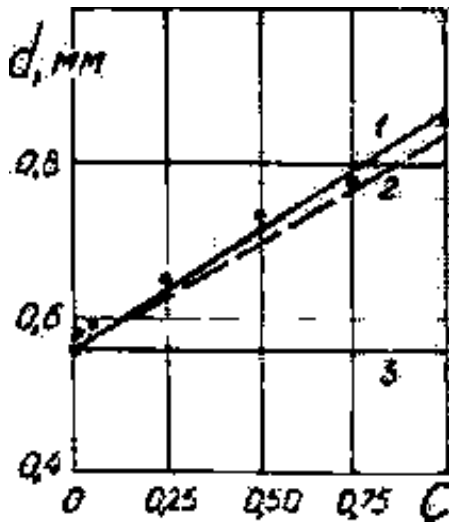


Fig. 2. Dependence of mean diameter of wear spot of steel balls (steel IIIХ-15) during tests on FBFM on concentration (c, %) of mineral oil in PVBE: 1 – Risella-33; 2 – industrial 45; 3 – vaseline medical. Testing conditions:  $n=1470$  rot./min.,  $N=200$  ( $N_i=82$  N),  $f=24,5$  s<sup>-1</sup>,  $\tau=4$  hours.,  $d_c=12,7$  mm.

As we can see from the Fig. 12, when molecular mass increases loading capacity of polyglycols increases linearly, more over for each class of polyglycols there is different inclination of straight line to the abscissa axis. By increasing of the inclination angle there is a row of polyglycols: (1) <(6) <(2) <(3,4) <(5).

By the prognosis of  $N_i$  when  $M=10000$  there is a row of polyglycols:

(1) <(6) <(2) <(5) <(3);  $N_i$ , N: 345 <418 <542 <675 <695. With information of testing (fig.1-11) on seizure loading ( $\tau=60$  s) by relations  $d_H=f(N)$  and  $d_w=\psi(N)$  we can estimate antiwear properties with formulas (4.12), (4.13), (4.14), (4.15). Calculations are represented in Tabl. 8. As we can see from the tabl. 8, values of criterions of antiwear properties of oils ( $\tau=60$  s; step-by-step loading) are different from the ones when  $\tau=4$  hours and  $N=\text{const}=200$  N, that is why  $J_1$ - $J_4$  can be reliable assessments of antiwear properties.

This is confirmed by correlations of criterions of such pairs of oils: Risella-33/5350, Syntheso D201 N / Syntheso D 201, Laprol 2502/ Laprol 1502, Risella-33+50% PVBE / Risella-33 (100%), Risella-33+50% PVBE / PVBE (100%) (tabl.9), that is why new criterions show another side of antiwear properties of oils in comparing to known ones which are obtained at low loadings and long-duration tests.

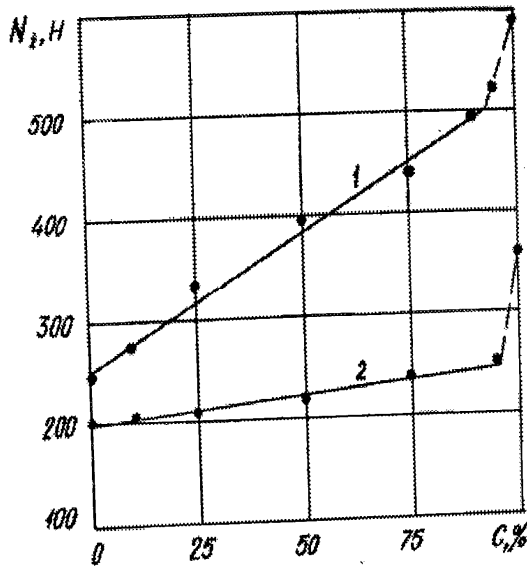


Fig. 3. Dependence of boundary loading on one ball from steel IIIХ-15 during tests on FBFM on concentration of PVBE in naphtene oil Risella-33 (number of upper ball rotations: 1-835; 2-1470). Testing conditions:  $\tau=1$  min.,  $d_c=12,7$  mm

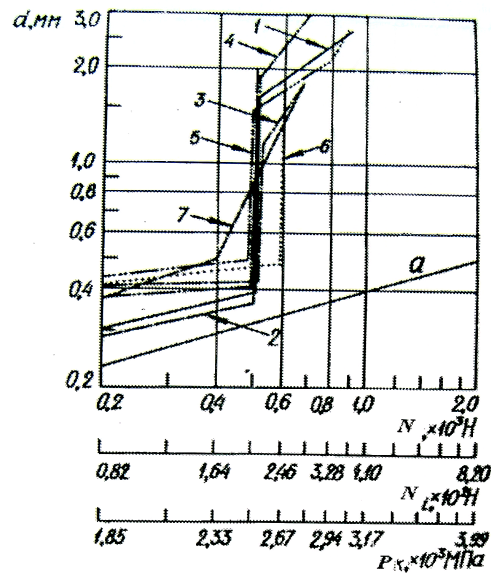


Fig. 4. Relations of wear spot (d) with the axial loading (N), loading on one ball in the theoretical point of contact ( $N_i$ ) and average initial pressure in the contact point ( $P_c$ ) for fluids: 1 – NKM-40; 2 – 5350; 3 – Esso-Christo; 4 – NKM-70; 5 – Risella-33; 6 – Vitorex-334; 7 – Risella-1.

Table 4

**Antifriction and viscous-and-thermal properties of naphtene and polybutene and others oils and compositions on their base**

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours., $N_i=82$ N	
	closed crucible	opened crucible	$v$ , mm <sup>2</sup> /s at 45°C .	$N_i$ , N	$v$ , mm <sup>2</sup> /s at 45°C .	$S_{nh}$ , ( $\cdot 10^{-16}$ ) m <sup>2</sup> (45°C)
Risella-33+50% of PVBE	85	166	68,7	217	304	-
Risella-33+of peroxide FGK	-	-	-	262	-	-
KPL-201	220	-	15,4	185	89,0	-
Witco CL-1000	230	$\geq 240$	23,0	190	143	-
Witco CL-1200	250	$\geq 250$	26,0	195	184	-
Witco CL-15 00	250	$\geq 250$	29,5	220	215	-
Polybutene-200	-	-	-	267	-	-
Polybutene for succynimide additives	-	-	374	320	5839	735,41
Polybutene Tredkat-99	-	-	146	201	1074	131,24
Lowmolecular polyethylene	-	-	172,3	320	13842	1837,2
PVBE	-	170	720,6	385	3850	516,56
Glycerin	-	-	15,6	275	129	-
Poly- $\alpha$ -olefin	306	-	35,8**	287	234,5** *	28 45***
Poly- $\alpha$ -olefin + 4% of polymer SKEP	240	-	39,1**	277	257,5** *	31 39***
KPL (additive)	-	-	-	220	-	-
SKTN-A(additive)	180	-	-	267	-	-
Peroxide ФЖК	-	-	-	287	-	-

Continuation of tabl. 4

Oil	Antiwear properties during tests $\tau=4$ hours, $N_i=82$ N		Density, kg/m <sup>3</sup>	
	$d_3$ , mm	$S_{hw}$ , ( $\cdot 10^{-14}$ ) m <sup>2</sup> (45°C)	45°C	90°C
Risella- 33+50% of PVBE	0,63	-	-	-
Risella-33+of peroxide FGK	0,93	-	-	-
KPL-201	0,87	-	-	-
Witco CL-1000	0,45	-	-	-
Witco CL-1200	0,46	-	-	-
Witco CL-1500	0,46	-	-	-
Polybutene-200	0,70	-	-	-
Polybutene for succynimide additives	0,45	50,98	873	850
Polybutene Tredkat-99	0,45	9,10	847	821
Lowmolecular polyethylene	0,47	145,11	920	-
PVBE	0,56	69,01	930	-
Glycerin	0,64	-	-	-
Poly- $\alpha$ -olefin	0,61	4,91***	869,6*	-
Poly- $\alpha$ -olefin + 4% of polymer SKEP	0,61	5 42***	871,8*	-
KPL (additive)	0,71	-	-	-
SKTN-A(additive)	0,88	-	-	-
Peroxide ФЖК	1,04	-	-	-

Table 5

## Antifriction and viscous-and-thermal properties of polyglycol oils

Oil	Temperature of flashing, °C		Loading capacity		Antiwear properties during tests t=4 hours, Ni-82 N			
	closed crucible	opened crucible	v, mm <sup>2</sup> /s (45°C)	N <sub>i</sub> , N	v, mm <sup>2</sup> /s (45°C)	S <sub>HH</sub> , (·10 <sup>-16</sup> ) m <sup>2</sup> (45°C)	d <sub>w</sub> , mm	S <sub>HW</sub> , (·10 <sup>-14</sup> ) (45 °C)
PEG-200	-	-	-	246	-	-	1,0	-
PEG-400	-	-	-	328	-	-	0,81	-
Laprol 202	-	-	4,3	238	20,0	2,88	0,62	0,52
Laprol 602	-	-	8,4	242	34,5	4,98	0,53	0,56
Laprol 1002	-	-	15,3	246	61,0	8,81	0,51	0,89
Laprol 2002	234	-	40,5	262	157,0	22,67	0,47	1,79
Laprol 1502- 2-70	-	-	31,0	361	105,0	9,93	0,76	3,32
Laprol 2502- 2-70	216	250	60,0	402	230	33,19	0,66	7,26
KSM	218	250	61,0	398	232	-	0,77	
Orites – 125 DS	-	-	-	395	-	-	0,72	-
Orites-270 DS	220	250	59,0	447	237	34,2	0,64	6,82
Breox CL 660	-	-	-	287	-	-	0,80	-
Breox CL 1300	214	285	63,2	328	205,4	31,44	0,63	5,98
Breox CL 1400	247		58,2	369	221,7	34,06	0,66	7,45
Laprol 503	-	-	12,3	226	75,0	10,83	0,58	1,61
Laprol 3003	-	-	45,8	308	195	28,15	0,52	3,01
Polyol LG-56	-	-	41,8	320	168	24,24	0,41	1,27
Laprol 3503- 2-Б6	-	-	58,9	254	190	27,42,4-	0,44	1,78
Laprol 5003- 2-Б10	-	-	101,2	373	325	46,90	m49	4,20
Proxanol CL-3	-	-	-	340	-	-	0,83	-
Laprol 3503- 2-70	-	-	76,7	287 :	275		0,71	10,81
Laprol 10003- 2-70	-	-	82,0	418	~800**	123,78**	0,74	38,16**
Shyntheso D 201	242	≥250	62,0	287	245	35,38	0,57	5,30
Shyntheso D 201N	106	120	95,5	369	334,7	45,70	0,56	6,45
Shyntheso D 202	238	270	57,9	451	264,7	48,30	0,67	9,32
Hydropol-200	-	-	-	440	-	-	0,78	-
Laprol 2503-2-70*	-	-	-	369	-	-	0,67	-

\* star structure; \*\* at 40°C

Table 6

Influence of axial loading (N) on wear during long-duration tests (n=1140 rot./min., τ=4 hours, f=19 s<sup>-1</sup>)

Oil	Diameter of wear spot, mm							
	198 N	294 N	392N	491N	589 H	687 N	785 N	883 N
Orites-210 DS	0,64	0,76	0,72	0,67	0,71	0,72	1,55	2,8
Laprol-2502-2-70	0,68	0,76	0,76	0,67	0,78	1,26	1,37	1,6
NKM-70	0,52	0,57	0,61	2,8				
NKM-40	0,65	0,61	1,28	1,36				
Risella-33	0,63	0,50	0,53; 0,53*	0,65	0,9**			
Risella-33+polybutene for succinimide additives:								
5%	0,45	0,52	0,56; 0,61*	0,91	1,7**			
15%	0,51	0,53	1,6; 0,83*	0,94				
30%	0,61	0,6	0,60; 0,57*					
Risella-33+50% of polybutene	0,49	0,65	0,82	0,88	0,83; 2,1			

\* 436 N (N<sub>i</sub>=180 N); \*\* 540 N (N<sub>i</sub>=220 N)

Table 7

Antiwear properties of mixtures ( $f=19 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau=4\text{hours}$ ,  $N=200 \text{ N}$ ,  $n=1470 \text{ rot./min.}$ )

Basic oil	Additive		Diameter of wear spot, mm
	name	%	
Risella-33	Polybutene for succynimide additives	0	0,85
		5	0,48
		15	0,48
		30	0,48
		100	0,45
Risella-33	Lowmolecular polyethylene	5	0,46
		15	0,48
		30	0,46
		100	0,47,
Risella-33	Polybutene for succynimide additives + lowmolecular polyethylene	5	0,49
Risella-33	Polybutene	50	0,59
NKM-70	Polybutene for succynimide additives	0	0,46
		5	0,50
		15	0,50
		30	0,47
Orites-210 DS	Glycerin	0	0,64
		1	0,60
		5	0,74
		10	0,79
		100	0,64

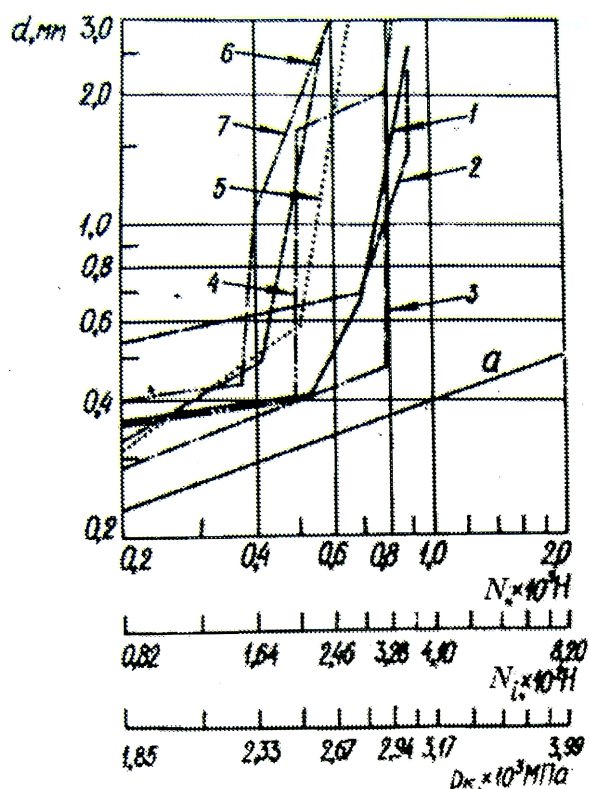
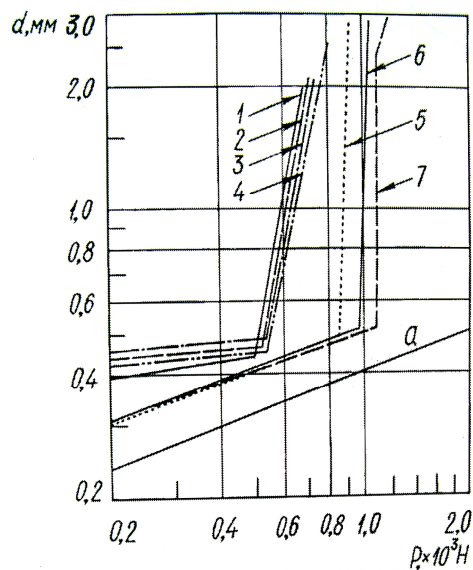


Fig. 7. Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ), loading on one ball in the theoretical point of contact ( $N_1$ ) and average initial pressure in the contact point ( $P_0$ ) for fluids: 1 – lowmolecular polyethylene (fluid); 2 – polyphenilether  $\Phi 4E$ ; 3 – polybutene for succynimide additives; 4 – polybutene "Tredcat-99"; 5 – Risella-33+50% of polybutene; 6 – Risella-33+30% of lowmolecular polyethylene; 7 – Risella-33+30% of polybutene for succynimide additives

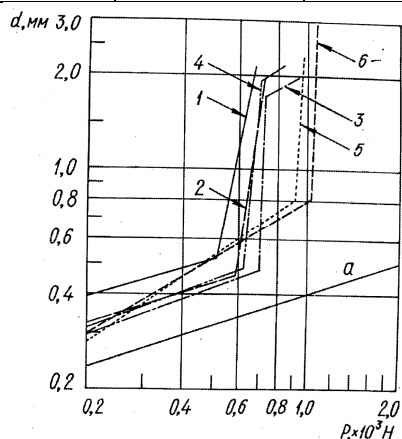


**Fig. 8.** Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ) for linear polypropyleneglycols and statistic copolymers of ethylene and propylene oxides: 1 – Laprol 202; 2 – Laprol 602; 3 – Laprol 1002; 4 – Laprol 2002; 5 – Laprol 1502-2-70; 6 – Laprol 2502-2-70; 7 – Orites 210 DS.

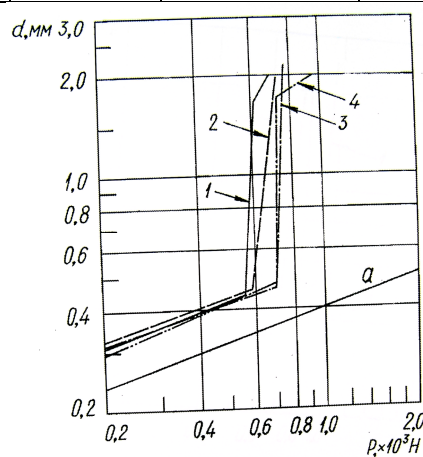
**Table 8**

**Criteria of assessment of oils antiwear properties**

Oil	$\tau=60s$ ; step-by-step loading				$\tau=4$ hours; $N=200=const$	
	$J_1$ , mm	$J_2$ , mm	$J_3$ , mm	$J_4$	$d_3$ , mm	$J_4^*$
Laprol 2002	0,4425	0,1407	0,1429	0,5122	0,47	0,9915
Laprol 1500	0,4076	0,0848	0,0853	0,2646	0,76	2,2203
Laprol 2500	0,4306	0,0987	0,0997	0,2981	0,66	1,7966
Orites 270 DS	0,4302	0,0897	0,0901	0,2675	0,64	0,7119
Syntheso D 201	0,3870	0,0835	0,0840	0,2768	0,61	0,5847
Syntheso D 201 N	0,4281	0,1049	0,1053	0,3284	0,56	0,3729
Hydropol-200	0,6990	0,3587	0,3629	1,0492	0,78	2,3051
Proxanol CL-3	0,3769	0,0550	0,0563	0,1943	0,83	2,5169
Risella-33	0,4680	0,1820	0,1882	0,6907	0,85	2,6017
5350	0,3278	0,0470	0,0471	0,1730	0,55	1,3305
PVBE (100%)	0,4816	0,1503	0,1728	0,4674	0,56	1,373
Risella-33+ 50% of PVBE	0,4910	0,2010	0,2230	0,7147	0,63	1,669



**Fig. 9.** Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ) for ramified polypropylene on the base of glycerin: 1 – Laprol 503; 2 – Laprol 3003; 3 – Laprol 3503-2-70; 4 – Laprol 3503-2-65; 5 – Laprol 5003; 6 – Laprol 10003-2-70.



**Fig. 10.** Relation of wear spot ( $d$ ) with the axial loading ( $N$ ) for ramified polypropyleneglycols: 1 – Polyol LG-56; 2 – Laprol 3003; 3 – Syntheso D 201 N; 4 – Laprol 3503-2-70.

**Conclusions**

1. The properties of high-pressure PE (trademark 10803-020) when lubricating with naphtene and polyglypol oils were tested.

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

4. Alloying of compressors lubricants with viscous, antiseizure or others additives substantially

decreases temperature of flashing and deteriorates dielectrical properties of polyethylene.

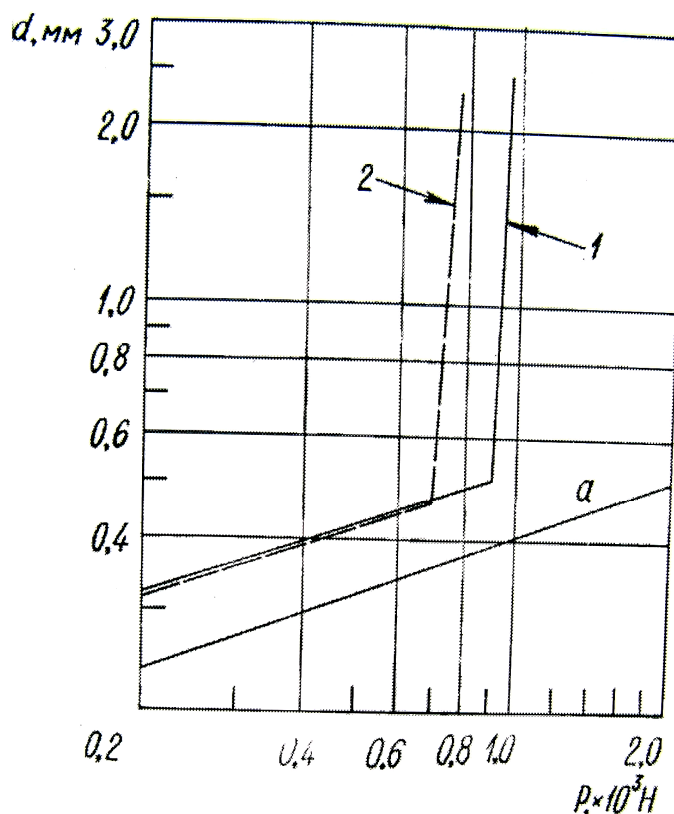
5. For the first time dependence of seizure loading during testing on FBFM on the molecular mass of different polyglycols and bounding conditions for high viscous fluids (by extrapolation) are found

6. Into procedure of generalization assessment of antiwear properties of lubrication oils of the base of results of investigations antiseizure indexes dimensionless index of wear- mean-square relative deviation of diameter of spot of wear from the spot by Hertz has been brought in.

**Table 9**

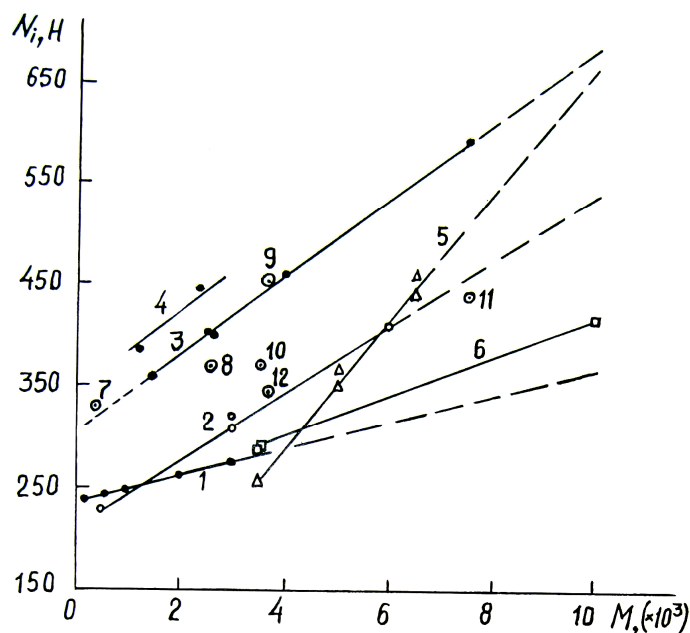
**Comparable characteristic of antiwear properties of oils based on the criterions  $d_w, J_1-J_4$**

Oil	$\tau=60s$ ; step-by-step loading				$\tau=4$ hours; $N=200=const$	
	$J_1 / J_1'$	$J_2 / J_2'$	$J_3 / J_3'$	$J_4 / J_4'$	$d_3 / d_3'$	$J_4^* / J_4'^*$
Risella-33/5350	1,428	3,872	3,996	3,992	1,545	1,955
Syntheso D201 N/ Syntheso D 201	1,106	1,256	1,254	1,1867	0,918	0,866
Laprol 2502 /Laprol 1502	1,056	1,164	1,169	1,127	0,868	0,809
Risella-33+50% PVBE / Risella-33 (100%)	1,049	1,104	1,185	1,035	0,741	0,642
Risella-33+50% PVBE/PVBE(100%)	1,020	1,337	1,291	1,529	1,125	1,216



**Fig. 11.** Relations of wear spot ( $d$ ) with loading ( $N$ ) on one ball in theoretical point of contact of polyglycol oils: 1 – Syntheso D-201 N; 2 – Syntheso D 201





**Fig. 12.** Relation of loading capacity with molecular mass of polyglycols during testing on four-ball friction machine: 1 – linear polypropylene; 2 – ramified polypropyleneglycols on the base of glycerin ; 3- statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (70%) Laprol; 4 – statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (%) Orites; 5 – blockcopolymer of propylene oxide and ethylene oxide (6-8%) on the base of glycerin; 6 – statistic copolymer of propylene oxide and ethylene oxide (70%) on the base of glycerin; 7 – polyethyleneglycol PEG-400; 8 – copolymer of propylene oxide (30%), ethylene oxide (67%) and glycerin residua with the star structure of molecule; 9 – Syntheso-202; Syntheso-201 N; 11 – Hydropol- 200; 12 – Proxanol CL-3.

#### REFERENCES

1. A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A Mirenko and etc, Chemical and petroleum engineering, (1), 19 (1984) (in Russian).
2. A.M. Zavoyko, I.I. Novikov, H.A. Sirenko, A.H. Platonov, On the selection of oils for the production of high-density polyethylene (NiiTechim, Moskva, 1987) (in Russian).
3. H.A. Sirenko, R.V. Hrinevych, I.I. Novikov, Thes. of the Rep. of the all-union Scient. and Techn. Confer. "Tribonics and antifriction material science" (NPY, Novochechassk, 1980), p. 156. (in Russian).
4. H.O. Sirenko, Science Zb. "Bulletin of the All-Ukrainian scient. and prof. Assoc. of M. Mikhnovsky, (9),1 (1998) (in Ukrainian).
5. O. Havryshkiv, O. Zavoyko, Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. Series Chemistry, (III), 142 (2003) (in Ukrainian).
6. O. Havryshkiv, Thes. of the fourth regionally conference of young scientists and students for the actually questions of chemistry (Dnipropetrovsk, 27-31 may 2002), p.118 (in Ukrainian).
7. O. Havryshkiv, Thes. of the generalized scientific conference of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University for 2002 year (V. Stefanyk Precarp. Nat. University. Ivano-Frankivsk, 2003 ), p. 27 (in Ukrainian).
8. O.V. Kuzyshyn, Thes. of the first internat. Scient. and Techn. Confer. of students and postgraduated students (Dnipropetrovsk, 26-28 may 2003), p.116 (in Ukrainian).
9. I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, B.S. Lando Non-lubricated piston seals in compressors (Mechanical Engineering, Lviv, 1981) (in Russian).
10. A.A. Tarzimanov, A.V. Maryashev, Proceedings of Kazan Chemical Technologist Institute (90-73). (State registration No. 76036195) (Kazan, 1976), p. 3 (in Russian).
11. I.R. Krichevsky Phase equilibrium in solutions at high pressures (Goskhimizdat, Moscow, 1952) (in Russian).
12. T.P. Zhuze Compressed gases as solvents (Nauka, Moscow, 1974) (in Russian).
13. R.A. Shaghikhmetov Investigation of the viscosity, density of oils and the effect of dissolved gas on the viscosity at pressures up to 100-200 MPa: Abstract. Cand. dis. (Kazan, 1981) (in Russian).
14. H.A. Sirenko Machine building and metal working (20), 44, (1977) (in Russian).
15. H.A. Sirenko, V.P. Svidersky, V.D. Gerasimov, V.Z. Nikonov, Antifriction heat-resistant polymers (Tehnika, Kyiv, 1978) (in Russian).
16. H.A. Sirenko, Antifriction carboplastics (Tehnika, Kyiv, 1985) (in Russian).



17. H.O. Sirenko, Creation of antifriction composite materials on the basis of promoters of thermoforming polymers and carbon fibers: Dis. doc. Tech. Sciences: 05:16:06 (In-t Probl. of Mat. Science of the NASU, 1997) (in Ukrainian).
18. Polybutene – Polyvis // Bulletin «Cosden Petroleum Corporation». – Translation No. P-121, (VNIINEFTEKHIM, Lviv, 1964), p.3 (in Russian).
19. L.M. Rogacheva, A.V. Nemkov Development of technology for the production of additives based on petroleum raw materials and active elements. Studying the properties of copolymers of 2000-3500 molecular weight (GOSNIYNP, Kuybyshev, 1961) (in Russian).
20. H.A. Sirenko, I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, A.M. Zavoyko and etc., Grease for high-pressure ethylene compressors: A.S., 1063105 USSR, MKI S 10 M1/28 / - No 3263977; Declaring. 23.03.81, (47), (1983). (in Russian).
21. R.M. Matviyevsky Temperature method for estimating the limitability of machine oils (AN SSSR, Moscow, 1956) (in Russian).
22. G.V. Vinogradov, J.Y. Podolsky, M.D. Bezborodko Use of machines with point contact of friction bodies for evaluation of wear of metals, antiwear and antifriction properties of lubricants // Methods of wear test. – (Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1962), p.3 (in Russian).
23. Sirenko G.A., Smirnov A.C. Questions of the theory of friction, wear and lubrication (Novocherk. Polytechnic Institute, Novocherkassk, 1969) (215) (38) (in Russian).
24. H.O. Sirenko, O.V. Kuzyshyn, F.V. Zavoiko. Problems of selection of lubricants for ethylene high-pressure compressors. 1. Statement of a question lubricants // Problem of Tribology, (4), 149 (2003).
25. R.V. Grinevich, V.V. Tsasyuk, A.S. Smirnov, Application of synthetic materials (Kartya Moldovenyyske, Chisinau: 1975), p. 33 (in Russian).

## 5. Compatibility of oils with polyethylene

### Introduction

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

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

According to [1], in compressors at the compression up to 22-40 MPa specific loadings of the gasket's elements reaches 7-10 MPa. In ethylene compressors gas compresses from 25 up to 110-120 MPa (on the first degree) and from 110-120 MPa up to 180-250 (and even to 350) MPa (on the second degree). Therefore, gasket elements of compressors experience during lubrication influence of the limit specific loadings from the hydrodynamic to limit regime and even to seizure [2; 14].

In ethylene compressors friction pair are used:

- piunger made from the nitrided steel 38 XM10A or with coating of Wolfram carbide; gasket elements from the bronze Бр ОЧ 7-13-1;
- bush of the cylinder from the carbide of Wolfram (type БК-6), gasket rings from the special alloyed cast iron or from the bronze Бр ОФ > 10-1.

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

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

- tangent of angle of dielectrical loss – STATE STANDARD 22372-77;
- electrical strength at variable voltage (frequency 50 hertz) – STATE STANDARD 64333-71;
- dielectrical penetrability (frequency  $10^6$  hertz) – STATE STANDARD 22372-71;
- resistance to thermal aging – STATE STANDARD 16336-77.

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

Feasibility study of supplying of lubrication of seal elements relates not only to quality of polyethylene but to time wasted of compressor's equipment for repair (up to 2-7 days for a year), which for high productivity producers (synthesis of polyethylene) turns as substantial economical losses. More over it is necessary to add that after every seal replacement necessity (100-300 hours) of feeding

through lubricators excess of oil (for running-in of friction pair) comes into existence. Polyethylene made in this period contents of substantial quantity of oil that is not up to the requirements (for cable isolation) [6-7].

**Table 1**  
**Characteristic of properties of naphthene and polyglycol oils (information of producers)**

Index	Rieslla-33	NK M-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

### Materials

The demands to wear resistance of surfaces are: intensity of wearing counterface from alloy BK-6 is ought to be not higher than 0,02 mkm/hour or 0,05 mm for 2500 hours of compressor's work.

Pressure of pumping is 200-300 MPa, temperature of gas at the end of process reaches 373 K, average velocity of piston – up to 2,5 m/s. Consumption of the oil for 1 t final product – polyethylene for different compressors is from 0,7-0,9 to 4,7-6,5 kg.

Properties and nature of oils determine quality indicators of polyethylene and reliability of work of seal pistons and plungers of ethylene's compressors. For lubrication of friction pair of these compressors mineral (naphthene - «white» oils), polybutene and

polyglycol oils are used [3; 4],

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

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

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

### Methods of testing

Content of oil appreciably has an influence on such quality indicators as resistance (durability) to thermal aging and cracking and photooxidation processes, tangent of angle of dielectrical loss, dielectrical penetrability, breakdown electrical stress, sanitarian-hygienical properties. Content of oil in polyethylene is estimated by IR-spectroscopy (graduate by solution in CCl<sub>4</sub>), tangent of angle of dielectric loss (frequency 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>6</sup> hertz), dielectric penetrability (frequency 10<sup>6</sup> hertz) [5-7]. Were tested properties of high-pressure polyethylene (trademark 0803-020), which was made in autoclave reactor with lubrication of compressors by naphthene oil Risella-33, and its artificial mixtures with 0,10 and 0,15% of oils: polyglycol Orites-210 DS and Syntheso-201 N, polyvinilbutylether (PVBE) and mixture 70% PVBE+30% Risella-33 without or with addition of thermostabilizer and 0,1-0,5% inhibitors of chain oxidation process – ionol, monox, diafen.

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

Were found indexes [6-9]:

- tangent of angle of dielectric losses  $\operatorname{tg} \delta$  (frequency 10<sup>6</sup> Hz) by STATE STANDARD 22372-77;
- electrical strength  $U_{cr}$  during variable voltage with frequency 50 Hz by STATE STANDARD 6433.3-71;
- dielectric penetrability  $\epsilon$  (frequency 10<sup>6</sup> Hz) by STATE STANDARD 22372-77;
- density  $\rho$ , boundary flow  $\sigma_T$ , limit strength  $\sigma_B$  and relative elongation during breakage  $\gamma$  by STATE

- STANDARD 16337-77;
- index of solution flow (ISF).  
More over were taken into account methods of finding sanitarian-hygienical, dielectric, physics-and-mechanics properties and resistance to thermooxidative aging [10; 13; 14], Polyethylene for cable isolation by STATE STANDARD 16336-79 has to have such indexes:
  - tangent of angle of dielectric losses  $\operatorname{tg} \delta$  (frequency  $10^6$  Hz) not more than  $\operatorname{tg} \delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$ ;
  - dielectric penetrability  $\epsilon$  (frequency  $10^6$  Hz) not more than  $\epsilon \leq 2,3$ ;
  - electrical strength when thickness of specimens is 1 and i variable voltage with frequency 50 Hz not less than  $U_{cr} \geq 40$  кВ/мм [6-10].
  - tangent of angle of dielectric losses  $\operatorname{tg} \delta$  (frequency  $10^6$  Hz) not more than

**Table 2**

**Physics-mechanics and dielectric properties of polyethylene (trademark 10803-020), synthesized during ingress of naphtene oil Risella-33, with addition of 0,15% of different oils and thermooxidants (recipe 01 and 02)**

Recipe	Oils additives	Time of thermal aging, hours	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	IFS, g/10 min.	$\operatorname{tg} \delta, 10^{-4}$	$\sigma_B$ , MPa	$\sigma_T$ , MPa	$\gamma, \%$
-	-	0	918,5	2,05	1,0	12,65	9,91	630
-	Syntheso - D201 N	0	919,2	2,16	2,11	12,75	10,30	613
0,2	Syntheso - D201 N	0	919,5	2,07	1,95	13,54	10,89	595
0,2	Syntheso - D201 N	6	-	11,6	10,95	9,32	10,89	555
0,2	Syntheso - D201 N	8	-	-	16,8	8,50	9,90	430
0,1	Syntheso - D201 N	0	920	2,15	1,95	12,96	10,3	598
0,1	Syntheso - D201 N	6	-	2,21	1,99	12,85	10,2	574
0,1	Syntheso - D201 N	8	-	2,26	4,28	11,67	10,0	563
-	PVBE	0	918,3	2,15	1,68	12,56	10,4	583
0,2	PVBE	0	918,5	2,22	1,65	13,54	11,09	608
0,2	PVBE	6	-	2,41	1,71	13,44	10,79	561
0,2	PVBE	8	-	2,51	2,5	13,34	10,59	560
0,1	PVBE	0	918,5	2,20	1,15	12,75	10,79	593
0,1	PVBE	6	-	2,22	1,52	12,16	10,20	565
0,1	PVBE	8	-	2,30	1,85	11,28	9,42	577
-	PVBE+30% Risella-33	0	918,3	2,06	1,98	12,56	9,71	600
0,2	PVBE+30% Risella-33	0	918,3	2,37	2,10	13,63	11,09	612
0,2	PVBE+30% Risella-33	6	-	2,39	2,19	12,26	10,04	555
0,2	PVBE+30% Risella-33	8	-	2,44	2,72	11,48	9,91	550
0,1	PVBE+30% Risella-33	0	918,3	2,22	1,05	13,54	10,40	603
0,1	PVBE+30% Risella-33	6	-	2,32	1,36	12,85	10,20	600
0,1	PVBE+30% Risella-33	8	-	2,35	1,44	12,36	9,91	593

**Table 3**  
**Viscous-mechanical properties of polyethylene (trademark 10803-020) during addition of different quantity of lubricants**

Polyethylene trademark	Oil	Concentration of oil	ISF g/10 min	tg $\delta$ , 10 <sup>-4</sup>	Resistance to cracking, hours
M 10803-020	-	-	2,05	1,0	2,5
M 10803-020	Syntheso D-201 N	0,15	2,16	2,11	2,5
M 10803-020	Syntheso D-201 N	0,10	2,11	1,82	2,5
M 10803-020	PVBE	0,15	2,15	1,68	2,5
M 10803-020	PVBE	0,10	2,23	1,04	2,5
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0,15	2,06	1,98	2,5
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0,10	2,35	1,09	2,5
Polyethylene trademark	Oil	Mechanical properties			Density, km/m <sup>3</sup>
		$\sigma_1$ , MPa	$\sigma_2$ , MPa	$\gamma$ , %	
M 10803-020	-	12,65	9,91	630	918,5
M 10803-020	Syntheso D-201 N	12,75	10,3	613	919,2
M 10803-020	Syntheso D-201 N	13,04	10,69	608	919,3
M 10803-020	PVBE	12,56	10,4	583	918,3
M 10803-020	PVBE	12,94	10,49	600	918,7
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	12,56	99,971	600	918,3
M 10803-020	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	12,26	10,11	555	918,1

**Table 4**  
**Properties of ethylene compositions (recipe 0,1 and 0,2) with different content of oils inside**

Recipe	Oil	Concentration of oil	Thermal aging, hours	IFS, g/10 min.	Tg $\delta$ , 10 <sup>-4</sup>	Resistance to cracking, hours
0,2	Syntheso D-201 N	0,15	init.	2,07	1,95	2,5
			5,5	11,6	10,95	
0,2	Syntheso D-201 N	0,10	init.	2,19	2,59	2,5
			6	do not sust.	9,32	
			8	do not sust.	16,9	
0,1	Syntheso D-201 N	0,15	init.	2,15	1,95	2,5
			6	2,21	1,99	
			8	2,26	4,28	
0,1	Syntheso D-201 N	0,10	init.	2,21	1,88	2,5
			6	2,18	1,79	
			8	2,22	1,96	
0,2	PVBE	0,10	init.	2,18	1,15	2,5
			6	2,22	2,19	
			8	2,30	2,30	
0,2	PVBE	0,15	init.	2,22	1,65	2,5
			6	2,41	1,71	
			8	2,51	2,5	
0,1	PVBE	0,10	init.	2,20	1,48	2,5
			6	2,17	1,54	
			8	2,09	2,19	
0,1	PVBE	0,15	init.	2,20	1,15	2,5
			6	2,22	1,52	
			8	2,30	1,85	

Continuation Table 4

0,2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0,15	init. 6 8	2,37 2,30 2,44	2,10 2,19 2,72	2,5
0,2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0,10	init. 6 8	2,31 2,35 2,38	1,50 1,53 1,54	2,5
0,1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0,10	init. 6 8	2,15 2,25 2,25	1,09 1,11 1,35	2,5
0,1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0,15	init. 6 8	2,22 2,32 2,35	1,05 1,36 1,44	2,5

Continuation Table 4

Recipe	Oil	Concentration of oil	Mechanical properties			Density, $\text{kg/m}^3$
			$\sigma_1$ , MPa	$\sigma_1$ , MPa	$\sigma_1$ , MPa	
0,2	Syntheso D-201	0,15	13,54 9,32	10,89 10,89	595 555	919,5
0,2	Syntheso D-201	0,10	12,76 12,36 10,40	10,39 11,18 11,48	595 594 436	920,0
0,1	Syntheso D-201	0,15	12,96 12,85 11,67	10,30 10,20 10,00	598 574 563	920,0
0,1	Syntheso D-201	0,10	12,46 12,07 11,38	10,69 10,69 10,59	610 449 448	919,5
0,2	PVBE	0,10	13,74 12,46 12,26	11,08 9,32 9,52	597 555 560	918,7
0,2	PVBE	0,15	13,54 13,44 13,34	11,09 10,79 10,59	608 561 560	918,5
0,1	PVBE	0,10	12,85 12,95 13,54	10,89 10,40 10,49	525 585 588	918,7
0,1	PVBE	0,15	12,75 12,16 11,28	10,79 10,20 9,42	593 565 577	918,5
0,2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0,15	13,63 12,26 11,48	11,09 10,40 9,91	612 555 550	918,3
0,2	PVBE (30%)+ Risella-33 (70%)	0,10	12,36 12,46 12,75	10,11 9,91 9,91	570 563 580	918,3
0,1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0,10	13,34 12,95 12,26	10,69 9,91 9,91	585 577 595	918,5
0,1	PVBE (70%)+ Risella-33 (30%)	0,15	13,54 12,85 12,36	10,40 10,20 9,91	603 600 593	918,3

### Results and discussion

Results of laboratory tests are adduced in Table 2. As we can see from Table 2, resistance to thermal aging for ethylene composition determines by oil's nature, its content in polymer and activity and content of thermostabilizer – antioxidants. For recipe with content 0,05% of oil Orites-210DS and 0,1-0,2% stabilizer nonox WSP resistance to thermal aging is 8 hours, that is up to the requirements of STATE STANDARD 16336-77, for ethylene composition with content 0,05% of polyvinylbutylether oil is more than 14 hours.

As is seen from the tabl. 2, addition of 0,15% of poly glycol Syntheso – D201 N with additive to initial and with thermoadditives (by recipe 01 and 02) of polyethylene leads to substantial changes of physics-and-chemical and dielectric properties. For recipe 02 of thermal aging during 8 hours leads to decreasing:  $\text{tg}\delta$  from 1,95 to  $16 \cdot 10^{-4}$ ,  $\sigma_B$  from 13,54 to 8,5 MPa,  $\sigma_T$  from 10,89 to 9,9 MPa,  $\gamma$  from 595 to 437%, and for recipe 01 these changes smaller:  $\text{tg}\delta$  from 1,95 to  $4,28 \cdot 10^{-4}$ ,  $\sigma_B$  from 12,96 to 11,67 MPa,  $\sigma_T$  from 10,3 to 10,0 MPa,  $\gamma$  from 598 to 563%.

Addition of 0,15% of initial polyvinylbutylether or with mixtures of Risella-33 to initial and with thermoadditives polyethylene leads to small changes its properties (these changes are smaller for recipe 01 than for recipe 02) for indexes:  $\text{tg}\delta$  from  $1,05-2,1 \cdot 10^{-4}$  to  $1,44-2,72 \cdot 10^{-4}$ ,  $\sigma_B$  from 12,75-13,63 MPa to 11,28-13,34 MPa,  $\sigma_T$  from 10,4-11,09 MPa to 9,42-10,59 MPa,  $\gamma$  from 593-612% to 550-593%. In table 3 are adduced properties of polyethylene (trademark 10803-020) during in put to it of 0,1 and 0,15% (weight) of tested oils. As is seen from the Table 3, physics-and-mechanical properties of polyethylene stay up to requirements of STATE STANDARD 16337-77.

Analysis of results in Table 4, shows that physics-and-mechanical properties of compositions are up to requirements of STATE STANDARD 16337-77. Oil PVBE and its mixtures with oil Risella-

33 provide quality of compositions of recipe 0,1 and 0,2 up to requirements of STATE STANDARD 16337-77, ( and to index “resistance to thermal aging”. Oil Syntheso D-201 makes worse properties of polyethylene compositions of recipe 0,1 and 0,2, especially its resistance to thermooxidative aging [14].

### Conclusions

Were tested properties of high-pressure polyethylene (trademarkl 0803-020), which was made in autoclave reactor with lubrication of compressors by naphtene oil Risella-33, and its artificial mixtures with.

It is shown resistance to thermal aging for ethylene composition determines by oil's nature, its content in polymer and activity and content of thermostabilizer – antioxidants. As is seen, addition of 0,15% of poly glycol Syntheso – D201 N with additive to initial and with thermoadditives (by recipe 01 and 02) of polyethylene leads to substantial changes of physics-and-chemical and dielectric properties.

Analysis of results shows that physics-and-mechanical properties of polyethylene (trademark 10803-020) during in put to it of 0,1 and 0,15% (weight) of tested oils and of compositions are up to requirements of STATE STANDARD 16337-77. Oil PVBE and its mixtures with oil Risella-33 provide quality of compositions of recipe 0,1 and 0,2 up to requirements of to index “resistance to thermal aging”. Oil Syntheso D-201 makes worse properties of polyethylene compositions of recipe 0,1 and 0,2, especially its resistance to thermooxidative aging.

### REFERENCES

1. A.M.Zavoyko, Y.Y.Novykov, H.A.Syrenko H.A. y dr., Khymycheskoe y neftyanoe mashynostroenye. 1, 19 (1984).
2. A.M.Zavoyko, Y.Y.Novykov, H.A.Syrenko, A.H.Platonov, NYYEAKhYM. 1, 3 (1987).
3. H.A.Syrenko, R.V.Hrynevych, Y.Y.Novykov, Vsesoyuzn. nauch.-tekhn. konf. «Trybonyka y antyfyktsyonnoe materyalovedenye» (NPY, Novocherkassk, 1980).
4. A.A.Tarzymanov, A.V.Maryashev, Trudy Kazanskoho khym.-tehnoloh. yn-ta., 90 (73), 3, (1976).
5. Y.R.Krychevskyy, Fazovne ravnovesyya v rastvorakh pry vysokyykh davlennyakh (Hoskhymyzdat, Moskva, 1952), s.5.
6. T.P.Zhuze Szhatyє hazы kak rastvorytely (Nauka, Moskva, 1974).
7. H.A.Syrenko, A.S.Smyrnov, Voprosy teoryy trenyya, yznosa y smazky, 215, 38, (1969).

8. R.A.Shahykhmetov, Yssledovanye vyzkosty, plotnosty masel y vlyyanye rastvorennoho haza na velychynu vyzkosty pry davlenyyakh do 100-200 MPa // Avtoref. kand. dys. (Kazan, 1981).
9. L.V.Sukhareva, B.Yu.Kalynyn, A.V.Polyakov, Y.N.Andreeva, Plast. massy. 3, 58, (1979).
10. N.A.Korneeva, Plast. massy. 3, 55 (1979).
11. L.V.Sukhareva, B.Yu.Kalynyn, A.N.Karasev, Plast. massy. 7, 56, (1979).
12. H.A.Hladkovskyy, Plast, massy. 8, 46 (1979).
13. Y.Y.Novykov, M.Y.Frenkel', Y.S.Danylo, Plast. massy. 8, 51 (1979).
14. N.A.Sirenko, O.V.Kuzyshyn, A.M. Zavoiko, Problems of tribology. 4, 150 (2003)

**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

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

**Kretov M.I.** – Chief Mechanic;

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

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

## ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 537.533.73; 539.211; 538.971

П.В. Галій<sup>1</sup>, І.Р. Яровець<sup>1</sup>, О.Р. Дверій<sup>2</sup>

### Особливості наносистем на основі халькогенідних напівпровідників з природними наноструктурованими матрицями

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

<sup>2</sup>Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, вул. Героїв Майдану, 32, 79012 Львів, Україна

У статті наведено результати досліджень наносистем на основі поверхонь халькогенідних напівпровідників (селенідів індію ( $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$ ) та їх інтеркалатів ( $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ ) з природними наноструктурованими матрицями. Вивчено топографію, атомну, електронно-енергетичну структуру. Встановлено механізми формування низькорозмірних пірамідальних індієвих структур на ПС ( $100$ )  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Досліджено особливості формування наносистем:  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ ,  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ ,  $\text{Ni}/\text{InSe}(0001)$ .

**Ключові слова:** наносистема, шаруваті кристали, селеніди індію, дифракція повільних електронів, скануючі тунельні мікроскопія та спектроскопія, топографія, атомна структура.

P.V. Galiy<sup>1</sup>, I.R. Yarovets<sup>1</sup>, O.R. Dveriy<sup>2</sup>

### Features of nanosystems based on chalcogenide semiconductors with natural nanostructured matrices

<sup>1</sup> Electronics and Computer Technology Department, Ivan Franko Lviv National University, 50 Dragomanov Street, Lviv, 79005, Ukraine.

E-mail: galiy@electronics.lnu.edu.ua

<sup>2</sup> Chair of Electromechanics and Electronics, National Academy of Land Forces, 32 Geroiv Majdanu Street, Lviv, 79012, Ukraine

The aim of the work is study of nanosystems on the base of chalcogenide semiconductors' surfaces (indium selenides ( $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$ ) and their intercalates ( $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ )) with natural nanostructured matrices. The topography, atomic and electron-energetic structure were studied. It was found mechanism of formation of low dimensional pyramidal indium structures. It was established features of nanosystems:  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ ,  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ ,  $\text{Ni}/\text{InSe}(0001)$ .

**Keywords:** nanosystem, layered crystals, indium selenides, gallium telluride, low energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, topography, atomic structure.

Стаття постуила до редакції 14.09.2017; прийнята до друку 25.10.2017.

## Вступ

Напівпровідникові шаруваті кристали (ШК) на основі халькогенідних сполук належать до квазі-двовимірних матеріалів, особливості електронних властивостей яких визначаються їх кристалічною будовою, зокрема, електронними взаємодіями в окремому шарі-пакеті як квазінезалежній структурній одиниці.

Напівпровідникові ШК селеніду індію  $\text{In}_4\text{Se}_3$  завдяки своїм нетривіальним структурним і

анізотропним властивостям, як свідчать результати досліджень багатьма методами щодо структури та топографії їх поверхонь сколювання (ПС), мають структурну стабільність і низькорозмірні 1D і 2D природні наноструктури. Вказане робить їх перспективним матеріалом для використання як матриць/шаблонів для формування поверхневих низькорозмірних наногетеросистем, провідних квантових наноточок, нанодіодів, нанопровідників. Для цього необхідні як подальші дослідження структури поверхонь



селенідів індію та їх особливих властивостей, так і перші кроки щодо апробації методів отримання низькорозмірних наногетеросистем на їх ПС.

Низькорозмірні квантові структури представляють практичну цінність для реалізації у приладах наноелектроніки. Вони розміщуються і реалізуються на певних підкладках чи наноструктурованих матрицях, як це можливо у випадку ПС  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (100),  $\text{InSe}$  (0001) і мають контакти з іншими структурами і функціональними елементами – тобто разом з іншими утворюють наносистеми, як приклад, це –  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100),  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100),  $\text{Ni}/\text{InSe}$ (0001).

Реалізація наносистем  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100),  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100),  $\text{Ni}/\text{InSe}$ (0001) можлива як методом напилення індію на ПС(100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , так і сколюванням *in situ* попередньо інтеркальованого сріблом або нікелем селеніду індію. При цьому металічні наноструктури, які формуються у процесі інтеркалювання в об'ємі ШК  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  або  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  у міжшарових щілинах, “виходять” на ПС.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених вивченню властивостей інтеркалатів ( $\text{Ni}_x\text{InSe}$ ,  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$ ), в літературі немає даних щодо кристалографії, топографії, атомної та електронно-енергетичної структури поверхонь сколювання інтеркалатів, що є важливим для одержання наногетеросистем на їх ПС. Актуальність таких досліджень зумовлена потребою одержання напівпровідникових кристалів з металевими “включеннями” як в об'ємі, так і на поверхні, з метою створення на їх основі нових фотодетекторів, магнітних сенсорів чи пристроїв спінтроніки.

**Мета роботи** полягає у отриманні, дослідженні та встановленні особливостей наносистем  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100),  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100),  $\text{Ni}/\text{InSe}$ (0001) на основі халькогенідних напівпровідників з природними наноструктурованими матрицями ( $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$ ).

## I. Методи дослідження

Монокристали телуриду галію ( $\text{GaTe}$ ) та селенідів індію інтеркальованих нікелем (інтеркалати  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ ) були вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера. Монокристали чистого  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та спеціально інтеркальованого сріблом селеніду індію  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  – Кіропулоса-Чохральського. Для експериментальних досліджень ПС кристалів використані такі методи: дифракція повільних електронів (ДПЕ) на відбивання, скануюча тунельна мікроскопія (СТМ) – дослідження атомної, мікро- і наноструктури поверхонь, формування кластерів та нових фаз; Оже-електронна спектроскопія (ОЕС) – для дослідження елементно-фазового складу та появи нових електронних взаємодій на поверхнях; скануюча тунельна спектроскопія (СТС) – для дослідження густини станів та електронно-енергетичної структури ПС.

Наногетеросистеми  $\text{Ni}/\text{InSe}$ (0001) та  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100) отримали методом сколювання гібридних інтеркалатних шаруватих системи  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  [1-2] та  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  вздовж міжшарових щілин.

Наногетеросистему  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3$ (100) отримали шляхом напилення індію на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

## II. Результати та їх обговорення

### Особливості наносистеми $\text{Ni}/\text{InSe}$ (0001) і мікро- та наноструктура міжшарових поверхонь сколювання телуриду галію

Отримано наногетеросистему  $\text{Ni}/\text{InSe}$  (0001) методом сколювання гібридної інтеркалатної шаруватої системи  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  вздовж міжшарових щілин та встановлено, що нікель, який міститься у міжшарових щілинах інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  ( $x=0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат.%) і, відповідно, на міжшарових ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  не взаємодіє зі селеном, індієм, немає взаємодії з киснем і вуглецем [1-2]. Нікель, який міститься у міжшарових щілинах інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  являє собою, переважно, дрібнодисперсну фазу металевих кластерів [1-9]. Розрахована максимАльна концентрація нікелю на ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  у кількості до 7,67 ат.%, яку спостерігають при 0,75 ат.% нікелю у вихідному сплаві [1-2].

Встановлена структурна і температурна стабільність міжшарових ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  та підтверджена можливість використання гібридної структури (інтеркалатної системи  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ ) у приладних застосуваннях, зокрема, у магнітоелектроніці та спінтроніці [1-9].

Встановлено, за результатами комплексного дослідження методами СТМ/СТС і ДПЕ ПС кристалів  $\text{GaTe}$ , існування двох різних структур на ПС  $\text{GaTe}$ : гексагональної у макромасштабі і моноклінної, яка є випадковим чином розподілена на поверхні у наномасштабі [10-12]. Відповідно до отриманих результатів [10-12], встановлено, що поверхня  $\text{GaTe}$  не є плоскою і характеризується наявністю добре розвиненої сходинокатої структури, яка отримується внаслідок сколювання кристалу. Виявлена можливість локальної у наномасштабі реконструкції базової гексагональної структури в моноклінну, що пов'язана із кількістю поверхневих дефектів, таких як довільно розміщені сходинокати з висотою, яка дорівнює товщині одного пакету  $\text{Te-Ga-Ga-Te}$  [10-12]. Це свідчить, що ПС ШК  $\text{GaTe}$  є **непридатними** як підкладки для формування наногетеросистем на їх основі.

### Топографія та атомна структура поверхонь сколювання (100) кристалів $\text{In}_4\text{Se}_3$

Одержані СТМ-топограми вказують на існування періодичної, гофрованої структури на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  [13]. Одержані, вздовж основних напрямів, періодичні профілі співпадають зі сталими поверхневої ґратки вздовж відповідних напрямків ( $c(x)$ ,  $b(y)$ ), що вказує на те, що після сколювання поверхня (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не перебудовується і є мікроструктурно стабільною [13].

За картинами ДПЕ, встановлено, що симетрія оберненої ґратки і відношення значень сталих  $c^*/b^*$  двовимірних обернених ґраток (відповідно векторів  $b/c$  прямих ґраток) ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не залежить від часу експозиції при 295 К після сколювання у надвисокому вакуумі (НВВ), і вказує на те, що у цьому разі ґратка не перебудовується і ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є структурно стабільними [13-15].

Встановлена, за картинами ДПЕ, анізотропія лінійного розширення ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  за напрямками векторів сталих ґратки  $b$  та  $c$ : температурний коефіцієнт розширення за напрямком вектора сталої ґратки  $c$  є більшим, ніж температурний коефіцієнт розширення за напрямком вектора сталої ґратки  $b$ . Одночасно, відсутність зміни симетрії ДПЕ-картин, отриманих у широкому температурному діапазоні 77–295 К, засвідчує температурну стабільність ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  [13-16].

Обчислено, виходячи з отриманих експериментальних результатів зміни інтенсивності дифракційно-інтерференційних рефлексів, у діапазоні температур зразка 77-295 К, температуру Дебая та фактор Дебая-Уоллера для ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і встановлено, що вона відрізняється від температури для об'єму ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , що може бути обумовлено існуванням особливих нелінійних згинних коливань шару-пакету, як окремої структурної одиниці ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та зміни симетрії взаємодії атомів на поверхні порівняно з об'ємом [14-15].

Все вищенаведене засвідчує, що ПС (100) орторомбічних ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є **придатними** для використання як матриці/шаблони для формування наногетеросистем на їх основі.

## Металеві наносистеми на поверхнях сколювання кристалів селенідів індію

Досліджено топографію, морфологію та електронно-енергетичну структури методами СТМ та СТС, відповідно, срібних і напилених індієвих наноструктур на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Також вивчався елементно-фазовий склад ПС  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  методом ОЕС. Індієві наносистеми отримували методом напилення індію на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , срібні наноструктури та наносистеми утворювали сколюванням *in situ* попередньо інтеркальованого сріблом ШК  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$ , при цьому металічні наноструктури, які формуються у процесі інтеркалювання в об'ємі ШК  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  у міжшарових щільностях, “виходять” на ПС (100).

Отримано індієві гетеронаносистеми  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3(100)$  на наноструктурованій ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Встановлено, що формування низькорозмірних пірамідальних індієвих структур відбувається за механізмом Фольмера–Вебера аж до моменту утворення наноточками індію неоднорідної плівки, подальший ріст якої відбувається за механізмом Странського–Крастанова [17]. Також встановлено, що наноточки переважно формуються на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з низькою електропровідністю (рис. 1 а), а квазіодномірні структури – на поверхнях ШК з високою провідністю (рис. 1 б). Контроль об'ємної провідності кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , наноструктурована ПС (100) якого слугує підкладкою, є першим кроком до керування розмірністю індієвих наноструктур на початковій стадії їх росту.

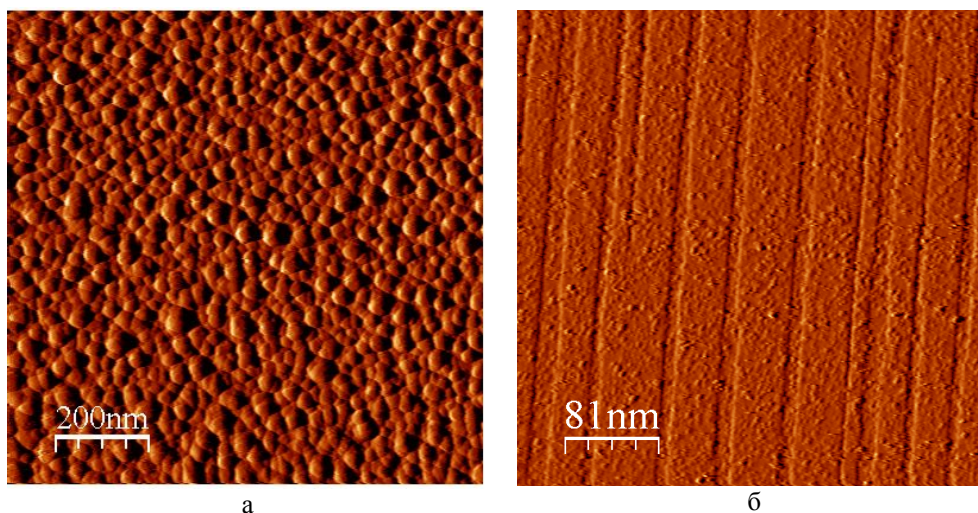


Рис. 1. СТМ-зображення НВВ сколів (100) (напруга зміщення 1,6-1,7 В, тунельний струм  $\approx 100$  пА) кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з низькою ( $\approx 0,01-0,05$  (Ом·см) $^{-1}$ ) (а) і високою ( $\approx 10-10^2$  (Ом·см) $^{-1}$ ) (б) провідністю після 480 с осадження  $\text{In}$ .

Наявність на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  самоінтеркалюючої надстехіометричної домішки індію разом з наноструктурованою борознистою матрицею визначає динаміку трансформації наноб'єктів: наноточки  $\rightarrow$  наношнур  $\rightarrow$  суцільні наноплівки на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Енергетично вигідною формою острівців є піраміди, які спостерігали в нашому ви-

падку (рис. 2) і які, як свідчать дані СТС (рис. 2 г, д), сформовані з індію.

Орієнтовані зародки виникають відповідно до розташування на ПС потенціальних ям і активаційних рядів з іонів індію  $\text{In}^+$  (рис. 3 а) у яких з мінімумом енергії розташовуються атоми індію  $\text{In}$ , що осаджуються, і внаслідок цього спостерігали орієнтаційний ріст низькорозмірних наноструктур індію та індієвих

наносистем на кристалічних шарах-пакетах ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (рис. 3 б).

Кластери індію, які наявні на початкових поверхнях (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , з концентраціями, що залежать від умов вирощування кристалу і які розміщені в певних місцях структури поверхні [17, 18], виступають як центри зародку

формування нової кристалічної фази індію, що формується на сколах в процесі наплення індію.

Орієнтаційний вплив підкладки на ріст гетеронаносистем 0D та 1D індію визначається не стільки силовими, скільки структурно-геометричними особливостями атомно шорстких ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

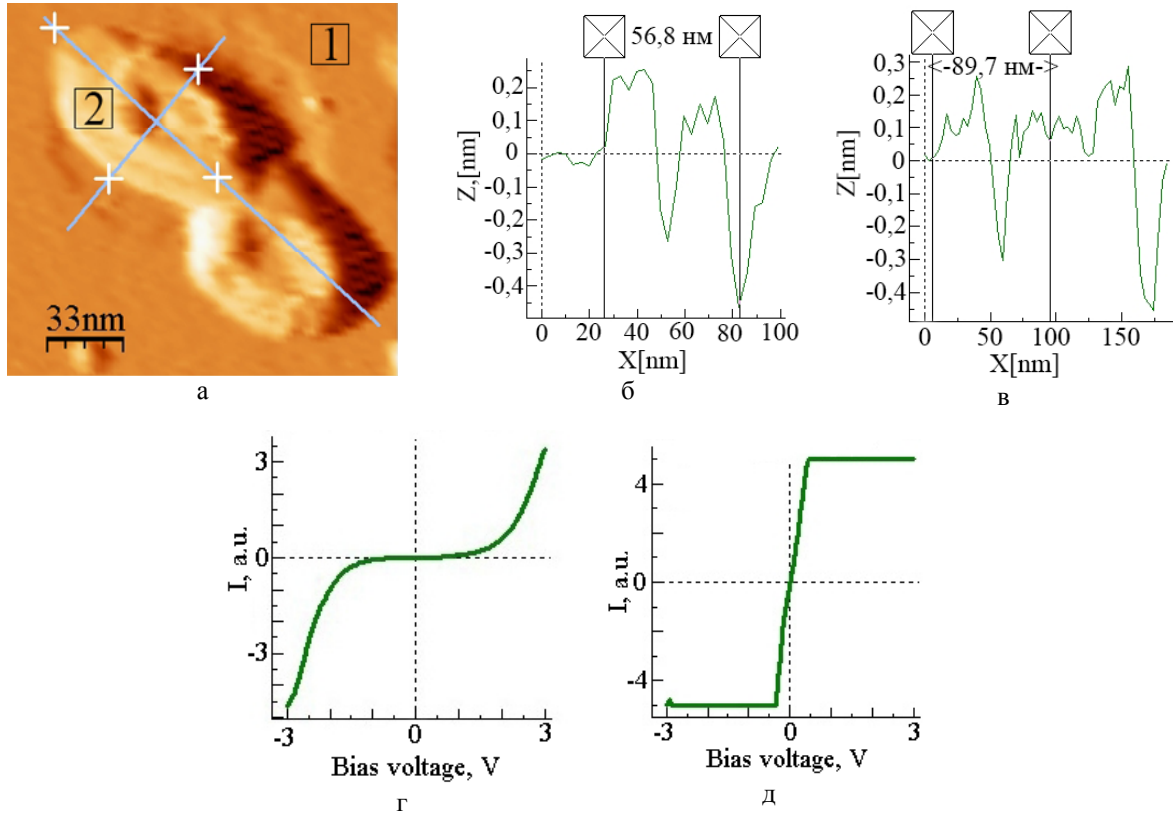


Рис. 2. СТМ зображення збільшеного фрагменту поверхні розміром  $147,5 \times 165 \text{ nm}^2$  (а), що отримане при напрузі зміщення  $-1,2 \text{ В}$  та струмі тунелювання  $84 \text{ пА}$ , та відповідні топографічні профілі поперек (б) та вздовж (в) індієвої наноструктури пірамідальної форми, отриманої напленням протягом  $25 \text{ с}$ . СТС дослідження ділянок поверхні 1 та 2 розміром  $16 \times 16 \text{ nm}^2$ , що представлені типовими ВАХ  $I(V)$ , які характерні для напівпровідника (г) – ділянка 1; для металу (д) – ділянка 2.

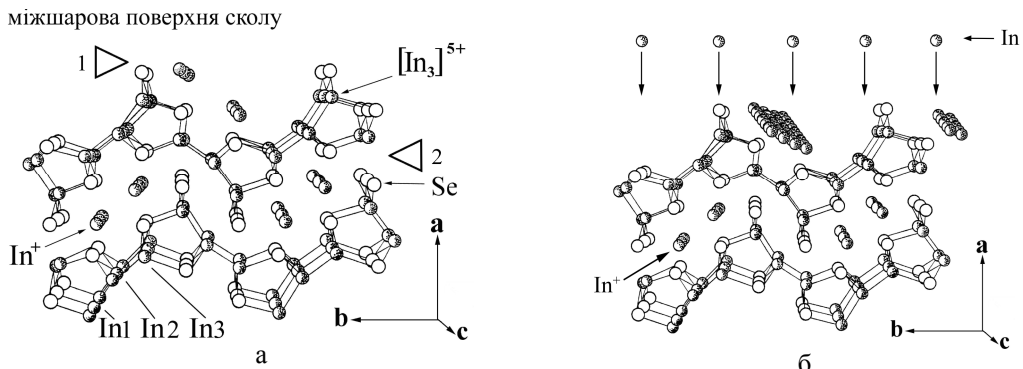


Рис. 3. Модельне зображення росту індієвих нанорозмірних структур на кластерах індію, що присутні на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ : а) Фрагменти міжшарових ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , відповідно до структури кристалу (проекція на площину (001)), з якого видно, які атоми “виходять” на поверхню. Трикутники на рисунку вказують напрям сколювання та номер сколу; б) Активаційний ріст на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , у випадку сколу 2.

Вперше отримані наногетеросистеми  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3(100)$  методом сколювання у НВВ, інтеркалатної шаруватої системи  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  вздовж міжшарових щілини, з почерговими напівпровідниковими шарами-пакетами  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та металевими

$\text{Ag}$  шарами [19, 20]. За результатами СТМ/СТС встановлена відсутність реконструкції ПС (100) спеціально інтеркальованих сріблом ШК  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$ , які показують добру відповідність параметрів поверхневої і об'ємної ґраток, та неоднорідний розподіл інтер-

каляту у наномасштабі (дрібнодисперсні кластери срібла) на ПС (100) ШК  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$ .

Встановлено, що поряд із наявністю локалізованих станів на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , зумовлених самоінтеркалятом індію, які характерні для спеціально неінтеркальованих кристалів, спостерігали стани, обумовлені сріблом, введеним у міжшарову щілину в процесі інтеркаляції. Крім того, СТС-спектри однозначно дають підстави зробити висновок про існування на ПС різних локальних ділянок, які виявляють або напівпровідникові, або суто металічні властивості [19, 20].

## Висновки

**1. Отримано наносистему  $\text{Ni}/\text{InSe}$  (0001) і встановлено**, що нікель, який міститься у міжшарових щілинах інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  ( $x=0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат.%) і, відповідно, на міжшарових ПС (0001) під час сколювання не взаємодіє зі селеном, індієм, а також з киснем і вуглецем. Максимальна концентрація нікелю на ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ , яку спостерігали при 0,75 ат.% нікелю у вихідному сплаві, становить 7,67 ат. %.

**2. Встановлена структурна і температурна стабільність** міжшарових ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ . Нікель, що міститься у міжшарових щілинах інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  і відповідно на їх ПС (0001), являє собою, переважно, дрібнодисперсну фазу металевих кластерів. Підтверджена можливість використання гібридної інтеркалатної системи  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  у магнітоелектроніці.

**3. Встановлено наявність на ПС кристалів  $\text{GaTe}$  різних фаз:** гексагональної у макромасштабі і моноклінної на локальному рівні. Експериментально з'ясовано, що поверхні кристалів  $\text{GaTe}$  зазнають реконструкції, так як після сколювання відбувається перебудова із базової гексагональної структури у моноклінну на нанорівні, і тому ПС ШК  $\text{GaTe}$  є непридатними як підкладки для формування індієвих гетеронаносистем  $\text{In}/\text{GaTe}$  з використанням їх ПС.

**4. Встановлена анізотропія температурного розширення ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$**  за напрямками векторів сталих ґратки  $b$  та  $c$ : температурний коефіцієнт розширення за напрямком вектора сталого ґратки  $c$  є більшим, ніж температурний коефіцієнт розширення за напрямком вектора сталого ґратки  $b$ , але водночас, немає зміни симетрії ДПЕ-картин, отриманих у температурному діапазоні 77–295 К. Це доводить температурну стабільність ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Розраховані значення сталих двовимірної ґратки, що

лежить у площині ПС (100) орторомбічних ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , отримані за картинами ДПЕ, збігаються з результатами, отриманими методами АСМ і СТМ та перебувають у межах похибки вказаних методик, задовільно збігаючись зі значеннями одержаними методом  $X$ -дифрактометрії.

**5. Розраховано фактор Дебая–Уоллера і температуру Дебая для ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$**  та встановлено, що вона відрізняється від температури Дебая для об'єму ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , що може бути обумовлено наявністю особливих нелінійних згинних коливань шару-пакету, як окремої структурної одиниці ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та зміни симетрії взаємодій атомів на поверхні, порівняно з об'ємом. Зроблено висновок, що наноструктуровані, борознисті й анізотропні ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  придатні для використання як матриці/шаблони для одержання поверхневих низькорозмірних наносистем – наноточок, нанодротів та інших впорядкованих наноструктур.

**6. Уперше отримано індієві гетеронаносистеми  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3$  (100)** на наноструктурованій ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Встановлено, що формування низькорозмірних пірамідальних індієвих наноструктур відбувається за механізмом Фольмера–Вебера аж до моменту утворення наноточками індію неоднорідної плівки, подальший ріст якої відбувається за механізмом Странського–Крастанова. Також встановлено, що наноточки переважно формуються на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з низькою електропровідністю, а квазіоднорідні структури – на поверхнях ШК з високою провідністю. Контроль об'ємної провідності кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , наноструктурована ПС (100) якого слугує підкладкою, є першим кроком до керування розмірністю індієвих наноструктур на початковій стадії їх росту.

**7. Вперше отримані наносистеми  $\text{Ag}/\text{In}_4\text{Se}_3$  (100)** і встановлена відсутність реконструкції ПС (100) спеціально інтеркальованих сріблом ШК  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  та неоднорідний розподіл інтеркаляту в наномасштабі (дрібнодисперсні кластери срібла) на ПС (100) ШК  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$ .

**8. Встановлені особливості формування досліджуваних наносистем**, які полягають у тому, що методом сколювання інтеркалатних систем ШК  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  та  $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{Se}_3$  отримуються несутільні, нанодисперсні фази інтеркалату на ПС. Лише методом напилення індію на ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  вдалося отримати впорядковані гетеронаносистеми  $\text{In}/\text{In}_4\text{Se}_3$  (100) на ПС – наноточки та нанощури.

## Література

1. П.В. Галій, П. Мазур, А. Ціжєвський, І. Р. Яровець, Т. М. Ненчук, Франк Сімон, Я.М. Бужук, В. Л. Фоменко, Журн. нано- та електрон. фіз., 8(1), 01012-1 (2016).
2. П. В. Галій, І. Р. Яровець, Франк Сімон, Я. М. Бужук, В. Л. Фоменко, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, Випуск XIX, 32 (2015).
3. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, A. Ciszewski, P. Mazur, I. R. Yarovets', 7<sup>th</sup> International Workshop on Surface Physics. Molecular Nanostructures, ( Trzebnica (Poland), 2015), P. 54.
4. I. R. Yarovets', ICSSOS (International Conference on the Structure of Surfaces) Workshop-3 on surface structure: Electron Diffraction for Quantitative Surface Structure Determination, ( Lodz (Poland), 2015), P. 12.
5. P. V. Galiy, Yaroslav B. Losovyj, T. M. Nenchuk, A. Ciszewski, P. Mazur, I. R. Yarovets', The XX<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, (Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2015), P. 49.

6. І. Р. Яровець, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання-2016” з міжнародною участю, (Київ, 2016), С. 39.
7. P. V. Galiy, P. Mazur, A. Ciszewski, I. R. Yarovets', T. M. Nenchuk, F. Simon, Ya. B. Losovyy, Ya. M. Buzhuk, International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2016), (Eurosvit, Lviv, 2016), P. 314.
8. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, P. Mazur, O. P. Poplavskyy, I. R. Yarovets', O. R. Dveriy, Ya. M. Buzhuk, XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, (Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2017), P. 215.
9. P. V. Galiy, P. Mazur, A. Ciszewski, T. M. Nenchuk, I. R. Yarovets', O. R. Dveriy, Ya. M. Buzhuk, International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2017), (SME Burlaka, Kiev, 2017), P. 713.
10. P. Galiy, T. Nenchuk, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber, and I. Yarovets', *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 37(6), 789(2015).
11. І. Р. Яровець, Т. М. Ненчук, III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи”, (РВВ Луцького НТУ, Луцьк, 2014), С. 262.
12. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, P. Mazur, O. P. Poplavskyy, I. R. Yarovets', The XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, (Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2015), P. 350.
13. П. В. Галій, Т. М. Ненчук, І. Р. Яровець, *Журн. нано- та електрон. фіз.*, 6(2), 02029-1 (2014).
14. П. В. Галій, Я. Б. Лозовий, Т. М. Ненчук, І. Р. Яровець, *Укр. фіз. журн.*, 59(6), 613(2014).
15. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, I. R. Yarovets', Ya. B. Losovyy, 6<sup>th</sup> International Workshop on Surface Physics. Functional Materials, (Niemcza (Poland), 2013), P. 51.
16. І. Р. Яровець, Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання-2014” з міжнародною участю, (ВП “ЕДЕЛЬВЕЙС”, Київ, 2014), С. 45.
17. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, P. Mazur, A. Ciszewski, I. R. Yarovets', International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2016), (Eurosvit, Lviv, 2016), P. 313.
18. P. V. Galiy, P. Mazur, A. Ciszewski, T. M. Nenchuk, I. R. Yarovets', International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2017), (SME Burlaka, Kiev, 2017), P. 712.
19. П. В. Галій, Т. М. Ненчук, А. Ціжевський, П. Мазур, Я. М. Бужук, І. Р. Яровець, *Металлофізика и новейшие технологии*, 35(8), 1031(2013).
20. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, P. Mazur, O. P. Poplavskyy, Ya. M. Buzhuk, I. R. Yarovets', The XIV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, (Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2013), P. 213.

**Галій Павло Васильович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки.

**Яровець Ігор Романович** – молодший науковий співробітник кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки.

**Дверій Остап Романович** – викладач кафедри електромеханіки та електроніки.



## ФІЗИКО-ХІМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

УДК 519.24

Ю.В. Кланічка

### Механізми взаємодії кисню з тонкими плівками халькогенідів металів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Приведені результати та виконаний узагальнений аналіз досліджень хімічного і фазового складу, а також електричних властивостей тонких полікристалічних плівок п्लомбум селеніду, підданих впливу атмосферного кисню. Запропоновано механізми взаємодії кисню із матеріалом плівок. Приведені результати досліджень залежностей електричних параметрів полікристалічних плівок п्लомбум халькогенідів різної товщини ( $d=(20-250)$  нм) від тиску кисню ( $P_{O_2}=10^{-4} - 104$  Па). Виявлено два різних механізми акцепторної взаємодії кисню із поверхнею тонких плівок. Запропоновано кристалохімічні механізми адсорбції кисню, що пов'язані із заміщенням халькогену, а також вкоріненням у тетрапорожнини щільної упаковки атомів п्लомбуму кристалічної ґратки основної матриці. Досліджено товщинні залежності ефективних і локальних значень електричних параметрів епітаксійних плівок PbTe, вирощених із парової фази. Показано, що окиснення плівок на повітрі вже при кімнатних температурах призводить до знакової інверсії типу провідності з n на p.

**Ключові слова:** тонкі плівки, халькогеніди свинцю, кисень, адсорбція, кристалохімічні механізми, структура, електричні властивості, неоднорідності, окиснення.

Yu. V. Klanichka

### Mechanisms of Interaction of Oxygen with Thin Films of Metal Chalcogenides

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

The results of researches of chemical and phase composition are resulted, and also electric properties of polycrystalline thin films of lead selenide, given influencing of atmospheric oxygen. The mechanisms of co-operation of oxygen with material of films are offered. Dependence of electric parameters of polycrystalline films of lead chalcogenides from different thickness ( $d = (20-250)$  nm) at the pressure of oxygen ( $P_{O_2}=10^{-4} - 10^4$  Pa) are explored. Found out two different mechanisms of aktseptornoy co-operation of oxygen with the surface of thin films. The Crystal Chemistry mechanisms adsorptions of oxygen, related to substituting for chalcogenides, and also taking root in tetraporozhnini of the dense packing of atoms of lead of crystalline grate of basic matrix are offered. Investigational weight dependences effective and local values electric parameters of epitaxy films PbTe, reared from a steam phase. It is rotined that oxidation films on air already at room temperatures results in a sign inversion as conductivity from n to p.

**Key words:** thin films, lead of selenid, oxygen, structure, electrical properties.

*Стаття поступила до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.*

#### I. Постановка проблеми дослідження

1. Тонкі плівки п्लомбум халькогенідів мають значний спектр практичного використання в

мікро- і оптоелектроніці: детектори і джерела випромінювання в інфрачервоній ділянці оптичного спектру, термоелектричні матеріали [1-5]. Пломбум селенід кристалізується у структурі

типу NaCl ( $a = 0,6122$  Нм), характерної для йонних кристалів. Ширина забороненої зони за 300 К складає  $\sim 0,29$  еВ. Ділянки гомогенності сполуки двостороння і сягає максимальної протяжності (49,9-50,29) ат. %Se за 1073 К. Таке відхилення від стехіометричного складу визначає механізм провідності матеріалу і, відповідно, значну концентрацію носіїв струму ( $10^{18}$ - $10^{20}$ ) $\text{см}^{-3}$  [3].

Фізико-хімічні властивості кристалів і, особливо тонких плівок плюмбум селеніду, а також параметри структур на їх основі суттєво залежать від характеру впливу атмосферного кисню. Не дивлячись на значну кількість публікацій, наприклад [6,7], за цієї теми багато проблем ще залишаються дискусійними і потребують вивчення.

У роботі зроблено аналіз результатів дослідження впливу [20] кисню на комплекс фізико-хімічних властивостей тонких полікристалічних плівок, витриманих на повітрі і відпалених у вакуумі.

2. Тонкі плівки халькогенідів металів є перспективними матеріалами для створення активних елементів оптоелектроніки, що функціонують в інфрачервоній ділянці оптичного спектра [5]. Високий рівень характеристик приладів, їх стабільність і відтворюваність у значній мірі залежать від двох важливих чинників: надійності фізико-хімічних параметрів технології одержання матеріалу із наперед заданими властивостями і знання фізики поверхневих явищ при взаємодії із оточуючим середовищем – атмосферним повітрям [4,9,10].

Найбільш активним атмосферним газом, що суттєво впливає на властивості плівок плюмбум халькогенідів є кисень [4,9]. Встановлено, що адсорбція молекул кисню призводить до утворення позитивного заряду із поверхневою концентрацією  $(1,7 - 6,0) \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$  і появою інверсійного шару на плівках n-типу, або збагаченого на основні носії шару у плівках р-типу провідності [11]. Зауважено, що, не дивлячись на значне число робіт, у літературі ще до цих пір ведуться дискусії відносно механізмів взаємодії кисню із поверхнею плівок. Так, зокрема, легуючий вплив кисню для тисків ( $10^{-7} - 10^{-4}$ ) Па автори [11] пояснюють моделюванням мобільних дефектів. Згідно цієї моделі міжвузлові атоми плюмбуму, які є донорами, дифундують при наявності атомів кисню із об'єму плівки (коефіцієнти дифузії  $10^{-4} \text{см}^2/\text{с}$ ) до її поверхні, де і взаємодіють із киснем.

У роботі [13] стверджується, що кисень взаємодіє тільки із катіонами плівки. Автори [12] вказують як на процеси проникнення кисню у матеріал плівок, так і на взаємну дифузію іонів металу до поверхні.

Дослідження властивостей плівок PbTe, вирощених у високому вакуумі  $\sim 2,7 \cdot 10^{-8}$  Па і експонованих за тиском кисню  $P_{\text{O}_2} = 1$  Па,

вказують, що зразки мають р-тип провідності із концентрацією дірок  $\sim 10^{17} \text{см}^{-3}$ , яку пов'язують з утворенням поверхневих акцепторних станів. Цей процес є зворотнім. Крім того, кисень інтенсивно адсорбується межами зерен, створюючи потенціальні бар'єри. Цей механізм є менш зворотній, так як атоми кисню тут сильніше пов'язані, ніж на поверхні.

У роботі [14] проведемо комплексні дослідження впливу атмосферного кисню на опір плівок плюмбум халькогенідів. Виявлено його акцепторну дію, яка залежить від товщини конденсату. Експериментальні результати автори пов'язують із захопленням киснем валентних електронів плюмбуму і утворенням оксидних комплексів.

У роботі [21] є уточнення механізмів взаємодії кисню із плівками плюмбум халькогенідів на основі кристалохімічних підходів.

Тонкі плівки плюмбум халькогенідів, окрім використання у матеріалах для створення детекторів та джерел випромінювання в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра [1], є перспективним як термоелектричний матеріал в середній ділянці температур (500-700 К) [4]. Встановлено, що їх властивості визначаються як технологічними чинниками процесу вирощування, так і умовами їх наступної експлуатації [17].

У роботі [22] вивчено закономірності зміни кінетичних параметрів за товщиною плівок телуриду свинцю під дією атмосферного кисню.

## II. Вплив кисню на процеси деградації фізико-хімічних властивостей плівок плюмбум селеніду

### 2.1. Експериментальна частина

1. Тонкі плівки плюмбум селеніду отримували випаровуванням у вакуумі порошку із наперед синтезованої сполуки. В якості підкладок використовувалися скляні пластинки, попередньо хімічно очищені. Температура витримувалася біля кімнатної. Товщина плівок сягала 50-100 нм. Частина плівок після отримання виймалася із вакуумної камери і витримувалася на повітрі за кімнатної температури до одного місяця.

Хімічний і фазовий склад плівок контролювали методами електронної оже-спектроскопії і X-променевої дифрактометрії. Параметри електричних властивостей плівок вимірювали у вакуумі компенсаційним методом.

### 2.2. Результати та обговорення

#### 1. Хімічний і фазовий склад плівок

Взаємодія плівок PbSe із атмосферним киснем призводить до істотного перерозподілу як первневого складу матеріалу, так і цілого комплексу його фізико-хімічних властивостей.

Аналіз складу методом Оже-електронної

спектроскопії великої кількості плівок за товщиною дозволив встановити деякі загальні закономірності. Так, зокрема на поверхні всіх зразків (рис. 1) виявлений тонкий шар товщиною 6,5-13,0 нм, склад якого значно відрізняється від складу вихідної матриці і має домішки карбону та кисню. В ряді випадків, для плівок PbSe, поверхня збагачена домішками хлору. При стравлюванні поверхні плівки має місце безперервне зменшення концентрації карбону та кисню, збільшення концентрації основних компонентів РЬ, Se (рис. 1, б). Витримка плівок на повітрі обумовлює зростання концентрації кисню на поверхні плівок (рис.2).

Результати X-променевого аналізу плівок PbSe, експонованих на повітрі (рис.3) підтверджують дані оже-спектроскопії про вплив кисню на їх фазовий склад. Так, зокрема, на дифрактограмах, крім відбивань від основної матриці (рис. 3, а,б), виявлено додатковий максимум біля кутів  $2\theta \approx 27^\circ$ , що відповідає міжплощинній відстані  $d = 0,331$  нм (рис. 3,б), характерної для плумбум оксиду Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [7].

## 2. Електричні властивості плівок

Експонування тонких плівок на повітрі обумовлює збільшення їх опору на 2-3 порядки величини по-відношенню до свіжовирощених. Наступний відпал таких плівок у вакуумі призводить до складної залежності провідності від температури (рис.4, крива 1а). Зокрема, після початкового зменшення питомої електропровідності, в інтервалі температур (300-360) К має місце її зростання в інтервалі температур (360-420) К із наступним різким зменшенням (420-450) К.

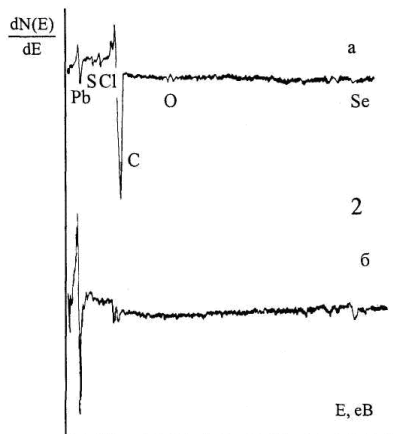


Рис. 1. Оже-спектри плівок PbSe: а – вихідні; б – протравлені на протязі 2 хв.

Крива охолодження плівки PbSe, експонованої на повітрі відповідає напівпровідниковому характеру зміни – електропровідність зменшується із пониженням температури (рис. 4, крива 1б).

При цьому початкові значення електричного опорів тонких плівок до початку нагрівання і після охолодження суттєво відрізняється. Повторний цикл нагрівання “нагрівання-охолодження”

призводить до суттєвого зменшення відносної зміни величини електричного опору (рис. 5, крива 1).

На температурних залежностях питомої електропровідності свіжовирощених неекспонованих на повітрі плівок під час нагрівання спостерігається тільки початкове зменшення провідності при наступному її зростанні (рис. 4, крива 2а). Крива охолодження має чисто напівпровідниковий характер (рис. 4, крива 2б).

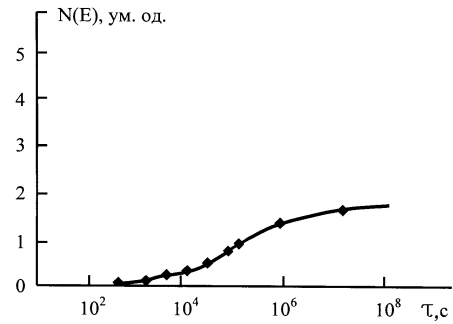


Рис. 2. Залежність інтенсивності кисню у плівках PbSe від часу експонування на повітрі.

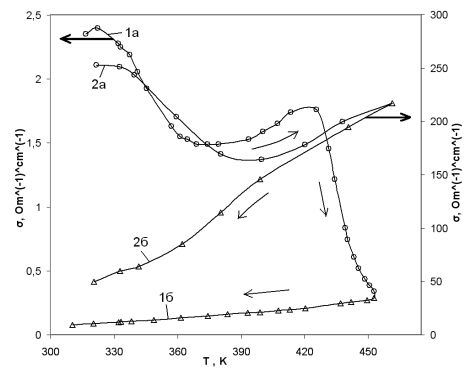


Рис. 3. X-променеві дифрактограми вихідного порошку (а) і плівок (б) PbSe, а також скляних підкладок(с) [7].

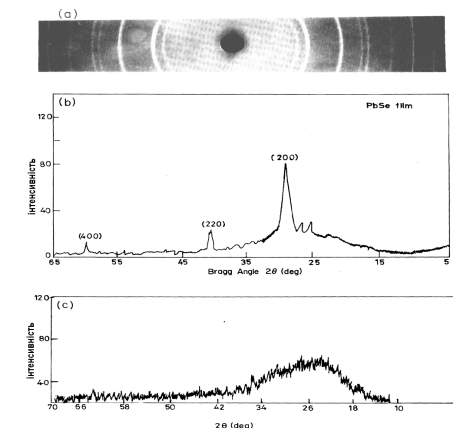
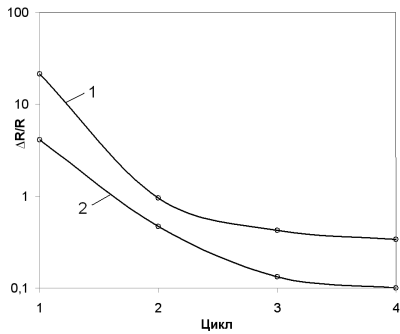
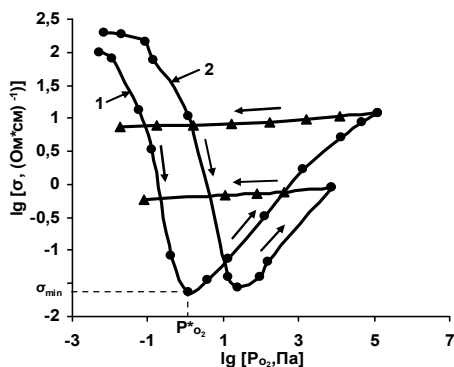


Рис. 4. Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок р-PbSe від температури відпалу у вакуумі. 1а, 2а – нагрівання; 1б, 2б – охолодження.

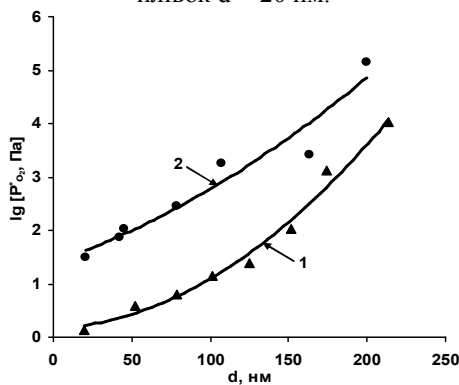




**Рис. 5.** Залежність величини відносної зміни електричного опору експонованих на повітрі (крива 1) і свіжовирощених (крива 2) плівок р-РbSe від порядку циклів «нагрівання-охолодження» за 330 К.



**Рис. 6** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ) тонких плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню ( $P_{O_2}$ ) у процесі циклювання за 300 К. Товщина плівок  $d = 20$  нм.



**Рис. 7** Залежність парціального тиску кисню  $P^*_{O_2}$ , що відповідає мінімальному значенню електропровідності  $\sigma_{min}$  (рис.6) для плівок PbTe(1) і PbSe(2) від товщини  $d$ .

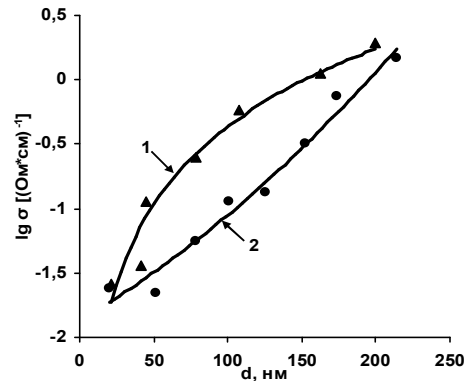
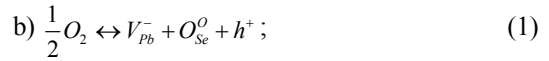
### 3. Аналіз результатів досліджень впливу кисню на плівки PbSe

Суттєве спостережуване зростання опору полікристалічних плівок PbSe, витриманих на повітрі, що відповідає значному зменшенню питомої електропровідності, можна пояснити утворенням оксидних фаз (рис. 3б), які формуються, найбільш ймовірно, на межах зерен і створюють значні потенціальні бар'єри для носіїв струму. Це і обумовлює зменшення їх рухливості і, відповідно, величини провідності.

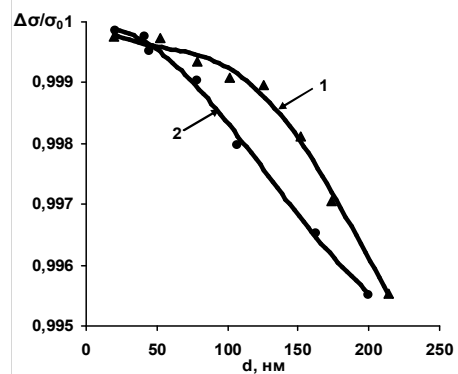
Складний характер зміни провідності плівок PbSe при нагріванні (рис. 4, крива 2а) пов'язаний із процесами десорбції кисню та проявом власної провідності.

Для PbSe селеніду свинцю акцепторний вплив кисню може здійснюватись за наступними двома механізмами [8]:

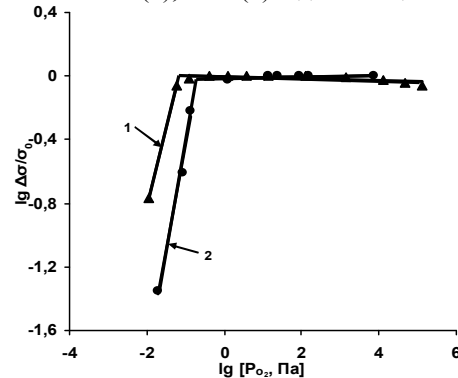
а) заміщення селену киснем і утворення вакансій свинцю:



**Рис. 8.** Залежність мінімального значення питомої електропровідності  $\sigma_{min}$  плівок PbTe(1) і PbSe(2) від їх товщини  $d$ .



**Рис. 9.** Залежність відносної зміни питомої електропровідності  $\Delta\sigma/\sigma_0$ , що відповідає  $P^*_{O_2}$  для плівок PbTe(1), PbSe(2) від їх товщини  $d$ .



**Рис. 10.** Залежність відносної зміни питомої електропровідності  $\Delta\sigma/\sigma_0$  плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню  $P_{O_2}$ .

б) входження кисню в міжвузля і його йонізація:



Спостережуване початкове зменшення питомої провідності плівок PbSe під час нагрівання у вакуумі (рис. 4, крива 2а) обумовлене десорбцією кисню із поверхні, який завжди присутній як у експонованих на повітрі, так і свіжо вирошених конденсатах (рис. 1). Різке зменшення питомої електропровідності при підвищених температурах витриманих на повітрі плівок PbSe (рис. 4 – крива 2а) обумовлене десорбцією кисню із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних витрат. При цьому для плівок р-PbSe, за рахунок зменшення кількості кисню у плівках, має місце значне спадання концентрації дірок, яке переважає їх зростання за рахунок власної провідності. Для свіжовирошених плівок цей процес не є характерним і тому більш явно проявляється власна провідність на кривих нагрівання (рис. 4, крива 2а). Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирошених плівок під час циклів “нагрівання-охолодження” значно менша, ніж експонованих на повітрі (рис. 5, крива 2).

### III. Властивості та механізми взаємодії кисню із тонкими плівками плюмбум халькогенідів

#### 3.1. Експериментальна частина

Тонкі плівки плюмбум халькогенідів отримували відкритим випаровуванням у вакуумі наважок синтезованих сполук з наступним осадженням пари на скляні підкладки. Товщина плівок варіювалася у межах (20 - 250) нм. Провідність плівок визначалася потенціометрично за різними значеннями тисків кисню  $P_{O_2} = (10^{-4} - 10^4)$  Па.

#### 3.2. Результати та обговорення

##### 1. Результати досліджень

Результати експериментів представлено на рис. 6-10. Із рис. 6-10 видно, що, як для плівок PbTe, так і PbSe, які мали початковий n-тип провідності, при першому циклі підвищення тиску кисню  $P_{O_2}$  має місце стрімке зменшення питомої електропровідності до досягнення мінімального значення  $\sigma_{min}$ . У інтервалі значень тисків  $P_{O_2}^*$ , які відповідають  $\sigma_{min}$  реалізується конверсія провідності у плівках з n-типу на р-тип.

Подальше підвищення тиску кисню  $P_{O_2}$  вже для плівок n-типу обумовлює зростання їх провідності (рис. 6). Встановлено, що значення тиску кисню  $P_{O_2}^*$ , що відповідає конверсії типу провідності зростає із збільшенням товщини плівок (рис. 7). При цьому також зростає і величина їх питомої електропровідності, що

відповідає  $\sigma_{min}$  (рис. 8). Зауважимо, що наступне перевакуування кисню не призводить до суттєвих змін провідності плівок (рис. 6 – зворотні криві). Крім того, відносна зміна питомої електропровідності ( $\Delta\sigma/\sigma_0$ ) під впливом кисню є максимальною для тонких плівок і спадає із зростанням їх товщини (рис. 9).

#### 2. Моделі взаємодії плівок із киснем

• *Адсорбційна модель.* При контакті свіжо вирошених плівок з киснем їх поверхня заповнюється молекулами  $O_2$ , тобто починається процес адсорбції. Поява адсорбованих молекул  $O_2$  на поверхні призводить до зміни властивостей плівок – питомої електропровідності (рис. 6). Процеси адсорбції, у випадку якщо поверхня містить адсорбційні центри одного типу, можна описати у рамках теорії Ленгмюра [15].

Відхилення від ленгмюрівського процесу адсорбції обумовлені неоднорідністю різних адсорбційних центрів. У цьому випадку доводиться мати справу з так званою ступеневою ізотермою Фрейндліха [15]:

$$N = CP^n, \quad (3)$$

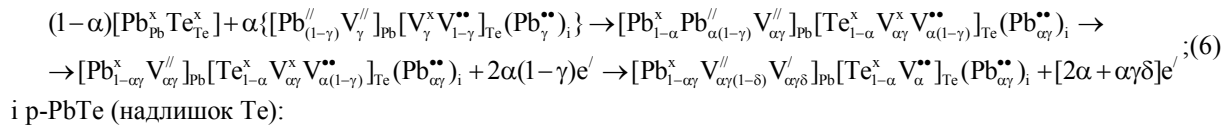
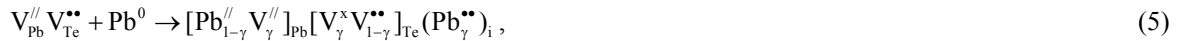
де N – поверхнева концентрація адсорбованих молекул; P – зовнішній тиск газу; C і n – сталі. Ріст концентрації адсорбованих молекул кисню буде призводити до відповідної зміни відносного значення питомої електропровідності:

$$\Delta\sigma/\sigma = C'P_{O_2}^n \quad (4)$$

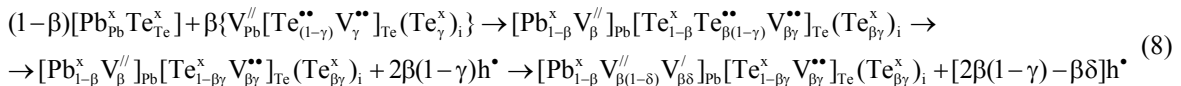
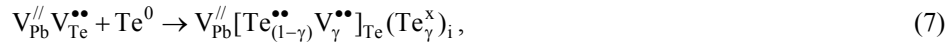
Аналіз результатів експериментів вказує (рис. 10), що існує не менше двох різних центрів адсорбції кисню поверхнями плівок PbTe і PbSe. Це, зокрема, підтверджує характер ізотерм, які мають чітко виражені дві прямолінійні ділянки у системі координат:  $\lg \Delta\sigma/\sigma_0 = f(\lg P_{O_2})$  (рис. 10).

• *Кристалохімічна модель.* Адсорбовані молекули можна означати як “домішки”, що проникли на поверхню плівок – дефекти кристалічної структури. При цьому адсорбовані молекули і кристалічна гратка утворюють єдину квантовомеханічну систему, в якій електрони адсорбованих молекул беруть участь у електронній підсистемі кристалічної гратки плівок.

Наведені вище експериментальні результати (рис. 6) однозначно підтверджують акцепторну роль кисню у плівках плюмбум халькогенідів. Можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із плівками можуть бути: як заміщення киснем аніонних вакансій у матеріалі n-типу, так і халькогену у плівках р-типу (механізм А), або ж вкорінення кисню у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів плюмбуму основної матриці (механізм В). Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду згідно [16] будуть мати вигляд відповідно для n-PbTe (надлишок Pb):



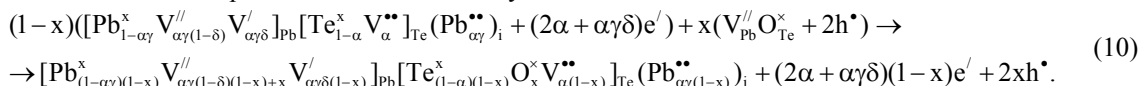
і р-PbTe (надлишок Te):



• Механізм А. Легуючий кластер для цього механізму запишеться так:



тоді кристалоквазіхімічне рівняння для n-PbTe:O буде мати такий вигляд:



Рівняння електронейтральності для (10) буде мати такий вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{Pb_i^{II}} [Pb_i^{II}], \quad (11)$$

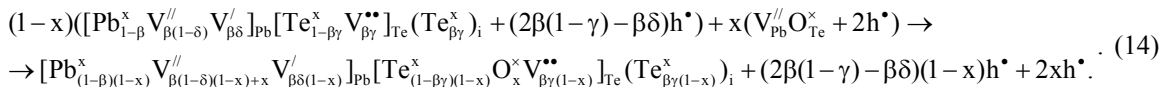
де  $p = 2Ax$ ,  $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)$ ,  $[V_{Pb}^{II}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{Te}^{II}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$ ,

$$[V_{Te}^{II}] = A\alpha(1-x),$$

$$[Pb_i^{II}] = A\alpha\gamma(1-x), \quad q_n = q_{V_{Pb}^{II}} = q_p = 1, \quad q_{V_{Pb}^{II}} = q_{V_{Te}^{II}} = q_{Pb_i^{II}} = 2. \quad (12)$$

$$n_H = A \left| (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) - 2x \right|. \quad (13)$$

Для р-PbTe:O відповідно:



Рівняння електронейтральності у випадку (14):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}], \quad (15)$$

де  $n = 0$ ,  $p = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$ ,  $[V_{Pb}^{II}] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{Te}^{II}] = A\beta\delta(1-x)$ ,

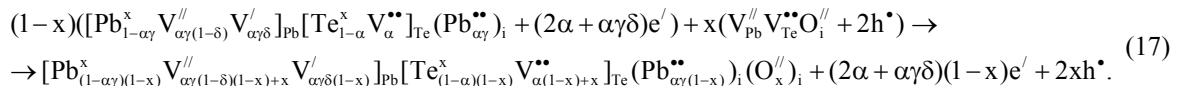
$$[V_{Te}^{II}] = A\beta\gamma(1-x),$$

$$q_n = q_{V_{Pb}^{II}} = q_p = 1, \quad q_{V_{Pb}^{II}} = q_{V_{Te}^{II}} = 2. \quad n_H = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x).$$

Механізм В. Легуючий кластер для цього випадку:



Кристалоквазіхімічне рівняння для n-PbTe:O матиме вигляд:



Рівняння електронейтральності для (17) буде мати такий вигляд:

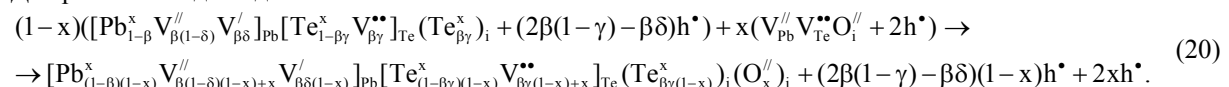
$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{O_i^{II}} [O_i^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{Pb_i^{II}} [Pb_i^{II}], \quad (18)$$

де  $p = 2Ax$ ,  $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)$ ,  $[V_{Pb}^{II}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{Te}^{II}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$ ,

$$[V_{Te}^{II}] = A(\alpha(1-x) + x), \quad [Pb_i^{II}] = A\alpha\gamma(1-x), \quad [O_i^{II}] = Ax, \quad q_n = q_{V_{Pb}^{II}} = q_p = 1, \quad q_{V_{Pb}^{II}} = q_{V_{Te}^{II}} = q_{Pb_i^{II}} = q_{O_i^{II}} = 2. \quad (19)$$

$$n_H = A \left| (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) - 2x \right|$$

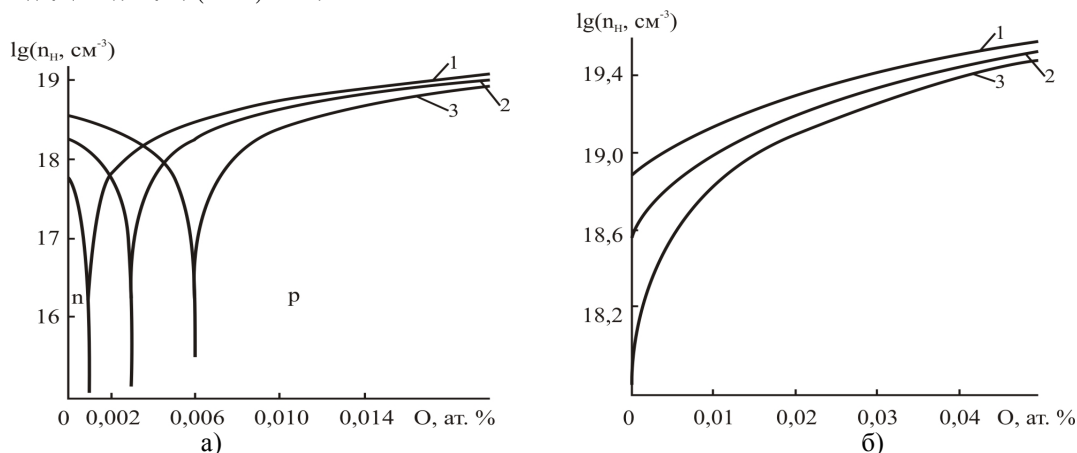
Для р-PbTe:O відповідно:



Рівняння електронейтральності для випадку (20) буде мати такий вигляд:

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{II}} [V_{Pb}^{II}] + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}] + q_{O_i^{II}} [O_i^{II}] = q_p p + q_{V_{Te}^{II}} [V_{Te}^{II}], \quad (21)$$

де  $n = 0$ ,  $p = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$ ,  $[V_{Pb}'] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{Pb}'] = A\beta\delta(1-x)$ ,  
 $[V_{Te}'] = A(\beta\gamma(1-x) + x)$ ,  $[O_i'] = Ax$ ,  $q_n = q_{V_{Pb}'} = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}''} = q_{O_i'} = q_{V_{Te}''} = 2$ .  
 $n_H = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$ . (22)



**Рис 11.** Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ( $n_H$ ) від вмісту легуючої домішки (O) у кристалах: а) n-PbTe:O для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb ( $\alpha$ , ат. %): 0,001 (1), 0,003 (2), 0,006 (3); б) p-PbTe:O для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Te ( $\beta$ , ат. %): 0,013 (1), 0,006 (2), 0,001 (3) для механізму А (В).

Рис. 3. Поява виключно вимушених коливань під час дії зовнішньої сили на лінійну коливальну систему [45, 46]: власні коливання системи (крискована лінія); вимушені коливання (суцільна лінія).

Результати розрахунку холлівської концентрації носіїв струму для різних механізмів (А і В) взаємодії кисню із плівками n- і р-типу зображено на рис. 6, а механізм (А) і рис. 6, механізм (В) відповідно.

#### IV. Обговорення результатів.

Таким чином, говорячи про взаємодію кисню з плівками пльомбум халькогенідів ми пропонуємо два кристалохімічні механізми: 1) заміщення киснем аніонних вузлів; 2) вкорінення кисню у міжвузля кристалічної ґратки основної сполуки.

Для цих двох механізмів кисень є ефективним акцептором і обумовлює зменшення концентрації електронів, конверсію провідності з n- на р-тип і подальше зростання концентрації дірок для плівок із початковою електронною провідністю (рис. 11,а).

Такий характер зміни ефективної холлівської концентрації із збільшенням вмісту кисню (рис. 11, а) повністю узгоджується із спостережуваною в експерименті зміною питомої електропровідності із ростом тиску кисню  $P_{O_2}$  (рис. 6). Так, зменшення концентрації електронів на початкових етапах експонування плівок в атмосфері кисню (рис. 11, а) є причиною зменшення питомої електропровідності (рис. 6). Мінімум питомої електропровідності  $\sigma_{min}$  (рис. 6) відповідає умовам конверсії типу провідності (рис. 11, а).

Подальший ріст питомої електропровідності (рис. 6) пов'язаний із збільшенням концентрації

дірок у плівках р-типу (рис. 11, а). Слід відзначити, що якщо на початкових етапах взаємодії з киснем (інтервал малих значень тиску кисню  $P_{O_2} = (10^{-4} - 10)$  Па) більш імовірно реалізується механізм А (кисень займає аніонні вузли), то при значних тисках кисню ( $P_{O_2} > 10$  Па) він займає міжвузлові позиції у кристалічній ґратці плівок.

При цьому, реалізація відзначених механізмів взаємодії кисню з плівками буде більш ефективною для тонкого конденсату, так як майже весь об'єм плівок бере участь у процесі взаємодії з киснем.

Той факт, що перевакуування кисню не призводить до змін у електропровідності плівок (рис. 6, зворотні криві), що пов'язано із значним хімічним зв'язком кисню із матеріалом плівок, і є характерним для хімічної адсорбції. Для матеріалу із початковим р-типом провідності кисень спричиняє тільки зростання концентрації основних носіїв – дірок (рис. 11, б).

#### IV. Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок пльомбум телуриду

##### 4.1. Експериментальна чатина

Досліджувані монокристалічні тонкі плівки PbTe були отримані термічним випаровуванням наперед синтезованого матеріалу n-типу провідності. Осадження проводились на підкладці KCl (001) Вирощування плівок здійснювали за постійної температури підкладки  $T_n = 520-570K$  [4]. Товщину плівок задавали часом осадження

пари, та вимірювали за допомогою каліброваного кварцового резонатора. Структура тонкої плівки досліджувалася за допомогою X-променевого дифрактометра.

Зразки для вимірювання ефекту Холла і електропровідності мали чотири холлівських і два струмових зонди. Виміри проводили на постійному струмі у постійному магнітному полі 0,8 Тл. При цьому виключення впливу побічних гальвано- і термомагнітних ефектів забезпечували усередненням результатів вимірів за різними напрямками струму і магнітного поля. Похибка вимірів не перевищувала 5%.

Коефіцієнт термо-е.р.с. вимірювали відносно зразка міді з похибкою, яка не перевищувала 3%.

Усі вимірювання здійснювались на свіжоприготовлених зразках за кімнатних температур.

## 4.2. Результати досліджень та обговорення

### 1. Результати досліджень

Залежності питомої електропровідності  $\sigma$ , сталої Холла  $R_H$ , холлівської концентрації  $n$ , рухливості носіїв  $\mu$  і коефіцієнта термо-е.р.с.  $S$  від товщини осаджених плівок наведено на рис. 12 [18]. Із рис. 12 видно, що у плівках має місце розмірний ефект для досліджуваних електричних параметрів. Так, зокрема, за малих товщин  $d$  плівок питома електропровідність зростає, особливо різко, якщо товщина плівки  $d < 100$  нм (рис. 12, а – крива 1).

Результати вимірювань  $S$  (рис. 12, в) показали, що тонкі плівка PbTe з  $d \leq 125$  нм є р- типу провідності. Поряд з цими значеннями товщини  $d$ , виникає знакова інверсія у типі основних носіїв. Зі збільшенням товщини плівки, коефіцієнт термо-е.р.с. стає насиченим, досягаючи величин, які близькі до значень для масивних кристалів n-PbTe без домішок.

Результати вимірювань  $R_H$  (рис. 12, а – крива 2) підтверджують знакову інверсію типу провідності з р на n при зростанням товщини плівки. У межах товщин плівки  $d \approx 150 - 250$  нм,  $R_H$  залишається практично незмінним.

### 2. Теоретична частина

Виміряні ефективні кінетичні параметри (рис. 12) є певними інтегральними величинами і залежать від профілю розподілу концентрацій носіїв заряду та питомої електропровідності, тобто локальних значень.

У загальному випадку ефективні електричні параметри плівок пов'язані з відповідними дійсними значеннями співвідношеннями [19]:

$$\sigma(d) = \int_0^d \sigma(z) dz / d; \quad (23)$$

$$R_H(d) = \frac{\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz}{d \sigma^2(d)}; \quad (24)$$

$$S(d) = \frac{\int_0^d S(z) \sigma(z) dz}{d \sigma(d)}; \quad (25)$$

$$\mu(d) = R_H(d) \sigma(d). \quad (26)$$

Тут:  $\sigma(z)$ ,  $R_H(z)$ ,  $S(z)$ ,  $\mu(z)$  – дійсні значення питомої електропровідності, коефіцієнта Холла, коефіцієнта термо-е.р.с. і холлівської рухливості на товщині  $z$ , а отже є функціями розподілу відповідних параметрів за товщиною плівки;

$z$  – координата в напрямку нормалі до поверхні плівки ( $z = 0$  відповідає межі розділу – плівка вільна поверхня);

$d$  – товщина плівки.

Елементарні шари  $dz$  плівки, як видно з формули (24), вносять вклад в інтегральне значення  $R_H$ , пропорційний їх коефіцієнту Холла і питомій електропровідності (23), при чому вклад може бути протилежним у залежності від знаку  $R_H(z)$ . Аналогічно поводить себе вклад елементарних шарів  $S(z)$  в інтегральне значення коефіцієнта термо-е.р.с. (25).

Якщо  $d_i \pm \Delta d/2$  – товщини плівок, які відрізняються внеском наступного елементарного шару;  $z$  – координата цього шару, то на основі (23) – (26), вважаючи, що локальні кінетичні параметри елементарних шарів товщиною  $\Delta d$  є в них рівнозмірними по  $z$ , отримаємо:

$$\int_0^d \sigma(z) dz = \sigma(d) d; \quad (27)$$

$$\int_{d_i - \frac{\Delta d}{2}}^{d_i + \frac{\Delta d}{2}} \sigma(z) dz = \sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right). \quad (28)$$

Інтегруючи в точках елементарного шару

$$d_i + \frac{\Delta d}{2} \text{ і } d_i - \frac{\Delta d}{2} \text{ отримаємо:}$$

$$\sigma(z) = \frac{\left[ \sigma \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i + \frac{\Delta d}{2} \right) - \sigma \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \cdot \left( d_i - \frac{\Delta d}{2} \right) \right]}{\Delta d}. \quad (29)$$

Для холлівського коефіцієнта:

$$\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz = R_H(d) \sigma^2(d) d; \quad (30)$$

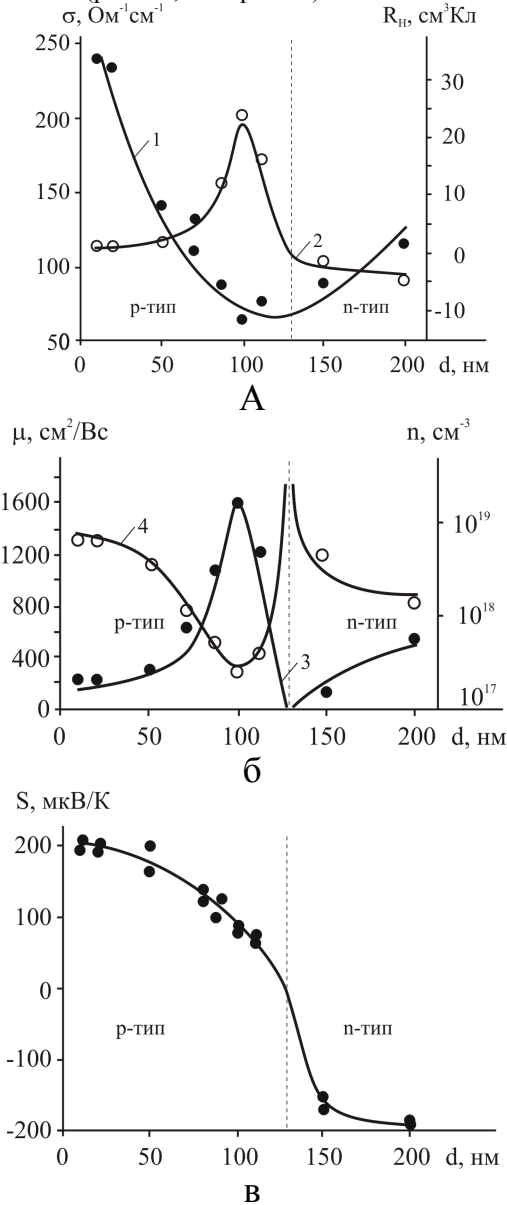
### 3. Аналіз та обговорення результатів

З рис. 13 бачимо, що для вирощених описаним методом плівок мають місце суттєві неоднорідності електричних параметрів по товщині. Так, зокрема, ефективні (рис. 12) і локальні (рис. 13) значення електричних параметрів виявляють на поверхні ділянки із дірковою провідністю.

Характерною особливістю співвідношень між ефективними та локальними значеннями електричних параметрів плівок є те, що під час реалізації р-n-переходу вони ведуть себе по-різному. Ефективні значення концентрації носіїв заряду мають максимальні значення, а їх локальні величини – мінімальні (рис. 13, б – крива 4). В той

же час як зміна холлівських рухливостей відбувається у протилежному напрямку: ефективні значення зменшуються (рис. 12, б – крива 3), а локальні – зростають (рис. 13, б – крива 3).

Іншою особливістю профілів електричних параметрів плівок є те, що в міру зменшення товщини локальні значення концентрації дірок зростають (рис. 13, б – крива 4).

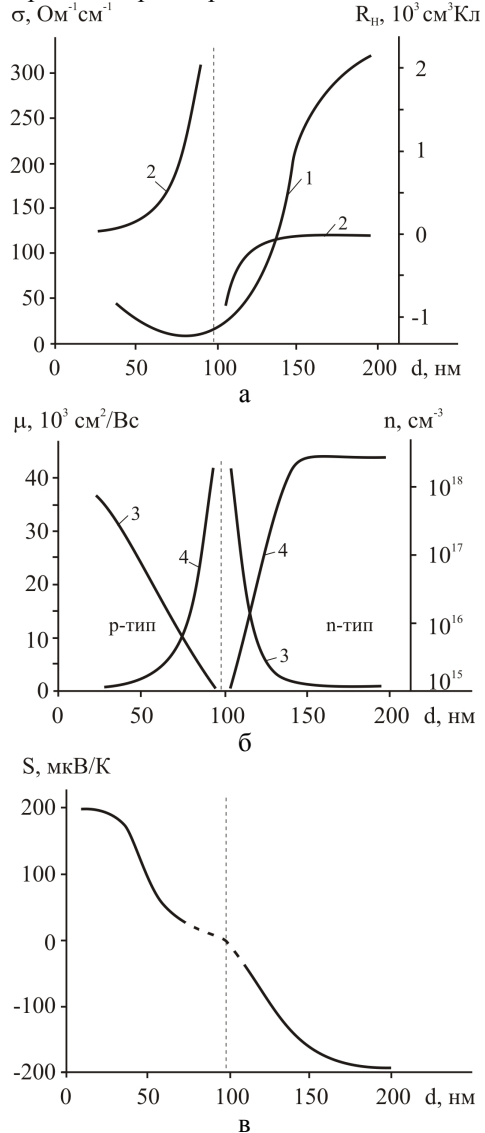


**Рис. 12.** Розподіл за товщиною ефективних значень електричних параметрів [(а):  $\sigma$  – крива 1,  $R_H$  – крива 2; (б):  $\mu$  – крива 3,  $n$  – крива 4; (в) –  $S$ ] плівок PbTe [18].

Отримані результати можна інтерпретувати наступним чином. Оскільки телур – це компонент, який найшвидше випаровується, то можна було б сподіватись, що плівки PbTe насичені Pb, а отже мають вищі концентрації носіїв заряду n-типу. Це наводить на думку, що носії заряду p-типу в тонких плівках PbTe виникають у результаті окиснення поверхні на повітрі за кімнатної

температури.

У будь-якому випадку неоднорідність плівок варто враховувати під час інтерпретації експериментальних результатів. Внаслідок неоднорідності провідності матеріалу за товщиною, визначені з вимірювань ефекту Холла і електропровідності концентрація і рухливість носіїв струму є певними усередненими величинами, що залежать від профілю розподілу. Більше того, навіть тип провідності в деяких випадках може бути усередненою величиною. Такий стан має місце, коли в плівці спостерігається p-n-перехід.



**Рис. 13.** Профілі розподілу за товщиною локальних значень електричних параметрів плівки PbTe: [(а):  $\sigma$  – крива 1,  $R_H$  – крива 2; (б):  $\mu$  – крива 3,  $n$  – крива 4; (в) –  $S$ ].

На рис. 13, враховуючи експериментальні результати і отримані вирази (29) – (36), наведено профілі локальних значень кінетичних коефіцієнтів для досліджуваних плівок.

Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок виначається за:

$$R_H(z) \sigma^2(z) = \frac{R_H\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - R_H\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right)}{\Delta d} \quad (31)$$

Підставивши  $\sigma(z)$  у (31) одержимо:

$$R_H(z) = \frac{\left[ R_H\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - R_H\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \sigma^2\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \right] \cdot \Delta d}{\left[ \sigma\left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i + \frac{\Delta d}{2}\right) - \sigma\left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \cdot \left(d_i - \frac{\Delta d}{2}\right) \right]^2}; \quad (32)$$

$$\mu(z) = R_H(z) \sigma(z); \quad (33)$$

$$(z) = \frac{1}{R_H(z) \cdot e}. \quad (34)$$

Аналогічно для коефіцієнта термо-ерс :

$$\int_0^d S(z) \sigma(z) dz = S(d) \sigma(d) d; \quad (36)$$

### Висновки

1. Приведено результати дослідження хімічного і фазового складу, а також електричних властивостей витриманих на повітрі полікристалічних плівок р-PbSe (р - провідності).

2. Показано, що поверхня експонованих на повітрі плівок PbSe насичена акцепторною домішкою – киснем, який, крім того, утворює оксид Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

3. Вакуумний відпал витриманих на повітрі плівок р-PbSe обумовлює складний характер зміни питомої електропровідності із температурою, що пов'язано із процесами десорбції кисню і проявом власної провідності.

4. Приведено експериментальні результати залежності питомої електропровідності полікристалічних плівок PbTe і PbSe різної товщини (d = (20 – 250) нм) від тиску кисню (P<sub>O2</sub> = (10<sup>-4</sup> – 10<sup>4</sup>) Па).

5. Встановлено, що кисень виявляє

6. акцепторну дію, яка веде до конверсії типу провідності для плівок n-типу.

7. Запропоновано кристалохімічні механізми взаємодії кисню із поверхнею плівок плюмбум халькогенідів.

8. Показано, що, якщо за малих тисків кисню P<sub>O2</sub> = (10<sup>-4</sup> – 10) Па домінує механізм заміщення киснем анійонних вузлів, то за P<sub>O2</sub> > 10 Па – вкоріння кисню у міжвузля кристалічної ґратки плівок.

9. Досліджено розподіл за товщиною ефективних і локальних значень електричних параметрів для плівок PbTe, вирощених із парової фази на сколах монокристалів KCl.

Для плівок із усередненою електронною провідністю на поверхні виявлено шар р-типу. Показано, що він виникає внаслідок акцепторної дії атмосферного кисню вже за кімнатних температур.

### Література

1. J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // J.Luminescence. 7, pp. 524-541 (1973).
2. Л.С. Поласоник, В.И. Сорокин. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М. 296 с. (1973).
3. Н.Н. Берченко, К.Н. Гейман, Д.В. Маневсенко. Методы получения р-п-переходов и барьеров. в халькогенидах свинца и растворов на их основе // Зарубежная электронная техника, 14, сс. 30-70 (1977).
4. Д.М. Фрейк, М.А. Галуцак, Л.Й. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок. Вища школа. Львов. 152 с. (1988).
5. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup>. Наука. М. 196 с. (1975).
6. Дж.Н. Земел. Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственных соединений. В кн. Поверхностные свойства твердых тел. Под ред. М. Грина. Мир. М, сс. 317-428 (1972).

7. V.D. Das, K.S. Bhat. Electrical conductivity of air-exposed and unexposed lead selenide thin films: Temperature and size effects // *Physical Review B*, 40 (11), pp. 7696-7703 (1989).
8. Б.М. Рувінський. Рівноважні концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe при вирощуванні з парової фази і окисленні // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), сс. 565-577 (2001).
9. Поверхностные свойства твердых тел. Под. ред. М. Грина. Мир, М., 432 с. (1972).
10. Ф.Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. Наука. М. 431с. (1987).
11. E. Parker, D. Williams. The kinetics and electrical effect of oxygen sorption on uncontaminated PbTe thin films // *The solid Films*. 35(3), pp. 373-395 (1976).
12. И.П. Воронина, С.А. Семилетов. Структура и электрические свойства монокристалльных плёнок PbTe // *Физика и техника полупроводников*, 6(6), сс. 1898-1900 (1964).
13. Л.С. Палатник, Л.Г. Петренко, Ю.А. Волков. Кристаллохимический механизм влияния O<sub>2</sub> и толщины монокристалльной плёнки PbS на смену типа проводимости // *Физика и техника полупроводников*. 15(5), сс. 1427-1429 (1973).
14. K. Seetharama Bhat, V. Damodara Das. Electrical-conductivity changes in PbTe and PbSe films on exposure to the atmosphere // *Physical Review B*. 32(10), pp. 6713-6719 (1985).
15. В.В. Лобанов, П.Е. Стрижак. Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. Наукова думка, Київ. 284с. (2007).
16. Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(2). – с. 366-373 (2007)
17. А.Н. Ковалев, В.В. Остробородова, В.И. Парамонов, П.И. Фоломин. Проявление неоднородностей в нелегированных халькогенидах свинца по гальваномангнитным свойствам // *Физика и техника полупроводников*, 23(11), сс. 2039-2048, (1989).
18. E. I. Rogacheva, I. M. Krivulkin, O. N. Nashchekina, A. Yu. Sipatov, and V. V. Volobuev. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films // *Applied physics letters*. 78(12), pp. 1661-1663. (2001).
19. Д.М. Фреїк, Я.П. Салій, О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калинчук. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), сс. 711-718, (2001).
20. М.О. Галушак, Ю.В. Кланічка, Г.Д. Матеїк, О.Л. Соколов, Я.С. Яворський. Вплив кисню на процеси деградації фізико-хімічних властивостей плівок селеніду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 8, № 2 сс. 301-304, (2007).
21. Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, Л.В. Туровська, Г.Д. Матеїк. Механізми взаємодії кисню із тонкими плівками халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 9, № 2 сс. 255-260, (2008).
22. Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Т. Харун, Г.Д. Матеїк. Вплив кисню на профілі електричних параметрів монокристалічних плівок телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 10, № 2, сс. 303-306, (2009).



---

---

## ФІЗИКО-ХІМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

---

---

УДК 519.24

Ю.В. Кланічка

### Бар'єрні та розмірні ефекти у властивостях тонких плівок плюмбум халькогенідів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Досліджено залежності електричного опору (електропровідності) тонких плівок PbTe різної структурної досконалості (монокристал, полікристал) від їх товщини та температури. У рамках наближення середнього вільного пробігу носіїв заряду розраховано кінетичні параметри плівок. Встановлено, що для монокристалічних плівок середня довжина вільного пробігу на порядок величини перевищує її значення для полікристалу.

**Ключові слова:** тонкі плівки, плюмбум халькогеніди, розмірний ефект, електричні властивості.

Y.V. Klanichka

### Barrier and Size Effects in Properties of Thin-Films Lead of Chalcogenides (review)

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

Chemical and phase compositions, crystalline structure, electric properties of lead teluridude films, annealed on air and vacuum has been investigated. It have been studied, that difficult character of properties changing of PbTe films is related to the processes of exposing on atmospheric oxygen on air and desorption of telurude and oxygen in a vacuum. Electric resistance dependences (electric conductivity) of thin-films PbTe different structural perfection (monocrystal, polycrystal) on their thickness and temperature are research. In the network approximation carrier middle free run the kinetic parameters of thin-films are count. It is set that for monocrystal films middle length of free run on the order exceeds its value for polycrystal. There were brought the results of analysis of magnetic resistance, thermo e.m.f. coefficient, carriers mobility of monocrystalline and polycrystalline lead selenide films, deposited from steam phase on spalling of crystals (111) BaF<sub>2</sub> and on strip of polyamide PM-1. It was obtain an influence of drift barrier in polycrystal PbSe films on transport phenomena.

**Key words:** thin films, lead of selenid, oxygen, structure, electrical properties

*Стаття постуила до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.*

## I. Постановка проблеми

Тонкі плівки плюмбум халькогенідів знайшли широке застосування в інфрачервоній техніці та термоелектриці [1-4]. Наприклад, плюмбум телурид характеризується двосторонньою ділянкою гомогенності, яка сягає за 1048 К від 49,994 до 50,013 ат. % Te [5]. Це обумовлює n-тип провідності при переважанні плюмбуму відносно стехіометричного складу, чи p-тип при надлишку

телуру [5]. Не дивлячись на вже достатньо тривалі дослідження, ще і зараз немає єдиного уявлення відносно виду і зарядового стану власних точкових дефектів [6]. Вважають, що в залежності від технологічних чинників одержання і відпалу може існувати широкий спектр зарядових станів точкових дефектів – від електронейтральних до двократно заряджених [6]. Термообробка плівок в атмосфері кисню і вакуумі суттєво впливає на зміни дефектної підсистеми та на їх властивості

[7].

У роботі [8] досліджено процеси деградації властивостей полікристалічних плівок плюмбум телуриду, які відпалені на повітрі та у вакуумі.

Обмеженість розмірів тонких плівок в одному напрямку, їх товщина ( $d$ ), та величина кристалічних зерен ( $D$ ) обумовлюють зменшення середньої довжини вільного пробігу ( $l_0$ ) носіїв електричного струму. Останнє впливає на розмірну і температурну залежності електричного опору ( $\rho$ ) [9-13]. Розрізняють зовнішній (ЗРЕ) та внутрішній (ВРЕ) розмірні ефекти [11]. Якщо у першому випадку домінує вплив товщини плівки, то у другому – поряд із ЗРЕ суттєву роль відіграє розсіювання носіїв електричного струму на межах кристалітів. Теорія ЗРЕ вперше була розроблена Фуксом (Fucks) (1938 р.) та Зондгеймером (Sondheimer) (1950-1952 рр.) для монокристалічної плівки з використанням означення коефіцієнта дзеркальності [14]. За визначенням цей параметр дорівнює відношенню кількості носіїв електричного струму (електронів і дірок), які відбилися від поверхні плівки, до їх загальної кількості, які потрапили на поверхню. У тому випадку, коли змінюється величина імпульсу носія струму (у моделі Фукса-Зондгеймера – вільні електрони), мова йде про дифузне відбивання ( $0 \leq p \leq 1$ ). Якщо ж імпульс змінює лише напрямок, то це відповідає дзеркальному відбиванню ( $p = 1$ ). Маядас і Шацкес (Mayadas and Satzkes) (1970 р.) запропонували модель провідності для полікристалічних плівок, яка приймає до уваги домішкове і ґраткове розсіювання, поверхневе розсіювання і розсіювання на межах зерен [15, 17]. Так як вираз для розмірного ефекту у цій моделі достатньо ускладнений і важко звіряється з експериментом Тейлер (Tellier) (1977 р.) успішно запропонував модель ефективного середнього вільного пробігу, яка подібна до опису Фукса-Зондгеймера і дає можливість експериментальної перевірки [18]. Що стосується тонких плівок халькогенідів, то розмірні ефекти вивчаються у ряді робіт [19-22]. Однак залишаються поза увагою дослідження стосовно впливу структурного стану плівок на їх кінетичні параметри.

У роботі [23] зроблена спроба систематизації результатів досліджень впливу товщини плівок PbTe різної структурної досконалості на їх електропровідність та середню довжину вільного пробігу носіїв заряду.

Наявність у напівпровідникових плівках макронеоднорідностей, пов'язаних з присутністю міжблокових меж, може істотно впливати на механізми перенесення заряду в електричних і магнітних полях [24, 25]. Така поведінка плівкових структур обумовлена існуванням на межах блоків локалізованих станів, енергія яких для плюмбум халькогенідів близька до межі відповідної дозволеної зони (зони провідності для

n-типу і валентною - для p-типу). Ці стани можуть захоплювати носії заряду, які переміщуються під дією зовнішніх полів. Таким чином, виникає дрейфовий бар'єр, висота якого у вироджених напівпровідниках залежить від положення рівнів хімічного потенціалу [26, 27].

Наявність значного дрейфового бар'єру в полікристалічних плівках повинна сприяти зменшенню електропровідності, зростанню термо-е.р.с. і зміни знаку коефіцієнта поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена. Вплив бар'єрів повинен позначатися також на механізмах розсіювання носіїв заряду [28]. Відмічені особливості бар'єрних структур успішно використовують у напівпровідниковому приладобудуванні, що робить дане завдання особливо актуальним.

Тонкі плівки PbSe вигідно відрізняються тим, що незначна анізотропія поверхні Фермі не сильно впливає на енергетичний стан конденсату, обумовлений блочною структурою.

Слід також зазначити, що на величину міжзеренних бар'єрів суттєво впливає також атмосферний кисень, який є ефективним акцептором [29]. У роботі [30] приведені результати дослідження бар'єрних ефектів та транспортні процеси в плівках плюмбум селеніду.

## II. Деградація плівок PbTe при відпалі на повітрі і вакуумі

### 2.1. Експериментальна частина

Плівки плюмбум телуриду свинцю отримували випаровуванням у вакуумі порошку із наперед синтезованої сполуки [8]. В якості підкладок використовувалися скляні пластинки, попередньо хімічно очищені. Температура осадження витримувалася біля кімнатної. Товщина плівок сягала 50-100 Нм. Частина плівок, після отримання, виймалася із вакуумної камери і піддавалася відпалу на повітрі. У вакуумі проводився відпал як експонованих на повітрі плівок, так і свіжовирощених.

Хімічний і фазовий склад плівок контролювалися методами електронної Оже-спектроскопії і X-променевої дифрактометрії. Електричні властивості плівок вимірювали компенсаційним методом.

#### 2.1 . Хімічний і фазовий склад плівок

Взаємодія плівок PbTe із атмосферним киснем призводить до істотного перерозподілу як елементного складу матеріалу, так і цілого комплексу його фізико-хімічних властивостей (рис. 1 – рис. 5).

Аналіз складу методом Оже-електронної спектроскопії значної кількості плівок PbTe по товщині дозволив встановити деякі загальні закономірності. Так, зокрема, на поверхні всіх зразків (рис. 1) виявлений тонкий шар товщиною 6,5-13,0 Нм, склад якого значно відрізняється від

складу вихідної матриці і має домішки кисню. У ряді випадків, поверхня плівок PbTe збагачена домішками хлору (рис. 1). При стравлюванні поверхні плівки має місце безперервне зменшення концентрації кисню та збільшення концентрації основних компонентів - Pb і Te (рис. 1, б). Витримка плівок на повітрі, чи тим більше їх відпал, обумовлює зростання концентрації кисню на поверхні плівок (рис. 2, 3). Це підтверджує той факт, що адсорбція кисню переважно проходить на поверхні.

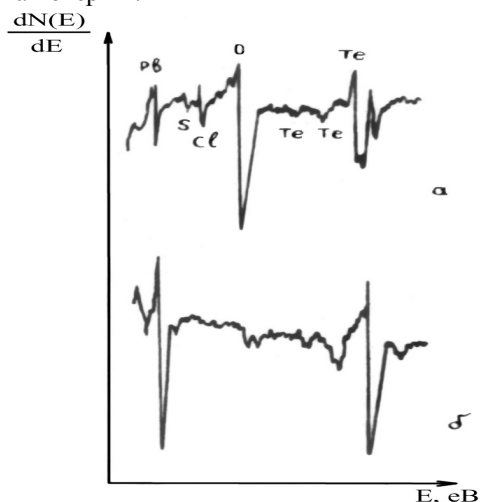


Рис. 1. Оже-спектри плівок PbTe: а - вихідні, б - протравленні 2 хв.

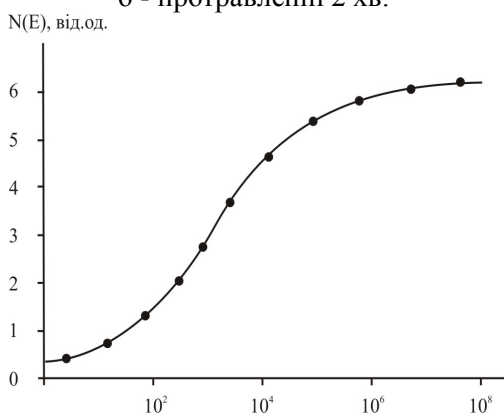


Рис. 2. Залежність інтенсивності піку  $O_{1s}$  для плівок PbTe від експозиції в кисні.

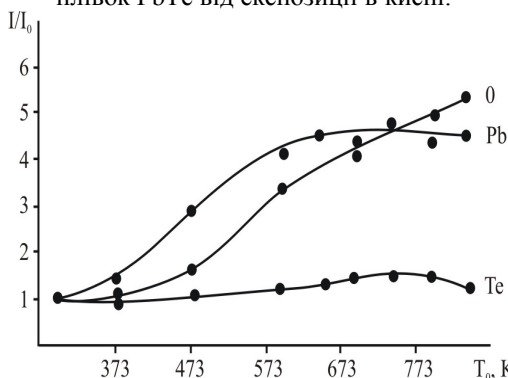


Рис. 3. Залежність відносних значень амплітуд Оже-спектрів Pb, Te і O плівок PbTe від температури ізохронного відпалу в атмосфері кисню.

Термообробка суттєво не сприяє дифузії кисню у середину плівки. Підвищення температури відпалу призводить до підвищення піку кисню на Оже-спектрах (рис. 3). При цьому, якщо інтенсивність піку Pb в Оже-спектрах зростає, то телуру майже не змінюється (рис. 3). Це можна пояснити тим, що при відпалі  $O_2$  взаємодіє переважно із Pb, концентрація якого на поверхні зростає через дифузію із глибини плівок. Результат аналізу плівок методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії вказують на те, що спектр  $Pb_{4s}$  зсувається у ділянку великих енергій, який відповідає утворенню оксиду PbO. Крім того у спектрі  $Te_{3d}$  з'являється пік, пов'язаний із  $TeO_2$  [4].

Таким чином, взаємодію кисню із плівками PbTe можна розділити на дві стадії. На першій стадії кисень адсорбується на поверхні плівок переважно на зернах. Електрони із зон або з домішкових рівнів захоплюється хімадсорбованим киснем і на поверхні утворюється негативний заряджений шар, а у приповерхневому шарі – ділянка із позитивним зарядом. Друга стадія настає при деякій критичній кількості кисню, яка спричинює розрив хімічних зв'язків Pb-Te і перебудову поверхні, аналогічно до фазового переходу. При цьому хемсорбція кисню різко зростає, що веде до утворення оксидів п्लомбуму і телуру.

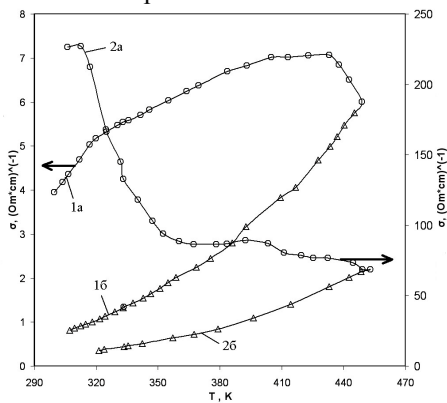
### 1.1 . Електричні властивості плівок

Експонування тонких плівок на повітрі обумовлює збільшення їх опору на 2-3 порядки величини по-відношенню до свіжовирощених (рис. 4,5). Наступний відпал таких плівок у вакуумі призводить до складної залежності від температури (рис. 4, крива 1а). Зокрема після початкового різкого зростання питомої електропровідності, в інтервалі температур (300-320) К має місце її повільніше зростання за (320-420) К із наступним різким зменшенням за (420-450) К. Крива охолодження експонованої на повітрі плівки PbTe відповідає напівпровідниковому характеру зміни – електропровідність зменшується із пониженням температури (рис. 4, крива 1 б). При цьому початкові значення опорів тонких плівок до початку нагрівання і після охолодження суттєво відрізняються. Повторне “нагрівання-охолодження” призводить до зменшення абсолютної зміни величини опору (рис. 5, крива 1).

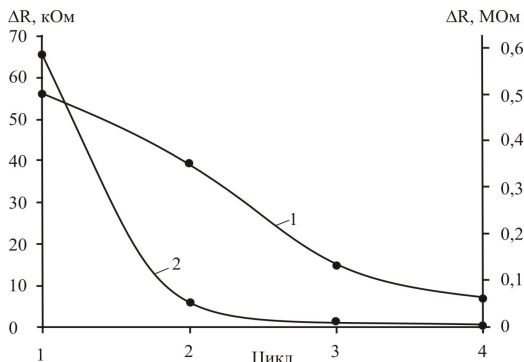
На температурних залежностях питомої електропровідності свіжовирощених неекспонованих на повітрі плівок при нагріванні спостерігається деяке початкове зростання провідності при наступному її різкому спаданні (рис. 4, крива 2а). Крива охолодження має чисто напівпровідниковий характер (рис. 4, крива 2б).

Різний характер зміни питомої електропровідності ( $\sigma$ ) свіжовирощених і

експонованих на повітрі плівок при їх нагріванні у вакуумі (рис. 4) можна пояснити процесами десорбції кисню і більш летючої компоненти – телуру. Так, зокрема, зменшення  $\sigma$  свіжовирощених плівок під час нагрівання (рис. 4, крива 2а) слід віднести за рахунок десорбції телуру із поверхні плівок, що обумовлює утворення вакансій в аніонній підґратці і зменшення концентрації дірок у р-PbTe. При цьому зменшення концентрації дірок за рахунок десорбції телуру значно перевищує їх зростання за рахунок власної провідності. Це і є причиною значного спаду питомої електропровідності. Для плівок, витриманих на повітрі через утворення на приповерхневих шарах оксидних фаз, десорбція телуру і кисню, які є акцепторами, дещо затруднена і тому ріст електропровідності із підвищенням температури переважає (рис. 4, крива 1а). Зменшення питомої електропровідності в інтервалі високих температур (420–450) К експонованих на повітрі плівок (рис. 4, крива 1а) обумовлене десорбцією кисню і телуру із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних витрат.



**Рис. 4.** Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок р-PbTe від температури відпалу у вакуумі: 1а, 2а – нагрівання; 1б, 2б – охолодження.



**Рис. 5.** Залежність величини відносної зміни опору експонованих на повітрі (крива 1) і свіжовирощених (крива 2) плівок р-PbTe від порядку циклів «нагрівання-охолодження» за 330 К.

Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирощених плівок при процесах «нагрівання-охолодження» значно менша, ніж експонованих на повітрі (рис. 5).

Енергія активації, визначена із кривих охолодження для експонованих на повітрі плівок залежить від їх товщини і змінюється в межах 0,3–0,4 еВ. Це пов'язано із різним характером процесів взаємодії кисню із матеріалом плівок. Для свіжовирощених плівок енергія активації складає  $\sim 0,34$  еВ, що співпадає із шириною забороненої зони [5].

### III. Розмірні ефекти в електричних властивостях тонких плівок пльомбум халькогенідів

#### 3.1. Експериментальна частина

З метою отримання тонких плівок із різною структурною досконалістю використовували як різні технології, так і різні підкладки для їх осадження. Так, зокрема, монокристалічні зразки вирощували методом гарячої стінки [31], який забезпечує найбільш рівновагові умови. При цьому є можливість створювати значні тиски пари поблизу підкладки, отримувати як тонкі, так і товсті плівки, підтримувати постійний склад пари у зоні осадження при незначній різниці температур випаровування наважки і осадження (підкладки). Підкладками були сколи по площині (100) кристалів KCl.

Полікристалічний конденсат формували випаровуванням наважки із синтезованої сполуки PbTe і осадженням пари у відкритому вакуумі [32] на скляні підкладки за температури  $T_{\text{п}} = 470$  К із наступним відпалом у вакуумі за 400 К на протязі 2 год.

Крім того, реалізували технологію трьох температур [32]. Синтез плівок PbTe здійснювали із окремих компонентів – свинець, телур, – на скляних підкладках при  $T_{\text{п}} = 370$  К. Нерівновагові умови осадження пари і низькі температури підкладок забезпечували дрібнодисперсний кристалічний стан плівок.

Товщину плівок задавали часом осадження пари, її варіювали у межах 0,1 – 7 мкм за постійних технологічних чинників – температура випаровування та осадження.

Електричні властивості плівок визначали компенсаційним потенціометричним методом у постійних електричних і магнітних полях. Омичними контактами були тонкі срібні плівки отримані випаровуванням у вакуумі через спеціальні маски. Температурні залежності опору плівок різних товщин визначали в інтервалі (77–450) К.

#### 3.2. Розрахунок кінетичних параметрів

Згідно моделі Тейлера [18] розсіювання носіїв заряду на межах зерен описується часом

релаксації  $\tau_0$  таким чином, що  $l_0 = \tau_0 v$ , де  $l_0$  – ефективний середній вільний пробіг носіїв заряду у нескінченно товстій плівці,  $v$  – швидкість носіїв. Тоді

$$\rho = \rho_0 \left[ 1 + \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right] \quad (1)$$

або

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{3}{8} l_0 \frac{(1-P)}{d} \right] \quad (2)$$

Тут  $\rho_0(\sigma_0)$  – питомий опір (електропровідність) у нескінченно товстій плівці. Рівняння (1) і (2) виражають пряму лінію  $y = A \pm Bx$  у координатах  $\rho(\sigma) \sim d^{-1}$ :

$$\rho = \rho_0 + \frac{3}{8} \rho_0 l_0 (1-P) \frac{1}{d}; \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{3}{8} \sigma_0 l_0 (1-P) \frac{1}{d}, \quad (4)$$

де  $A = \rho_0(\sigma_0)$ ;  $B = \frac{3}{8} \rho_0 l_0 (1-P)$  або

$$B = -\frac{3}{8} \sigma_0 l_0 (1-P).$$

Із рівнянь (1') і (2') випливає, що пряма лінія пересікає вісь ординат при  $d^{-1} \rightarrow 0$  у точці, що визначає  $\rho_0$  чи  $\sigma_0$ . Тангенс кута нахилу прямої визначає величину, в яку входить  $l_0$ . Якщо розглядати дифузне розсіювання (тобто  $P=0$ ), то можна легко визначити  $l_0$  і  $\rho_0(\sigma_0)$ .

### 3.3. Результати дослідження та їх аналіз

Деякі із результатів експериментальних досліджень та проведених розрахунків наведено на рис. 6-11 та табл. 1-3. Відзначимо, що для всіх досліджуваних плівок характерним є розмірний ефект у електричному опорі (рис. 7,11) чи електропровідності (рис. 9). У першому випадку має місце зростання питомого опору із зменшенням товщини (зростання  $1/d$ ) (рис. 1,11), а у другому – зменшення питомої електропровідності (рис. 9). Останнє вказує на те, що міжфазні межі “плівка – підкладка”, “плівка – вільна поверхня” та міжкристалічні межі впливають на транспортні процеси. У першу чергу це пов'язано із зміною середньої довжини вільного пробігу носіїв заряду. Звертає на себе увагу співвідношення між значенням ефективних середніх довжин вільного пробігу носіїв заряду  $l_0$  для плівок, отриманих за різних технологічних умов (табл. 1-3). Так, зокрема, для монокристалічних плівок (табл. 1) вона на два порядки величини більша, ніж для полікристалічних дрібнодисперсних плівок (табл. 3). Це дає можливість стверджувати, що міжкристалічні межі є ефективними місцями розсіювання носіїв заряду, а середня зовнішня довжина вільного пробігу спів розмірна із розмірами кристалітів (D). Для монокристалічних плівок  $l_0$  на порядок величини перевищує її товщину (d) за 300 К (табл. 1).

Ефективна середня довжина вільного пробігу

носіїв заряду залежить і від температури. Як для монокристалічних, так і полікристалічних плівок  $l_0$  зростає із зменшенням температури (табл. 1-3). Особливо суттєве її збільшення характерне для структурно досконалого конденсату, осадженого у рівноважних умовах на сколи монокристалів КСІ (табл. 1). Так, якщо за 300 К  $l_0 = 2,73$  мкм, то вже за 77 К вона на півтора порядки більша і складає  $l_0 = 43,3$  мкм (табл. 1-3). Для полікристалічних плівок домінуючим залишається все таки розсіювання на межах кристалітів (табл. 3).

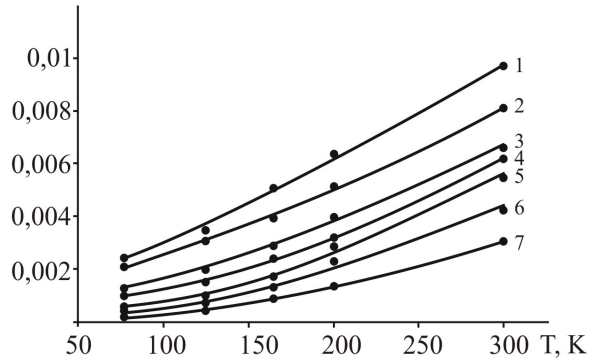


Рис. 6. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  епітаксійних плівок n-PbTe, вирощених на підкладках КСІ для товщин  $d$ , мкм: 1 – 0,5; 2 – 0,8, 3 – 1; 4 – 2; 5 – 2,5; 6 – 3,5; 7 – 7.

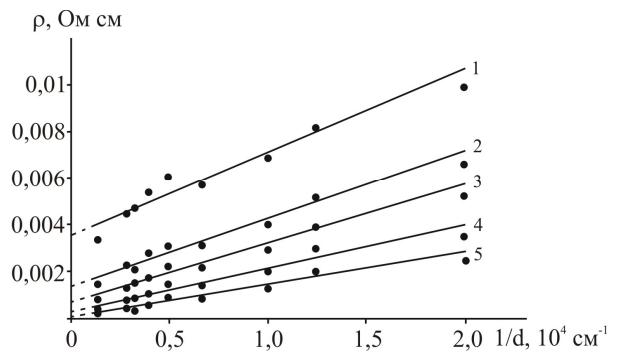


Рис. 7. Залежності питомого опору  $\rho$  від оберненої товщини  $1/d$  епітаксійних плівок n-PbTe, вирощених на підкладках КСІ для температур T, К: 1 – 300; 2 – 200, 3 – 165; 4 – 125; 5 – 77.

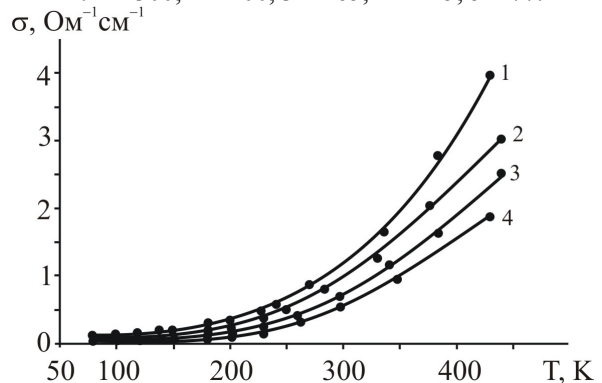
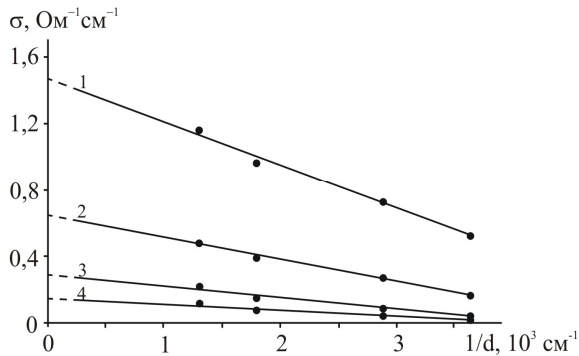
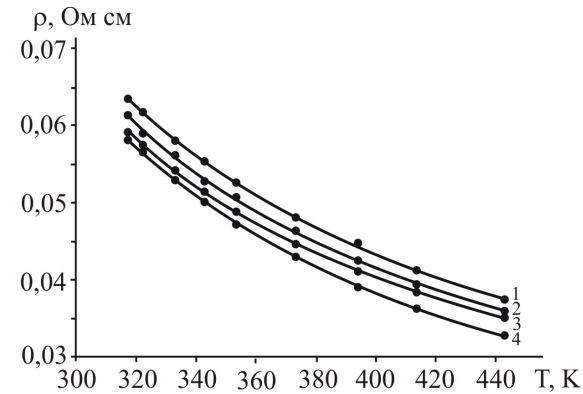


Рис. 8. Температурні залежності питомої провідності  $\sigma$  полікристалічних плівок p-PbTe,

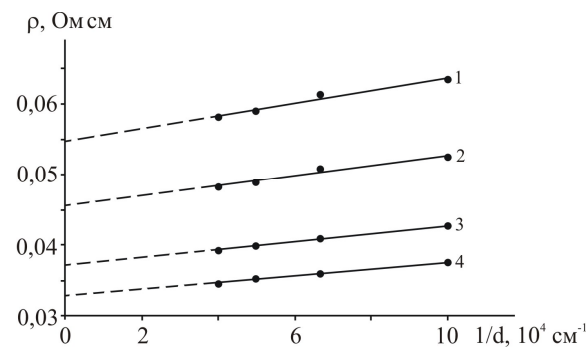
вирощених на скляних підкладках для товщин  $d$ , мкм: 1 – 7,69; 2 – 5,56; 3 – 3,46; 4 – 2,75. (Відкрите випаровування).



**Рис. 9.** Залежності питомої провідності  $\sigma$  від оберненої товщини  $1/d$  полікристалічних плівок р-PbTe, вирощених на скляних підкладках за температур  $T$ , К: 1 – 300; 2 – 230, 3 – 150; 4 – 77. (Відкрите випаровування).



**Рис. 10.** Температурні залежності питомого опору  $\rho$  полікристалічних плівок р-PbTe, вирощених на скляних підкладках для товщин  $d$ , мкм: 1 – 0,1; 2 – 0,15, 3 – 0,2; 4 – 0,25 (Метод трьох температур).



**Рис. 11.** Залежності питомого опору  $\rho$  від оберненої товщини  $1/d$  полікристалічних плівок р-PbTe, вирощених на скляних підкладках за температур  $T$ , К: 1 – 317; 2 – 353, 3 – 403; 4 – 443 (Метод трьох температур).

Зупинимося ще на одній відмінності між монокристалічними і полікристалічними плівками. Вона пов'язана із різним характером температурної залежності провідності (рис. 6,8,10). Якщо для монокристалів із підвищенням температури опір для плівок різної товщини має

металічний характер зміни – він зростає (рис. 6.), то для полікристалів характерний напівпровідниковий – провідність зростає (рис. 8), опір зменшується (рис. 10).

У монокристалах PbTe від майже 4 К до початку домішкової провідності (450 К) коефіцієнт Холла не змінюється, що вказує на сталі значення концентрації носіїв [21]. Це пов'язано з тим, що як донорні, так і акцепторні енергетичні рівні знаходяться в зоні провідності і валентній зоні відповідно і тому не виморожуються. У дослідному випадку спостережуваний ріст питомого опору з температурою у монокристалічних плівках (рис. 6), пов'язаний, в основному, із розсіюванням носіїв на коливаннях кристалічної ґратки.

Активаційний характер провідності для полікристалічних плівок (рис. 3, 5) можна пов'язати із енергетичними бар'єрами на міжзеренних межах.

**Таблиця 1**

Кінетичні характеристики монокристалічних плівок n-PbTe на підкладках КСІ (метод гарячої стінки)

$T$ , К	$\rho_0$ , $10^{-3}$ Ом см	$B$ , $10^{-7}$ Ом см <sup>2</sup>	$l_0$ , $10^{-4}$ см
77	0,08	1,3	43,3
125	0,31	1,9	16,8
165	0,73	2,5	9,51
200	1,35	2,9	5,94
300	3,51	3,6	2,72

**Таблиця 2**

Кінетичні характеристики полікристалічних плівок р-PbTe на скляних підкладках (метод відкритого випаровування)

$T$ , К	$\rho_0$ , Ом см	$B$ , $10^{-4}$ Ом <sup>-1</sup>	$l_0$ , $10^{-4}$ см
77	0,15	0,35	6,47
150	0,29	0,69	6,39
230	0,65	1,32	5,45
300	1,49	2,61	4,71

**Таблиця 3**

Кінетичні характеристики полікристалічних плівок р-PbTe на скляних підкладках (метод трьох температур)

$T$ , К	$\rho_0$ , $10^{-2}$ Ом см	$B$ , $10^{-8}$ Ом см <sup>2</sup>	$l_0$ , $10^{-4}$ см
317	5,47	8,92	0,0435
353	4,54	7,22	0,0424
403	3,71	5,72	0,0411
443	3,27	4,84	0,0395

Визначені значення енергії активації із температурних залежностей  $\lg \rho(\sigma) \sim \frac{1}{T}$  для полікристалічних плівок різної товщини (рис. 8,10) складають від 0,08 до 0,11 еВ. Відзначені енергетичні бар'єри у полікристалічних плівках



можуть бути зумовлені, зокрема, акцепторним впливом атмосферного кисню.

#### IV. Бар'єрні ефекти і транспортні процеси у плівках селеніду свинцю

##### 4.1. Експериментальна частина

Для вивчення впливу потенціальних бар'єрів на перенесення заряду проводили вимірювання коефіцієнта термо-е.р.с., поперечного і повздовжнього магнітоопору, а також аналіз температурної залежності холлівської рухливості. Плівки PbSe отримували з парової фази у вакуумі на підкладках (111) BaF<sub>2</sub> і поліамідній стрічці титу ПМ-1. Плівки на BaF<sub>2</sub> були монокристалічні, з орієнтацією (111) PbSe || (111) BaF<sub>2</sub>, величина блоків складала (0,5 ... 1,0) 10<sup>4</sup> мкм з кутом розорієнтації між ними 1,0' ... 1,5'. На поліаміді плівки мали полікристалічну структуру, з двома переважними орієнтаціями кристалітів (100) і (111) PbSe паралельні до поверхні. Крім того, конденсат на ПМ-1 мав також незначну частку неорієнтованої фази. Розміри кристалітів у них істотно залежать від температури підкладки. При T<sub>n</sub> = 540 К вони знаходяться в межах (0,03 ... 0,1) мкм. Товщина шарів – (0,2 - 5,0) мкм. Для введення у зразок кисню їх піддавали відпалу на повітрі в ізотермічних умовах за різних температур в інтервалі 600...620К (фіксований час відпалу – 30 хв.). До відпалу і після виміряли кратність відношення провідності у стані залишкової провідності  $\sigma_{on}$  до темної  $\sigma_0$  при 80К (ОП). При вивченні фотопровідності використовували світлодіод АЛ106А з довжиною хвилі опромінення 0,95мкм.

##### 4.2. Анізотропія магнітоопору

Оскільки кристаліти у плівках PbSe ростуть, в основному, від підкладки до поверхні їх межі, орієнтовані перпендикулярно останній, то слід чекати анізотропію коефіцієнтів явищ переносу. Тому, у полікристалічних плівках PbSe повинен змінюватися повздовжній магнітоопір  $\Delta\rho_{\parallel}/\rho_0$ , тоді як поперечний  $\Delta\rho_{\perp}/\rho_0$  буде залишатися майже незмінним. Це пов'язано з тим, що останній визначається головним чином, властивостями внутрішнього об'єму кристалітів. Як результат анізотропія коефіцієнту магнітоопору, що характеризується відношенням  $k = \Delta\rho_{\parallel}/\Delta\rho_{\perp}$ , перевищуватиме одиницю [24].

Розглянемо експериментальну залежність  $k = \Delta\rho_{\parallel}/\Delta\rho_{\perp}$  від концентрації носіїв для моно- і полікристалічних плівок PbSe n-типу провідності, визначену за T = 77 К (рис. 12). Як бачимо, в монокристалічних плівках за всіма досліджуваними концентраціями  $k < 1$ , що свідчить про високу структурну досконалість шарів і якісно узгоджується з анізотропією масивних зразків PbSe, для яких внаслідок еліпсоїдальності їх ізоенергетичних поверхонь,  $\Delta\rho_{\parallel}$  повинно бути на

10 ... 20 % менше  $\Delta\rho_{\perp}$ . Для полікристалічних плівок PbSe, починаючи вже з мінімальних концентрацій, експериментальне значення  $k > 1$ , що пояснюється впливом міжкристалітних бар'єрів. Збільшення  $k$  із зростанням концентрації електронів у цих плівках обумовлене різким стрибком в енергетичній залежності часу релаксації носіїв при наблизенні їх енергії до дрейфового бар'єру.

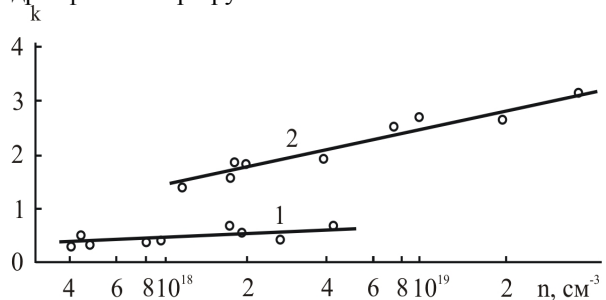


Рис. 12. Залежність коефіцієнта анізотропії магнітоопору  $k = \Delta\rho_{\parallel} / \Delta\rho_{\perp}$  від концентрації носіїв для плівок p-PbSe на підкладках BaF<sub>2</sub> (1) і ПМ-1 (2) при T = 77 К.

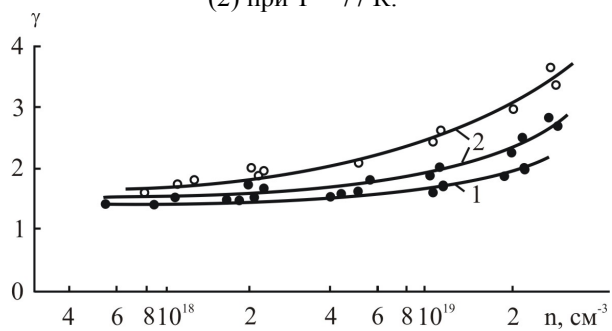


Рис. 13. Відношення коефіцієнтів термо-е.р.с.  $\gamma = \alpha_n / \alpha_m$  полі- і монокристалічних (1) плівок PbSe n (1) і p- (2) типу провідності за T - 100 К (○) і 300 К (●)

##### 4.3. Коефіцієнт термо-е.р.с.

Експериментальна залежність відношення коефіцієнтів термо-е.р.с. полі- і монокристалічних плівок  $\gamma = \frac{\alpha_n}{\alpha_m}$  приведена на рис. 13. При однаковій холлівській концентрації носіїв  $\alpha$  в полікристалічних плівках вища. Оскільки зонна структура плівок від ступеня їх кристалічності досконалості не залежить, можна вважати, що спостережувані особливості в термо-е.р.с. пов'язані з відмінністю механізмів розсіювання носіїв заряду [25].

Велика кількість міжзернових меж з локалізованими носіями створює в дрібнодисперсних зразках потенціальний бар'єр для електронів і дірок, оскільки довжина їх вільного пробігу в PbSe приблизно така ж, як і розміри кристалічних утворень (0,2 ... 0,3) мкм за T = 77 К.

Якщо висота енергетичного бар'єру близька до енергії Фермі носіїв, то такий бар'єр ефективно розсіює ті носії, енергія яких менше енергії Фермі

і значно слабкіше носії з енергією, що перевищує енергію Фермі. У результаті середня енергія у потоці носіїв збільшується, що викликає зростання коефіцієнта термо-е.р.с. при незмінних параметрах зонної структури.

Як видно з рис. 13 під час пониження температури  $\gamma = \alpha_n / \alpha_p$  збільшується. Мабуть, в полікристалічних плівках PbSe, міжзерновий дрейфовий бар'єр зменшується із зростанням температури.

#### 4.4. Дрейфовий бар'єр і рухливість носіїв

Дрейфовий бар'єр у полікристалічних плівках можна знайти, використовуючи відомий вираз Петріца дня холлівської рухливості [33]:

$$\mu_n = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{k_0 T}\right), \quad (5)$$

де  $\Phi_b$  - енергія активації рухливості, яка відповідає висоті міжзернового бар'єру за 0 К. Передекспоненціальний член  $\mu_0$  слабо залежить від температури.

Для полікристалічних плівок PbSe дрейфовий бар'єр, визначений за нахилом залежності  $\lg(\mu_n T^{1/2} = f(T^{-1}))$  в ділянці низьких температур, складає (0,02...0,04) еВ.

При витримці плівок на повітрі висота бар'єру дещо змінюється внаслідок взаємодії з атмосферним киснем. Для вивчення цього процесу зразки піддавали експозиції в ізотермічній камері, заповненій повітрям за  $T_0 = (550 \dots 850)$  К. Як свідчать результати, окиснення плівок PbSe, що супроводжується утворенням поверхневої плівки товщиною 0,1 мкм, дещо підвищує висоту дрейфового бар'єру. Так, для зразка р-типу провідності товщиною 4 мкм з концентрацією дірок  $8,2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ , витриманого в камері дві години за  $T_0 = 560$  К, висота бар'єру збільшується від 0,021 до 0,023 еВ.

Наявність дрейфового бар'єру в полікристалічних плівках PbSe викликає також зміну холлівської рухливості і характеру її температурної залежності. Як приклад, приведено в логарифмічній шкалі експериментальні залежності холлівської рухливості для електронних і діркових зразків, вирощених на підкладках ВаF<sub>2</sub> і ПМ-1 (рис. 14). Для зразка р-типу провідності з концентрацією носіїв  $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , параметр  $\nu = \Delta \lg \mu_n / \Delta \lg T$  за  $T = (77 \dots 300)$  К збільшується від 1,7 до 2,5 (рис. 14, крива 2), а для зразка з  $n = 2,9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  - відповідно, від 2,3 до 3,8 (рис. 14, крива 1). Таке значення типове для солей плюмбуму [34] і пояснюється розсіянням носіїв на акустичних і оптичних фонах. Дещо менше значення має величина  $\nu$  в плівках на поліамідній підкладці. Так, для зразка n-типу з концентрацією електронів  $1,7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ .  $\nu$  рівне 0,71 і 1,07 відповідно за 77 і 300 К (рис. 14, крива 3). Таке зменшення параметра  $\nu$  в плівках на поліаміді викликано внеском додаткового механізму

розсіяння на міжкристалічних бар'єрах.

У полікристалічних зразках повний час релаксації носіїв заряду можна представити у вигляді

$$\tau^{-1} = \tau_b^{-1} + \tau_c^{-1}, \quad (6)$$

де  $\tau_c$  - час релаксації під час розсіювання на міжкристалічних межах;  $\tau_b$  - час релаксації носіїв всередині зерен. Використовуючи вираз для  $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$  із співвідношення (2) можна отримати

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_b} + \frac{1}{\mu_c} \quad (7)$$

де  $\mu_c = \frac{e\tau_c}{m^*}$  - рухливість, яка обумовлена розсіянням носіїв заряду на міжкристалічних межах;

$\mu_b = \frac{e\tau_b}{m^*}$  - рухливість носіїв при розсіянні всередині зерен.

Оскільки плівки на ВаF<sub>2</sub> монокристалічні і рухливість заряду в них не залежить від товщини, то для них  $\mu = \mu_b$ . Тоді, припустивши, що розсіювання носіїв всередині зерен і об'ємі у плівках ВаF<sub>2</sub> і поліаміді однакові, можна розрахувати рухливість для плівок на поліаміді.

Згідно [35],  $\frac{1}{\mu_c}$  в полікристалічних зразках в умовах виродження, виражається співвідношенням

$$\mu_c = \frac{2eb_k}{h} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (8)$$

де  $b_k$  - середній розмір кристалів;

$n$  - концентрація носіїв заряду.

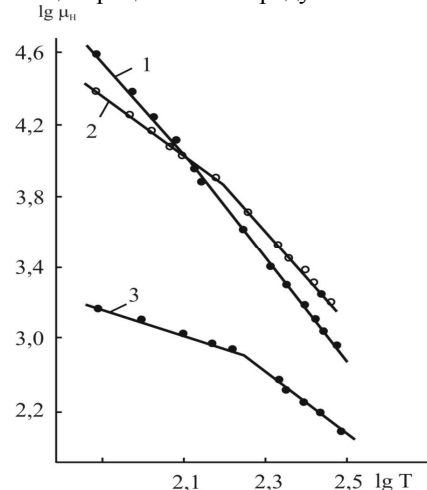


Рис. 14. Температурна залежність холлівської рухливості  $\mu_n$  у плівках PbSe на підкладках ВаF<sub>2</sub> (1,2) і ПМ-1 (3) (o – р-тип; • – n-тип провідності).

Розрахувавши  $n$  із даних ефекту Холла і підставивши у (8), отримаємо, що значення  $b_k$  складає 0,03 мкм. Воно добре співпадає з



розмірами кристалічних зерен, визначеними методом X – променевого аналізу. Таким чином, із отриманих даних випливає, що електронні розмірні ефекти у плівках n-PbSe з кристалітами менше 0,1 мкм за  $T=77-300$  K, виявляють вплив на рухливість носіїв заряду.

#### 4.5. Кисень і транспортні процеси

Як видно з рис. 15 при підвищенні температури відпалу в інтервалі  $300 \leq T_0 \leq 500$  K збільшується кратність відносної провідності (ВП)  $\sigma_0/\sigma_m$  ( $\sigma_0$  – провідність для даної температури  $T_0$ ;  $\sigma_m$  – темнова провідність), особливо для шарів n-типу провідності, зменшується рухливість носіїв заряду  $\mu_n$ . При  $T_0 > 500$  K у зразках n-типу зменшується концентрація електронів, відбувається інверсія типу провідності. Кратність ВП, досягнувши максимуму, починає різко зменшуватися, а  $\mu_n$  в плівках збільшуватися.

Отримані результати (рис. 15) можна пояснити інтенсивною дифузією кисню по міжзернових межах, велика кількість яких є у полікристалічних зразках. На межах кристалітів кисень створює акцепторні стани (АС). Для плівок n-типу провідності АС викликає інверсний згин зон на поверхні кристалів і електрони запираються в квазінейтральних об'ємах зерен p-n-переходами. При цьому відбувається ріст потенціальних бар'єрів на межах для електронів. У результаті цього кратність ВП значно збільшується, а рухливість зменшується (рис 15,а). Спостережена інверсія типу провідності плівок n-PbSe за високих температур пов'язана з появою поверхневих АС в процесі окиснення. Для плівок p-PbSe локалізація електронів на АС викликає зменшення потенціальних бар'єрів для дірок на межах зерен. Наслідком цього виявляється значне зменшення кратності ВП, ріст  $\mu_n$  (рис.15,а,б).

Деякий ріст ВП і зменшення  $\mu_n$  для плівок p-PbSe за низькотемпературного відпалу (рис. 15,б) може бути пояснено переважаючою дією кисню, адсорбованого поверхнею. Кисень, захоплюючи електрони на поверхні, заряджає її негативно, що призводить до згину енергетичних зон і при поверхневого збагачення на дірки. Це обумовлює збільшення ступеня заповнення пасток і ріст бар'єрів для дірок.

Виходячи з вище сказаного, можна стверджувати, що домішка атмосферного кисню поблизу міжзеренних меж у полікристалічних плівках приводить до зменшення потенціальних бар'єрів для дірок у p-PbSe і їх збільшенню для електронів у n-PbSe.

## Висновки

1. Приведено результати дослідження хімічного і фазового складу, а також електричних

властивостей витриманих на повітрі полікристалічних плівок p-PbTe.

2. Показано, що поверхня експонованих на повітрі плівок насичена акцепторною домішкою — киснем, який, крім того, утворює оксиди PbO і TeO.

3. Вакуумний відпал витриманих на повітрі плівок p-PbTe обумовлює складний характер зміни питомої електропровідності із температурою, що пов'язано із процесами десорбції кисню і телуру та проявом власної провідності.

4. Встановлено, що зміни електричних властивостей свіжовирощених плівок PbTe при відпалі у вакуумі обумовлені десорбцією телуру з їх поверхні та проявом власної провідності.

5. Досліджено розмірні ефекти електропровідності у тонких плівках PbTe, вирощених із парової фази методом гарячої стінки та відкритого випаровування у вакуумі.

6. У рамках моделі Тейлера, за умови дифузного відбивання, визначено середню довжину вільного пробігу носіїв заряду.

7. Показано, що, якщо у монокристалічних плівках переважає розсіювання носіїв заряду на поверхні і фонах, то для полікристалічних – на міжзеренних межах.

8. Встановлено, що середня довжина вільного пробігу носіїв заряду у монокристалічних плівках на один – два порядки (у залежності від температури) переважає відповідні значення для полікристалічних плівок, а підвищення температури, за рахунок впливу розсіювання на коливаннях кристалічної ґратки, зумовлює її зменшення.

9. Показано, що бар'єрні ефекти в полікристалічних плівках є домінуючою формою впливу поверхні на транспортні процеси.

10. На основі досліджень анізотропії магнітоопору і температурної залежності рухливості носіїв заряду вивчено вплив кристалічної структури на бар'єрні ефекти у плівках.

11. Визначено величину дрейфового бар'єру у полікристалічних плівках селеніду свинцю, яка складає (0,02-0,4) eV.

12. Показано, що на межах кристалітів кисень утворює акцепторні стани (АС). Для плівок n-типу провідності АС викликають інверсний згин зон біля поверхні кристалітів і електрони “запираються” в квазінейтральних областях зерен p-n-переходами. При цьому відбувається ріст потенціальних бар'єрів для електронів на міжзеренних межах. Для плівок p-типу локалізація електронів на АС викликає зменшення потенціальних бар'єрів для дірок.

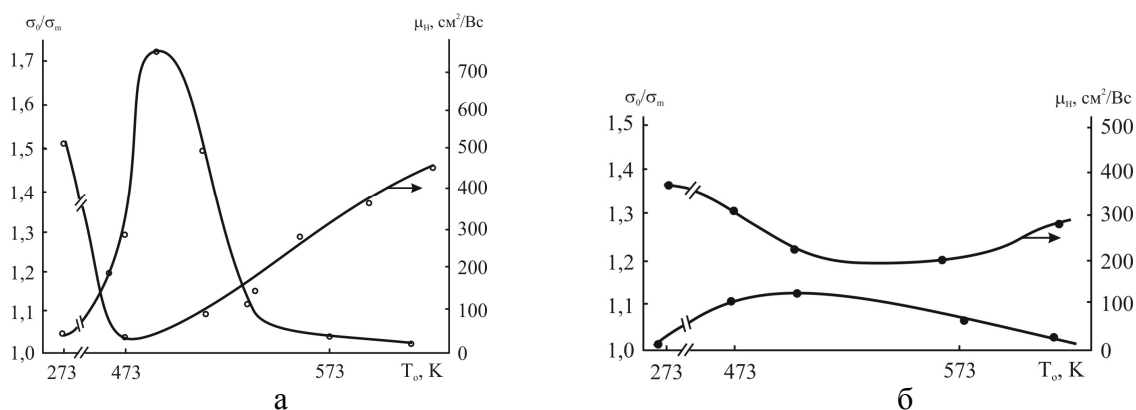


Рис. 15. Залежність рухливості  $\mu$  і відносної провідності (ВП)  $\frac{\sigma_0}{\sigma_m}$  плівок n-PbSe (а) і p-PbSe (б) при 80К від температури відпалу (○, ●—відповідно n- і р-тип провідності).

### Література

1. Л.С. Полатник, В.И. Сорокин. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. М., 296 с. (1973).
2. J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // J.Luminescence, 7, pp. 524-541 (1973).
3. Н.Н. Берченко, К.Н. Гейман, Д.В. Матвиенко. Методы получения р-п-переходов и барьеров. в халькогенидах свинца и растворов на их основе // Зарубежная электронная техника, 14, сс. 30-70 (1977).
4. Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок. Вища школа. Львів. 152 с. (1988).
5. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{IV}$ . Наука, М., 196 с. (1975).
6. Д.М. Фрейк, В.М. Чобанюк, Л.І. Никируй. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла 7(3). сс. 405-417 (2006).
7. V. Damodara Das, K. Seetharama Bhat. Electrical conductivity of air exposed and unexposed lead telluride thin films – temperature and size effects// J. of Phys. D: Appl. Phys., 22(1), pp. 162-168 (1989).
8. Ю.В. Кланічка, М.О. Галушак, Я.С. Яворський. Деградація плівок PbTe при відпалі на повітрі і вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла т.8 №3 сс. 517-520 (2007).
9. Поверхностные свойства твердых тел: [под. ред. М. Грина]. – М.: Мир. 432 с (1972).
10. Конику Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат. М. 264 с. (1979).
11. Проценко И.Ю. Технологія та фізика тонких металічних плівок. Вид. Сум ДІ. 148 с. (2000).
12. Stasyuk Z.V. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // Journ. Phys. Studies. – 1999. – V. 3, № 1. – P. 102-106.
13. Панченко О.А., Сологуб С.В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. 4(1), С. 7-42 (2003).
14. Fuks K. The Conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // Proc. Cambridge Phil. Soc. 34. pp. 100-108 (1938).
15. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // Adv. Phys. 1. pp. 1-41 (1952).
16. Mayadas A.F., Shatzkes M. // Appl. Phys. Lett. 14. 345 (1969).
17. Mayadas A.F., Shatzkes M. // Phys. Rev. B 1. 1382 (1970).
18. Tellier C.R., Tossier A.J., Boutrix C. // Thin Solid Films 44. 201 (1977)
19. Damodara Das, K. Seetharama. Electrical conductivity of air-exposed and unexposed lead selenide thin films: temperature and size effects // Phys. Rev. 40(11), P. 7696-7703 (1989).
20. Khairnar U.P., Pawar P.H., Bhavsar G.P. Study of transport properties co – evaporated lead telluride (PbTe) thin films. // Cryst. Res. Technol 37(12) pp. 1293 – 1302 (2002).
21. P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films // Phys. Stat. Sol. (a), 87(341), pp 341-350 (1985).
22. A. B. Mandale. Transport Properties of Lead Telluride Films // Thin solid films 195, pp. 15-21 (1991).

23. Ю.В. Кланічка. Розмірні ефекти в електричних властивостях тонких плівок плюмбум халькогенідів // Фізика і хімія твердого тіла т.10 №4 сс. 819-823 (2009).
24. Бытенский Л.И., Гудкин Т.С., Казьмин С.А. Анизотропия магнитосопротивления в пленках PbSe с потенциальными барьерами // Физика и техника полупроводников. 13(2), С. 300-304 (1979).
25. Атакулов Ш.Б., Шамсидинов А.Н. Особенности образования межкристаллитных потенциальных барьеров в поликристаллических пленках полупроводников // Докл. АН УэССР. №9, С. 24-26 (1983).
26. Гольдман Е.И., Гуляев И.Б., Ждан А.Г. Полевые характеристики электропроводности полупроводниковых пленок, содержащих межгранульные барьеры // Физика и техника полупроводников. 10(11), С. 2089-2093 (1976).
27. Гольдман Е.И., Ждан А.Г. Тепловой пробой в полупроводниках с межгранульными барьерами // Физика и техника полупроводников. 11(8), С. 1620-1622 (1977).
28. Т.С. Гудкин, И.А. Драбкин, В.И. Кайданов, О.Г. Стерлядкина. Особенности рассеяния электронов в тонких пленках PbTe // Физика и техника полупроводников, 8(11), сс. 2233-2235 (1974).
29. R.F Egerton, C. Juhash The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS Films // Thin solid films 4, pp. 239-253 (1969).
30. Ю.В. Кланічка. Бар'єрні ефекти і транспортні процеси у плівках селеніду свинцю // Фізика і хімія твердого тіла т.10 №1 сс. 90-94 (2009).
31. Фрейк Д.М. Получение слоев соединений AIVBVI с заданными параметрами методами квазизамкнутого объёма // Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18, № 8. – С. 1237–1248.
32. Фрейк Д.М. Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львов: Изд-во Львовского университета. 152 с. (1988)
33. R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // Phys. Rev. 110(6), P. 1254-1262 (1958).
34. Равич Ю.И., Эфимова Е.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. - М.: Наука, - 384 с. (1968).
35. Бойков Ю.А., Кугасов В.А. Температурная зависимость подвижности электронов в свежесаженных пленках PbTe // Физик твердого тела. 24(1), С. 311-314 (1982).

## НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 548.736.4

А.О. Стецьків<sup>1</sup>

### Дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Y-Li-Sn за температури 400 °C

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Методами X-променевого аналізу та мікроаналізу поверхні досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400 °C.

У досліджуваній системі вперше за допомогою методу порошку на дифрактометрі STOE STADI P (CuK<sub>α</sub>-випромінювання) виявлено утворення двох нових тернарних сполук складів YLiSn<sub>2</sub> (структурний тип CeNiSi<sub>2</sub>, просторова група *Cmcm*, символ Пірсона *oS16*, параметри комірки  $a = 0,4252(1)$ ,  $b = 1,8001(7)$ ,  $c = 0,4339(1)$  нм) та Y<sub>4</sub>LiSn<sub>4</sub> (невідомої структури). Підтверджено існування однієї потрійної фази (YLiSn) та п'ятнадцяти подвійних сполук. При температурі відпалу також встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Y<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, граничним складом якого є Y<sub>5</sub>LiSn<sub>3</sub>. Інші бінарні фази не розчиняють третій компонент.

**Ключові слова:** потрійна система, фазові рівноваги, синтез, інтерметалічна сполука, кристалічна структура.

А.О. Stetskiv<sup>1</sup>

### Interaction of the components in the Y-Li-Sn ternary system at 400 °C

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University,  
2, Galyt'ska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system Y-Li-Sn based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses was constructed at the temperature 400 °C in the range 30-100 at. % Y-Li-Sn.

Two new ternary compounds have been synthesized for the first time: YLiSn<sub>2</sub> (structural type CeNiSi<sub>2</sub>, Pearson symbol *oS16*, space group *Cmcm*,  $a = 0,4252(1)$ ,  $b = 1,8001(7)$ ,  $c = 0,4339(1)$  nm) and Y<sub>4</sub>LiSn<sub>4</sub> (unknown structure). All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometer STOE STADI P (CuK<sub>α</sub>-radiation)).

The existence of the ternary compound YLiSn (structural type YLiSn) and fifteen binary phases was confirmed. Existence of the limited solid solution of inclusion based on the Y<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> binary compound Y<sub>5</sub>Li<sub>x</sub>Sn<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) has been detected. Ultimate composition of this solid solution is Y<sub>5</sub>LiSn<sub>3</sub> (structural type Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>, Pearson symbol *hP18*, space group *P6<sub>3</sub>/mcm*,  $a = 0,89056(2)$ ,  $c = 0,65143(1)$  nm).

**Key words:** ternary system, phase equilibria, synthesis, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття постуила до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017

#### Вступ

Серед інтерметалічних сполук, які останнім часом активно вивчаються, велику увагу приділяють сполукам, що утворюються в багатокомпонентних системах внаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями

атомів. Основою для одержання матеріалів з заданим комплексом фізико-хімічних властивостей залишається вивчення діаграм фазових рівноваг багатокомпонентних систем, встановлення кристалічної структури сполук, які утворюються в них, комплексне дослідження властивостей сплавів.

Вивчення потрійних систем з лужними металами становить дедалі більший інтерес, оскільки в цих системах утворюються сполуки з цікавими кристалохімічними особливостями. Системи за участю рідкісноземельних металів, р-елементів IV групи (Si, Ge, Sn) та лужних металів залишаються маловивченими. На сьогодні синтезовано ряд силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів, які характеризуються цілим комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. Проте систематичне дослідження ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем складу РЗМ-Li-Sn при певних температурах не проводилося. У них синтезувалися лише окремі зразки з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів і дослідження їх властивостей [1-4].

**Метою даної роботи** є вивчення взаємодії компонентів у системі Y-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400 °С, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану та визначення кристалічної структури нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

## I. Експериментальна частина

Для дослідження системи було виготовлено 35 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Y з вмістом основного компоненту не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Sn – 0,9999 мас. частки).

Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавлять в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 400 °С впродовж 480 годин. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції X-променевого випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK $\alpha$ -випромінювання) та URD-6 (CuK $\alpha$ -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (CuK $\alpha$ -випромінювання). Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносилися на поверхню кварцевої кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентному маслі. Для усунення інструментальних помилок, що

впливають на точність вимірів кутів відбиття на дифрактограмі, в досліджуваній сплав вводився внутрішній стандарт – порошок Силіцію.

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводилися з використанням програм LATCON [5] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [6] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводилися за допомогою програм CSD [7] та FullProf 98 [8]. Для з'ясування та підтвердження фазового складу деяких зразків системи застосовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом REMMA-102-02. Область гомогенності твердого розчину визначали за результатами рентгенофазового та мікроструктурного аналізів.

## II. Результати та обговорення

Подвійні системи Y-Sn [9] та Li-Sn [10] вивчені достатньо добре. Для них побудовані діаграми стану та визначено кристалічні структури більшості знайдених сполук. Кристалографічні характеристики бінарних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип, СП – символ Пірсона, ПГ – просторова група).

Фазові рівноваги в потрійній системі Y-Li-Sn при 400 °С було досліджено методами рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn. Ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи представлено на рис. 1а. Мікроструктура сплаву, що містить фази Y<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> і Y<sub>3</sub>Sn показано на рис. 1б.

При температурі відпалу у потрійній системі було підтверджено існування більшості бінарних фаз подвійних систем Y-Sn та Li-Sn, а також тернарної фази  $\tau_2$  – YLiSn, яка була досліджена раніше [22]. Окрім цієї фази, в системі Y-Li-Sn при 400 °С встановлено існування ще двох нових тернарних сполук  $\tau_1$  – YLiSn<sub>2</sub> та  $\tau_3$  – Y<sub>4</sub>LiSn<sub>4</sub>. Кристалічну структуру визначено для фази  $\tau_1$  – YLiSn<sub>2</sub>, яка кристалізується у структурному типі CeNiSi<sub>2</sub>. Для сполуки Y<sub>4</sub>LiSn<sub>4</sub> кристалічну структуру не визначено через важкість отримання якісного монокристалу або хоча б однофазного зразку.

При температурі відпалу в системі також встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Y<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> за рахунок введення атомів Літію в октаедричні порожнечі вихідної сполуки. Граничним складом цього твердого розчину є Y<sub>5</sub>LiSn<sub>3</sub>, структура якого є впорядкованою і належить до структурного типу Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>. Зміну об'єму елементарної комірки із збільшенням вмісту Літію приведено на рис. 2. Кристалографічні характеристики знайдених фаз приведено в табл. 2.

Таблиця 1

Кристалічна структура сполук системи Li-Sn та Y-Sn							
Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiSn	LiGe	tI24	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0.4387	0.4387	2.5511(4)	11
LiSn	LiSn	mP6	<i>P12/m1</i>	0.517	0.774	0.318(2) $\gamma = 104,5^\circ$	12
Li <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	hR21	<i>R3mh</i>	0.474	0.474	1.983(3)	13
Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>7</sub> Ge <sub>2</sub>	oS36	<i>Cmmm</i>	0.980	1.380	0.475(1)	14
Li <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	mP20	<i>P112<sub>1</sub>/m</i>	0.945	0.856	0.472(1) $\gamma = 105,9^\circ$	15
Li <sub>17</sub> Sn <sub>4</sub>	Li <sub>17</sub> Pb <sub>4</sub>	cF420	<i>F43m</i>	1.9691	1.9691	1.9691(1)	16
Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	hP18	<i>P3m1</i>	0.470	0.470	1.712(4)	17
Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	Mn <sub>2</sub> Hg <sub>5</sub>	tP14	<i>P4/mbm</i>	1.0274	1.0274	0.3125(5)	18
YSn <sub>2.7</sub>	GdSn <sub>2.75</sub>	oS16	<i>Amm2</i>	0.4345	0.4391	2.1937	19
Y <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	Er <sub>2</sub> Ge <sub>5</sub>	oS14	<i>Pmmn</i>	0.4322	0.4409	1.9089	19
YSn <sub>2</sub>	ZrSi <sub>2</sub>	oS12	<i>Cmcm</i>	0.43809	1.6296	0.43034	20
Y <sub>11</sub> Sn <sub>10</sub>	Ho <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>	tI84	<i>I4/mmm</i>	1.1532	1.1532	1.6880	21
Y <sub>5</sub> Sn <sub>4</sub>	Sm <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	oS36	<i>Pnma</i>	0.805	1.529	0.805	9
Y <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	hP16	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	0.8880	0.8880	0.6492	21

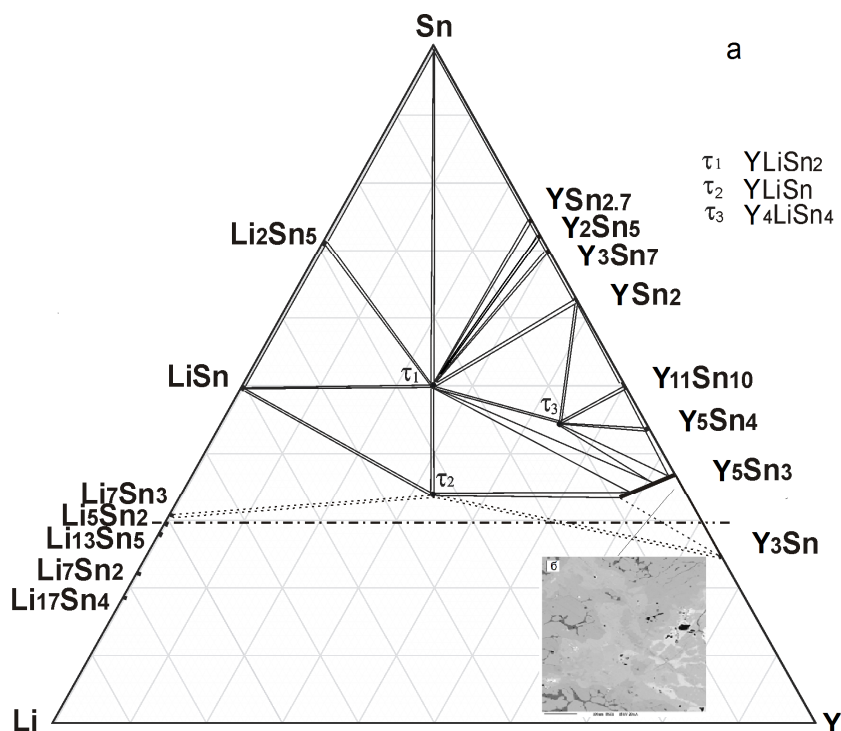


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Li-Sn при 400 °C (а); на вставці (б) - фотографія мікроструктури сплаву, що містить фази Y<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> і Y<sub>3</sub>Sn

Таблиця 2

Кристаліграфічні характеристики сполук системи Y-Li-Sn							
Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Y <sub>5</sub> Li <sub>x</sub> Sn <sub>3</sub> ( <i>x</i> =1,0)	Hf <sub>5</sub> CuSn <sub>3</sub>	hP18	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	0.89056(2)	0.89056(2)	0.65143(1)	
τ <sub>1</sub> – YLiSn <sub>2</sub>	CeNiSi <sub>2</sub>	oS16	<i>Cmcm</i>	0.4252(1)	1.8001(7)	0.4339(1)	
τ <sub>2</sub> – YLiSn	YLiSn	hP24	<i>P6<sub>3</sub>/mc</i>	0.9302(1)	0.9302(1)	0.7351(1)	
τ <sub>3</sub> – Y <sub>4</sub> LiSn <sub>4</sub>	...	...	...	0.92968*	0.92968*	0.7346*	

\*дані авторів роботи [22]

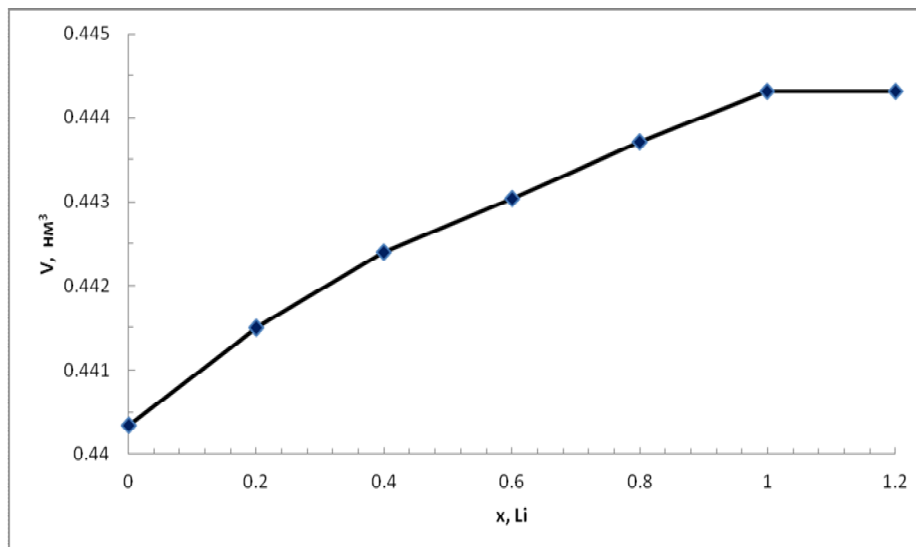


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки із збільшенням вмісту літію у твердому розчині  $Y_5Li_xSn_3$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ )

За характером взаємодії досліджувана система Y-Li-Sn є подібною до раніше вивчених систем із Силіцієм, а саме Ce-Li-Si [23], Gd-Li-Si [24], Ho-Li-Si [25] та Er-Li-Si [26]. Вони характеризуються утворенням невеликої кількості потрійних сполук (максимум – 4) і областями незмішування із бінарних систем РЗМ-Li. Всі системи характеризуються утворенням тернарних сполук лише точкового складу. Проте, на відміну від силіційвмісних систем, які не містять твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук, у системі Y-Li-Sn спостерігається утворення твердого розчину включення на основі фази  $Y_5Sn_3$ .

Одержані тернарні сполуки можна використовувати як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз, так і твердих розчинів заміщення на основі потрійних фаз шляхом заміщення атомів Літію атомами d-металу (Co, Ni, Cu або Zn)

## Висновки

**1. Методами** X-променевого фазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400 °С.

**2. Встановлено** утворення двох нових тернарних сполук складів  $YLiSn_2$  (структурний тип  $CeNiSi_2$ , просторова група  $Tm\bar{3}m$ , символ Пірсона  $oS16$ , параметри комірки  $a = 0.4252(1)$ ,  $b = 1.8001(7)$ ,  $c = 0.4339(1)$  нм) та  $Y_4LiSn_4$  (невідомої структура). Підтверджено існування однієї потрійної фази (YLiSn).

**3. Виявлено** існування твердого розчину включення на основі бінарної фази  $Y_5Sn_3$ , граничним складом якого є  $Y_5LiSn_3$ .

## Література

1. Павлюк В.В., Печарский В.К., Бодак О.И., Сколоздр Р.В., Гладышевский Е.И. Новые тернарные станиды редкоземельных металлов и лития. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т.25, №7. С. 1145-1148.
2. Makongo J.P.A., Suen N.T., Guo S., Saha S., Greene R., Bobev S. The  $RELi_xSn_2$  (RE=La–Nd, Sm, and Gd;  $0 \leq x < 1$ ) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities. // J. of Solid State Chemistry. 2014. Vol. 211. P. 95–105.
3. Todorov I.S., Sevov S.C. In search of cyclohexane-like  $Sn_6^{12-}$ : Synthesis of  $Li_2Ln_5Sn_7$  (Ln= Ce, Pr, Sm, Eu) with an open-chain heptane-like  $Sn_7^{16-}$  instead. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 4044-4048.
4. Todorov I.S., Sevov S.C. Heavy-Metal Aromatic and Conjugated Species: Rings, Oligomers, and Chains of Tin in  $Li_{9-x}EuSn_{6+x}$ ,  $Li_{9-x}CaSn_{6+x}$ ,  $Li_5Ca_7Sn_{11}$ ,  $Li_6Eu_5Sn_9$ ,  $LiMgEu_2Sn_3$ , and  $LiMgSr_2Sn_3$ . // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. P. 5361-5369.
5. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters.- Lausanne: University of Lausanne, 1966.
6. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows.- Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

7. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abstr. 12<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting. – Vol. 3. - Moskow: Nauka. - 1989. - P. 155.
8. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France, 1998.
9. Schmidt F.A., McMasters O.D. Yttrium-tin alloy system. // J. Less-Common Met. 1968. Vol. 15. P. 1-11.
10. Grube G., Meyer E. Electrical Conductivity and Phase Diagram of Binary Alloys. 16. The System Li-Sn. // J. Electrochemie. 1934. Bd 40. S. 771-777.
7. Blase W., Cordier G. Crystal structure of  $\beta$ -Lithium stannide,  $\beta$ -LiSn. // Z. Kristallogr. 1990. Bd. 193. S. 317-318.
8. Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase LiSn. // Z. Naturforsch. B. 1973. Bd. 28. S. 246-248.
9. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Struktur der Phase  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ . // Z. Naturforsch. B 1975. Bd. 30, S. 1-5.
10. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ . // Z. Naturforsch. B 1975. Bd. 30, S. 6-9.
11. Müller W. Darstellung und Struktur der Phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ . // Z. Naturforsch. B. 1974. Bd. 29. S. 304-307.
12. Lupu C., Mao J.G., Rabalais J.W., Guloy A.M., Richardson J.W. X-ray and Neutron Diffraction Studies on " $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ". // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 3765-3771.
13. Frank U., Müller W. Darstellung und Struktur der Phase  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li-Sn und Li-Pb. // Z. Naturforsch. B 1975. Bd. 30, S. 316-322.
14. Hansen D.A., Chang L.J. Crystal Structure of  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ . // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N11. P. 2392-2395.
15. Palenzona A., Manfrinetti P. The tin-rich side of the rare earth-tin systems (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y). // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 201. P. 43-47.
16. Sebastian C.P., Pöttgen R. The Stannides  $\text{YNi}_x\text{Sn}_2$  ( $x = 0, 0.14, 0.21, 1$ ) - Syntheses, Structure, and  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer Spectroscopy. // Monatsh. Chem. 2007. Bd. 138. S. 381-388.
17. Romaka L.P., Dovgalyuk Y., Romaka V.A., Lototska I., Stadnyk Y.V. Interaction of the components in Y-Ni-Sn ternary system at 770 K and 670 K. // Intermetallics. 2012. Vol. 29. P. 116-122.
22. Steinberg G., Schuster H.U.  $\text{YLiSn}$  - eine ternäre Verbindung mit verzerrtem Li-Sn-Wurtzitgerüst. // Z. Naturforsch. 1979. Bd. 34B. S. 1237-1239.
23. Павлюк В.В., Печарський В.К., Бодак О.І. Ізотермічний переріз діаграм стану систем Ce-Li-{Si, Ge} при 470 К. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1989. -№ 2. -С. 51-54.
24. Павлюк В.В., Бодак О.І. Фазовые равновесия в системах Gd-Li-Si (Ge) при 470 К. // Металлы. -1993. - №2. -С. 211-214.
25. Павлюк В.В. Синтез і кристалохімія інтерметалічних сполук літію: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 1993. 38 с.
26. Матвіїшин Р.І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та р-елементами IV групи (Si, Ge): Автореф. дис. ... кандидата хім. наук. Львів, 2009. 21 с.

**Стецьків Андрій Остапович** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.



## НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС

УДК 378.147+371.322+546

Л.В.Стецьків<sup>1</sup>, А.О. Стецьків<sup>2</sup>

### Учнівські олімпіади як спосіб мотивації школярів до вивчення хімії

<sup>1</sup>Івано-Франківська спеціалізована школа I-III ст. №5,  
вул. Франка, 19, 76018 Івано-Франківськ, Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

У статті представлено досвід удосконалення методики формування в учнів стійкого інтересу до вивчення хімії та підготовки їх до хімічних олімпіад у шкільному курсі хімії. Основна увага приділена процесу підготовки учнів до олімпіад, навчанню та вихованню обдарованих дітей, різноманітним формам роботи вчителя-предметника. Розглянуто класифікацію задач та шляхи їх розв'язання в процесі підготовки до олімпіад. Сформульовані вимоги, яких необхідно дотримуватися при використанні експериментальних задач. Учнівські олімпіади з хімії дозволяють виявити обдарованих учнів і надати їм допомогу при оволодінні фундаментом улюбленої науки в атмосфері конкуренції.

**Ключові слова:** олімпіада, хімія, мотивація, обдарована дитина, хімічний експеримент, типи задач.

L.V.Stetskiv<sup>1</sup>, A.O.Stetskiv<sup>2</sup>

### Science olympiads as a way to motivate pupils to study chemistry

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk School № 5  
Franko Str., 19, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University,  
Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

The article presents the experience of improving the method of forming the pupils' strong interest in the study of chemistry and preparation them for science olympiads in the high-school chemistry course. The main focus is on the process of preparing pupils for olympiads, teaching and education of gifted children, also on various forms of teacher's job. The classification of tasks and ways of their solutions in process of preparation for the science Olympiads were considered. The requirements to be followed when using experimental tasks were formulated. Pupil's Chemistry Olympiad allows to identify gifted children and to provide them with assistance in studying the basics of favorite science in the atmosphere of competition.

**Key words:** olympiad, chemistry, motivation, gifted child, chemical experiment, types of tasks.

Стаття постуила до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.

## ВСТУП

Кожна держава дбає про створення та постійне зміцнення свого наукового потенціалу. Це є запорукою її розвитку, благополуччя та визначає місце країни серед інших держав світу. В

умовах стрімкого зростання інформаційного потоку зараз, як ніколи, важливим стає завдання формування наукової еліти країни, яка забезпечить стабільний розвиток і добробут суспільства. Пріоритетним завданням освіти сьогодення є «...створення життєздатної системи безперервного навчання і виховання для

досягнення високих освітніх рівнів, забезпечення можливостей постійного самовдосконалення особистості, формування інтелектуального та культурного потенціалу як найвищої цінності нації» [1]. Вирішення цих завдань робить надзвичайно актуальною систему змагань, що сприяє розвитку активності й самоосвітньої свідомості, здатності до самостійного пізнання нового та вирішення складних проблем, задовольняючи цим потреби дитини в самоствердженні та сприяючи свідомому вибору професії.

У сучасних умовах розвитку середньої школи актуальною є проблема підвищення якості хімічної освіти. Вирішення даної проблеми неможливе без наявності усвідомленого прагнення учнів до отримання хімічних знань та їх невідомої зацікавленості у вивченні даного предмету. У цих умовах особливого значення набуває проблема формування стійкої мотивації учнів до вивчення хімії. Розвиток мотивації навчання неможливий без знань її особливостей, структури і принципів функціонування.

Необхідність підняття престижу вивчення природничих дисциплін як найважливішого фактору підвищення загального рівня інтелекту українського суспільства та зміцнення його конкурентоспроможності на світовому ринку освіти, а згодом і праці, робить питання підготовки учнів до участі в олімпіадах з цих наук одним із найактуальніших у практиці сучасної педагогіки.

**Метою дослідження** є аналіз та удосконалення методики формування в учнів стійкого інтересу до вивчення хімії та підготовки їх до хімічних олімпіад у шкільному курсі хімії.

## РОБОТА З УЧНЯМИ ПРИ ПІДГОТОВЦІ ДО ОЛІМПІАД

З метою пошуку, навчання та виховання обдарованої учнівської молоді у багатьох країнах проводяться різноманітні інтелектуальні змагання та конкурси. В Україні найбільш масовою та ефективною формою пошуку є учнівські олімпіади. Вони суттєво доповнюють традиційні освітні технології, сприяють оновленню й удосконаленню всієї системи середньої освіти. Предметні олімпіади проводяться щороку в чотири етапи: I етап – шкільний, II етап – міський (районний), III етап – обласний і завершальний IV етап – на державному рівні.

Всеукраїнські учнівські олімпіади з базових предметів — це різновид інтелектуальних змагань на освітньому просторі України, покликаний зацікавити учнівську молодь до вивчення окремих предметів. Предметні олімпіади школярів як одна із загальнонавчальних форм роботи з обдарованими учнями поєднує в Україні тисячі школярів, працівників освітніх установ та вищої школи,

психологів, батьків. Олімпіадний рух є показником якості освітнього процесу в країні, одним з факторів оновлення змісту викладання навчальних дисциплін у загальноосвітніх закладах, засобом розвитку обдарованих учнів, площиною творчого пошуку педагогів та їх професійного зростання.

За роки проведення хімічних олімпіад зростає складність завдань, змінювалися наповнення турів і їх компонування. На сьогодні на Всеукраїнській олімпіаді проводяться два теоретичні й один експериментальний тур. На першому теоретичному турі юним хімікам доводиться розв'язувати нестандартні задачі, які вимагають і фундаментальних теоретичних знань, і творчого підходу. Мета другого туру — визначити рівень теоретичної підготовки учасників олімпіади. Експериментальний тур перевіряє практичні навички учасників олімпіади та їх уміння застосовувати свої теоретичні знання при вирішенні реальних задач. Лише талановиті педагоги частково пошуковим, частково інтуїтивним шляхом знаходять елементи такої технології, яка б робила процес підготовки учнів до олімпіад ефективним, а саму участь — результативною.

Цілі, які потрібно ставити перед собою при підготовці учнів до олімпіад з хімії:

- формування особистості, схильної до самовдосконалення й самоосвіти впродовж усього життя;
- формування індивідуального стилю навчальної діяльності, лідерських здібностей;
- виховання психічної стійкості, змагальності;
- розвиток уміння визначення мети та її досягнення.

Рівень складності завдань не повинен виходити за рамки шкільної програми з хімії та суміжних з нею дисциплін. Головне — завдання повинні мати «родзинку», яку змогла б виявити будь-яка обдарована дитина, не маючи спеціальних знань, крім базових, і персонального репетитора. Завдання повинні спонукати до точних роздумів, до поглибленого вивчення предмета, а не принижувати гідність більшості учнів, що, хоч і ненавмисно, але часто відбувається зараз.

Для навчання й виховання обдарованих дітей необхідно використовувати індивідуальні програми з урахуванням особливостей дітей, їх нахилів та інтересів. Ці програми мають відображати міждисциплінарний, розвивальний характер навчання, головні ідеї пізнання, а не сукупність конкретних фактів; сприяти розвитку різних типів мислення, дослідницьких умінь, навичок самоорганізації; удосконалювати засоби спілкування і взаємодії з людьми.

До основних форм роботи з обдарованими дітьми відносять:

➤ індивідуальну роботу — ця форма роботи передбачає використання сучасних інформаційних технологій, у рамках яких учень буде одержувати конкретну інформаційну підтримку залежно від своїх потреб;

➤ заняття за вільним вибором — організація факультативів, спецкурсів, які дають можливість урахувати різні потреби та здібності дітей;

➤ диференціація навчального процесу — вивчення предмета на підвищеному і поглибленому рівнях;

➤ дослідницькі секції або об'єднання надають вибір напрямку дослідницької роботи, індивідуальний темп і спосіб просування [2].

Обов'язково потрібно враховувати індивідуальні здібності та вікові особливості учнів. Роботу учнів старших класів спрямовано на поглиблення теоретичних знань. Рекомендованою для цього є додаткова, часто перекладна література. Заняття необхідно проводити як з учнями-олімпіадниками всіх класів, так і індивідуально для кожного з них.

Та втім, як і будь-яке змагання за підкорення вершини, учнівські олімпіади мають певні недоліки. Серед них є і забезпечення гармонійного розвитку школяра. Захоплений учень здатний займатися улюбленим предметом просто днями, покинувши як інші навчальні дисципліни, так і навіть нормальний денний розпорядок. Ця проблема всією своєю вагою падає на вчителя-предметника, який має бути взірцем для учня у всьому, оскільки вже й так є його ідеалом у професійному плані. Саме цей учитель повинен пояснити школяреві, що не має сенсу заціклюватись на одній речі – улюбленій справі чи предметі, відмовляючись від інших. До речі, з технічними дисциплінами все просто: хімія належить до точних наук, і показати, що вивчати її не можна без знань у галузі математики й фізики, неважко. Але слід також пам'ятати і про загальний культурний рівень, і про фізичний розвиток [3].

## КЛАСИФІКАЦІЯ ОЛІМПІАДНИХ ЗАВДАНЬ

Олімпіадна задача – це задача, для розв'язання якої в шкільному курсі хімії не було надано алгоритму. Учасник має сам побудувати логічний ланцюжок від умови до відповіді на запитання, роблячи певні припущення, коли це потрібно. Орієнтовна схема класифікації задач може мати такий вигляд:

1) *інформативні*. В умові надається певна нова для учасників інформація, часто пов'язана з повсякденною практикою, тобто «наближена до життя»;

2) *контрольні*. Розв'язання задачі потребує лише знайомих школярам логічних кроків, ланок,

а її складність може полягати в більшій кількості ланок або в незвичному їх поєднанні;

3) *узагальнюючі*. Умова містить ретельно підібрані вже знайомі факти і вимагає їх пояснення або узагальнення.

В олімпіадній задачі III та вищого рівнів, як правило, наявні всі ці компоненти.

За шляхом розв'язання задачі також можна орієнтовно розподілити на три групи:

1) *лінійні*. До правильної відповіді веде лише один логічний ланцюжок, і його ланки можуть бути з'єднані в одному-єдиному порядку, «перескочити» через якусь із них неможливо. Лінійність зовсім не означає відсутності інформативності: відповіддю, яку не можна обійти саме завдяки лінійності, може бути якийсь факт, що суперечить відомим школяру закономірностям (скоріше за все, справа у надто спрощених для шкільного курсу закономірностях);

2) *розгалужені*. Логічний ланцюжок має розгалуження, тобто асоціюється з кроною дерева. Учасник повинен мотивовано обрати правильний шлях і дослідити кожне з розгалужень, оскільки задачі даного типу можуть мати дві або й більше правильних відповідей;

3) *нечіткі*. Спроба побудувати логічний ланцюжок уже на перших кроках веде до величезної кількості розгалужень. Тут необхідно застосувати обернений підхід: відповідь знаходиться інтуїтивно, а потім перевіряється, чи цілком задовольняє вона умову, і саме до неї проводиться ланцюжок. Процес розв'язання дещо подібний до розгадування японського кросворда або до спроби відновити цілу картину за кількома мазками.

Саме в задачах другого типу автор може закласти «оманливий шлях» — можливість побудови дуже правдоподібного логічного ланцюжка, певна ланка якого суперечить умові, з неправильною відповіддю наприкінці.

## ЗАГАЛЬНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ЗМІСТУ ЗАВДАНЬ

1. Усі задачі обов'язкові для розв'язання.  
2. Звичайна кількість задач – 5-7, виходячи із 3-х годин на виконання.

3. Є одна «втішальна» задача (проста задача з підручника, яку вдається розв'язати всім учасникам) і одна складна (рівень складності III етапу, яку, можливо, не вдається розв'язати нікому).

4. Трохи більше половини задач розрахункові, інші – якісні; звичайно є одна суто «текстова» задача, розв'язання якої містить певний обсяг міркувань, пояснень.

5. Тематика обмежується вже вивченим (у тому числі в попередніх класах) матеріалом шкільної програми плюс одна тема вперед.

6. У 10 класі більше половини (і аж до 80 %) задач можуть стосуватися органічної хімії, для 11-го класу цей відсоток трохи знижується [2].

## **ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ ПІД ЧАС ОЛІМПІАД ТА ВИМОГИ ДО НЬОГО**

Хімія — наука експериментальна, отже розвивається через накопичення та систематизацію експериментальних даних. Експеримент - найважливіший шлях здійснення зв'язку теорії з практикою при навчанні хімії, перетворення знань в переконання. В хімічному експерименті криються величезні потенційні можливості не лише для успішного здійснення процесу навчання, але і для розвитку інтересу до хімії, виявлення знань, вмінь, творчих здібностей, інтелекту учнів. Саме тому експериментальна частина є невід'ємною, ба навіть основною складовою хімічних олімпіад всіх рівнів, починаючи з шкільного і закінчуючи міжнародним.

На олімпіадах хімічний дослід може оптимально виконати свою роль у тому випадку, якщо він буде використаним у формі експериментальних завдань, так як при їх виконанні школярі зможуть застосувати в широкому плані і в тісній взаємодії теоретичні знання і практичні вміння, показати творчий підхід до роботи, свою ерудицію, проявити індивідуальність.

Експеримент, включений в задачі, повинен відповідати ряду вимог. Ось ці вимоги, сформульовані у вигляді принципів відбору хімічного експерименту для олімпіад:

**1. Максимальна актуалізація структурних елементів знань з хімії (теорій, законів, понять) при проведенні дослідів із врахуванням програми середньої школи.** Ймовірна експериментальна задача повинна охоплювати якнайбільший об'єм теоретичного матеріалу. Для відбору хімічних дослідів, які б відповідали цьому матеріалу, потрібно перш за все виявити елементи знань, поданих у даній задачі. Потім потрібно скористатися методом паралельних матриць. Для цього в першу паралель помістити елементи знань, в третю — підібрані дослідів, які можливо провести по виявлених елементах знань. У другій паралелі встановлюють зв'язок між елементами знань і хімічними дослідями. Дослідів, які будуть мати найбільшу кількість зв'язків з елементами знань, можна попередньо рекомендувати для використання на олімпіадах.

**2. Максимальна актуалізація структурних елементів практичних навичок.** У цьому випадку потрібно проаналізувати практичні

вміння, необхідні для проведення заздалегідь відібраних дослідів, і аналогічно використати метод паралельних матриць. Простеживши взаємний зв'язок практичних вмінь з попередньо відібраними дослідями, потрібно рекомендувати для використання у вигляді олімпіадних завдань ті дослідів, які мають максимальні можливості для реалізації практичних вмінь під час їх проведення.

**3. Забезпечення максимального використання прийомів розумових дій.** У зв'язку з цим необхідно проаналізувати запропоновані дослідів з точки зору можливості застосування таких прийомів, як аналіз і синтез, індукція і дедукція, абстрагування і конкретизація, порівняння і зіставлення, аналогія, систематизація і узагальнення. Включення експериментальних завдань, які б забезпечили застосування вище вказаних прийомів розумової діяльності, дозволить виявити інтелектуальні здібності учасників олімпіади. Очевидно, що експеримент за своїм характером в більшій мірі повинен стосуватися не конкретно однієї теми, а бути узагальненням раніше вивченого.

**4. Новизна, незвичність ситуацій.** Виконання цього принципу, з однієї сторони, виявить вміння учасників олімпіади застосовувати знання в нових умовах, з іншої - викличе підвищену зацікавленість до процесу виконання конкретної задачі та отримання результатів.

**5. Варіативність виконання хімічного експерименту.** Це сприяє визначенню найбільш раціонального або оригінального вирішення завдання, як наслідок, визначенню творчого потенціалу мислення учасника.

**6. Забезпечення міжпредметних зв'язків.** Такі дослідів дозволяють виявити в учасників розуміння основних положень діалектики, взаємозв'язків хімії з іншими науками, розкрити коло їх інтересів.

**7. Різний ступінь складності експериментів.** Цей принцип має психологічне значення. Виконавши спершу простіші дослідів, учень з впевненістю може приступити до виконання складніших. При цьому з'являється здатність до перемикання уваги на роботу, вміння зосереджуватися на справі, що може стати прологом до серйозної творчої роботи при виконанні завдання в цілому.

Використання викладених принципів відбору хімічних дослідів для олімпіад дозволить чіткіше й повніше реалізувати цілі проведення всіх рівнів хімічних учнівських олімпіад [4].

## **ВИСНОВКИ**

Учніські олімпіади з базових дисциплін мають на меті виявлення та розвиток обдарованих учнів, надання їм допомоги у виборі майбутньої

професії, підвищення інтересу до поглибленого вивчення базових предметів.

**Змагання дають змогу учням середніх шкіл** оволодіти фундаментом улюбленої науки в атмосфері доброзичливої конкуренції, яка є сильним стимулом [5].

**Роботу учнів старших класів** слід спрямовувати на поглиблення теоретичних знань. Рекомендованою для цього є додаткова, часто перекладна. література. Заняття повинні

проводитися як з учнями-олімпіадниками всіх класів, так і індивідуально для кожного.

**Залучення школярів до предметних олімпіад** має велике виховне значення, сприяє розвитку інтересу і любові до предмету, допомагає виявити найбільш здібних й обдарованих учнів і дозволяє залучити їх до подальшого дослідження вибраної науки.

### Література

1. Про Державну національну програму «Освіта» («Україна XXI століття»): Постанова Кабінету Міністрів України від 03.11.1993 №896 // Історія педагогіки: курс лекцій: навч. посібник / К., 2004. – 172 с.
2. Грузнова С.В. Розвиток пізнавального інтересу учнів 8 класу при вивченні теми «Основні класи неорганічних сполук» / С.В. Грузнова, Т.О. Василюк // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: зб. наук. пр. Всеукр. наук.-практ. інтернет-конф. / За заг. ред. О.А. Блажка. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД»б 2015. – С. 172-174.
3. Мальченко Г.І. Готуємося до хімічних олімпіад / Упоряд. Г.І. Мальченко, О.О. Каретникова – К.: Ред. загальнопед. газ. – 2005. – 128 с.
4. Толкунов В.И. Об использовании эксперимента на химических олимпиадах / В.И. Толкунов // Химия в школе. – 1991. – № 4. – С. 61-62.
5. Гирін В. Учнівські олімпіади з хімії: якими їм бути? / В. Гирін // Хімія. Біологія. – 2000. – № 25-26 (85-86). – С. 4.

**Стецьків Андрій Остапович** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.

## ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 621.718.5; 541.64 (075.8)

Г.О.Сіренко, М.І. Мартинюк, Н.Б. Готич

### Хімія силіційорганічних полімерів (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

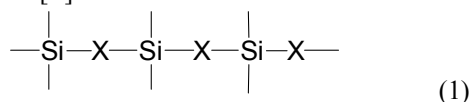
Стаття є оглядом літературних джерел інформації з хімії силіційорганічних полімерів. Розглянуто будова, склад та технологія отримання силіційорганічних полімерів, розглянуті такі класи силіційвмісних полімерів: поліорганосилоксани (алкіл- і арилполісилоксани), циклічні поліорганосилани, полікарбосилани, полікарбосилоксани, карбоданцюгові силіційланцюгові, поліорганосилоксани, поліорганосилоксани, поліорганостанумсилоксани, поліорганостибійсилоксани, поліорганоборсилоксани, поліорган-офосфорсилани, а також хімії перетворення силіційорганічних полімерів.

**Ключові слова:** силіцій, полімер, силіційорганічні полімери, еластomers, композиційні матеріали, композитні матеріали, компаунди, отверджувачі, наповнювачі, гуми, каучук.

Стаття поступила до редакції 15.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.

#### I. Будова і склад силіційорганічних полімерів

**1.1. Будь-які еластomers**, які містять атоми силіцію в молекулі, можна віднести до силіційорганічних полімерів. Але основне значення в якості еластomers мають силіційорганічні полімери з атомами силіцію в головних ланцюгах. Головні ланцюги всіх найважливіших силіційорганічних еластomers побудовані із атомів силіцію та інших атомів чи груп (атомів O, C, B...), що чергуються [1]:



Важливе місце серед силіційорганічних еластomers займають силоксанові каучуки, які основані на дисилоксановому зв'язку з киснем ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ).

Зв'язки ( $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ ), які з'єднують органічні групи в силоксанових каучуках з головним ланцюгом, на відміну від зв'язків ( $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ ), слабополярні, але енергії обох зв'язків близькі по величині (83-86 ккал/моль). Електрони алкільних груп сильно зміщені до силіцію.

Фізичні характеристики зв'язків ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ ) і ( $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ ) визначають їх хімічні властивості. Так, полярність і велика енергія силоксанового зв'язку затруднюють його гомологічний розклад з утворенням вільних

радикалів ( $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ ) і ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ). І, навпаки, в реакціях гетеролітичного розкладу зв'язок ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  більш реакційноздатний, ніж зв'язки  $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$  і  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$ ). Силоксани розкладаються в порівняно м'яких умовах сильними електрофільними і нуклеофільними реагентами: галогенідами бору, алюмінію, олова, сильними кислотами та іншими речовинами. Більш слабкі реагенти розривають силоксанові зв'язки тільки при дуже високих температурах або в присутності каталізаторів [1].

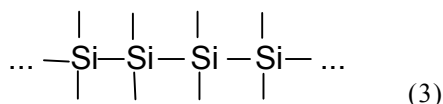
Зв'язок ( $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ ), який має меншу енергію, ніж зв'язок ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ ) і менш полярний, може за високих температурах гомолітично розкладатися:



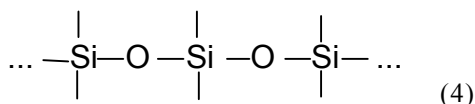
**1.2. Щодо будови полімерів**, то завдяки гнучкості силоксанових зв'язків і свободі обертання навколо них, а також їх полярності, молекули можуть мати різні конфігурації. Наприклад, молекула полідиметилсилоксану скручується утворюючи спіраль [1].

Основний ланцюг макромолекул силіційорганічних полімерів може складатись із ланок різної структури. Тому полімерні силіційорганічні сполуки поділяються в залежності від будови макромолекул на такі групи [1,5-7]:

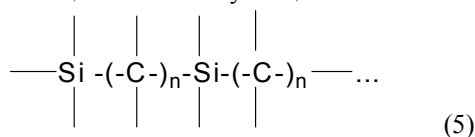
1) Поліорганосилани, основний ланцюг в яких складають тільки атоми силіцію:



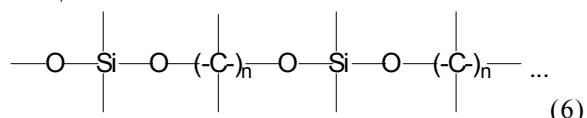
2) Поліорганосилоксани, для яких характерне чергування в основному ланцюзі атомів силіцію і кисню:



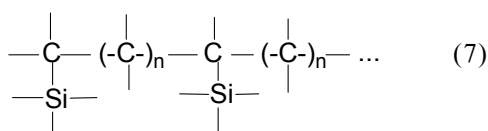
3) Полікарбосилани, що містять в основному ланцюзі атоми силіцію, які розділені ланцюжками із вуглецевих атомів:



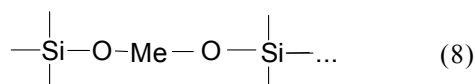
4) Полікарбосилоксани, які мають в основному ланцюзі силоксанові групи, що розділені вуглецевими ланцюжками:



5) Карболанцюгові силіційорганічні полімери, в яких основний ланцюг складається із атомів карбону, а атоми силіцію містяться в бічних групах або відростках:



6) Поліорганометалсилоскани, макромолекулярні ланцюги яких включають крім атомів силіцію і кисню, атоми металів:



Силіконові еластomers складаються в основному з полімеру наповнювача та вулканізату (ці три компоненти часто називаються основною сумішшю); потім додаються антиоксиданти і деякі спеціальні добавки. Змінюючи компоненти і їх кількість, можна змінювати властивості кінцевого продукту в дуже широких межах [5,6].

### 1.3. Полімери.

#### 1.3.1. Загальна характеристика

Від властивостей полімеру в значній мірі залежить термостійкість еластомеру, поведінка при низьких температурах, стійкість до корозії, озону і атмосферних чинників [1-10].

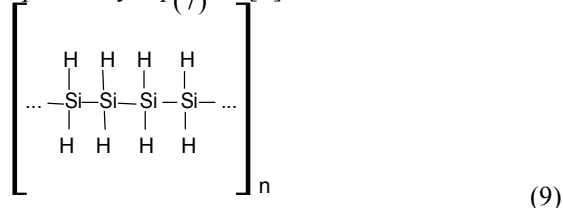
У залежності від типу полімеру може змінюватись також адгезія до органічних матеріалів, стійкість до розчинників і олів та здатність суміші вулканізуватись.

Для виготовлення силіконового каучуку, як правило, використовують полімери із середньою молекулярною масою 250.000 — 450.000 які стійкі до 250°C.

Із силіконових полімерів найширше використовуються лінійні диметилполісилоксани. Крім метильних радикалів еластomers можуть містити й інші аліфатичні замісники — етильпі, пропільні, бутильні радикали, галогенові замісники — хлоретил- і фторметильні радикали, а також галогензаміщені і прості фенольні радикали. Останні значно знижують температуру твердіння, що дає можливість використовувати еластomers цього типу в промисловості при низьких температурах. При вмісті вінільних радикалів покращуються механічні властивості полімерів (головним чином знижується залишкова деформація вулканізату). Ці полімери можна також вулканізувати сульфуром, як наприклад, бутадієн-стирольний каучук [1-10].

#### 2. Поліорганосилоксани [5].

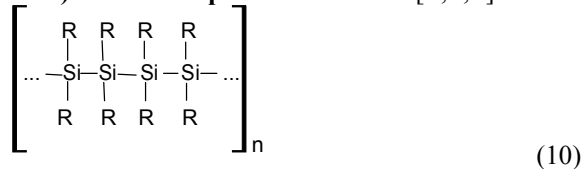
1) **Зв'язок**  $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$  має відносну малу міцність, тому неорганічні полісилани під час нагрівання легко руйнуються під дією кисню та вологи повітря. Із зростанням молекулярної маси полісилану швидкість деструкції його макромолекул зростає [5].



2) **Якщо замінити атоми гідрогену** на альکیلні або арилні радикали, то міцність зв'язку

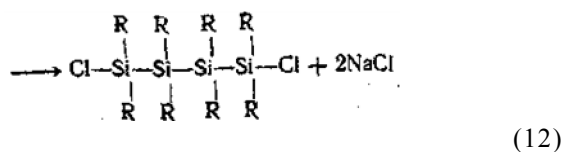
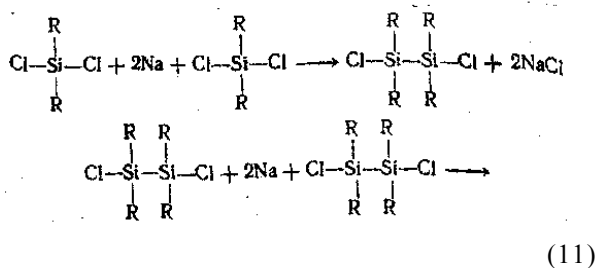
$\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$  зростає і полімер у цілому стає більш стійким до різної дії зовнішніх чинників (води та хемічних реагентів, у тому числі кислот і лугів, температури, вологості повітря, тощо [5].

#### 3) Алкіл- і арилполісилани [1,5,6].



де R=AlK або Ar розчинні у вуглеводнях, суміші з полібутадієнами та їх похідними, що дає можливість піднімати показники властивостей синтетичних каучуків [1,5-7,11].

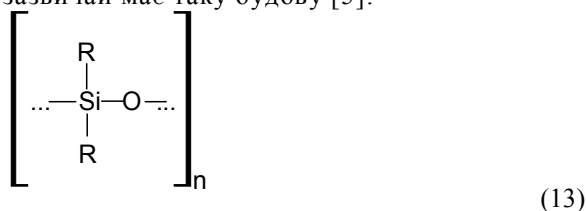
4) **Поліорганосилани** отримують поліконденсацією дигалогідзаміщених силанів за реакцією Вюрца [5]:



У залежності від умов реакцій Вюрца та вихідних мономерів молекули кінцевих поліорганосиланів можуть мати лінійну або циклічну будову [1,5].

### 3. Поліорганосилоксани [1,6,7].

1) **Ланцюг поліорганосилоксанів** зазвичай має таку будову [5]:

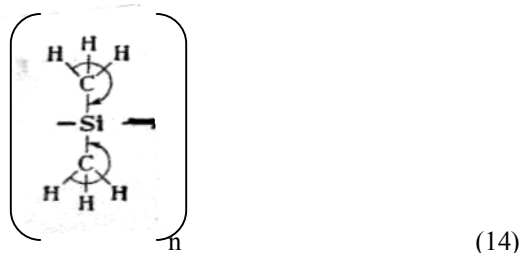


де R=AlK або Ar – радикал.

2) **зв'язок має високу міцність**, яка досягає значень 372, 625 кДж/моль ( для

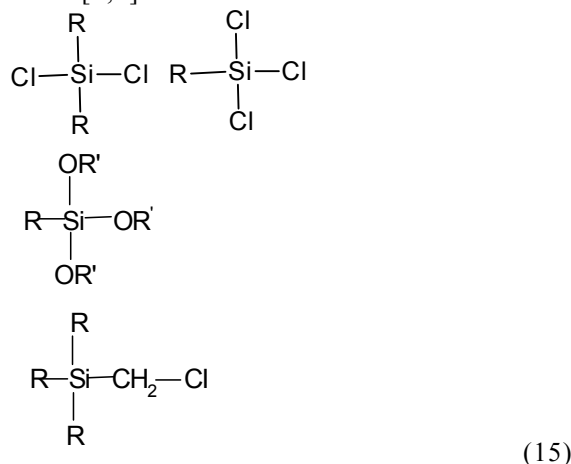
порівняння міцність зв'язку  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$  становить приблизно 245,347 кДж/моль [5]. Така висока міцність зв'язку пов'язана з його полярністю, завдяки чому ковалентний зв'язок наближається до йонного [1-5].

Дипольна будова силоксанової групи викликає її поляризацію зв'язку силіцію з карбоном, індукуючи в зв'язку (Si-C) [1,5-7], що відбувається схемою:

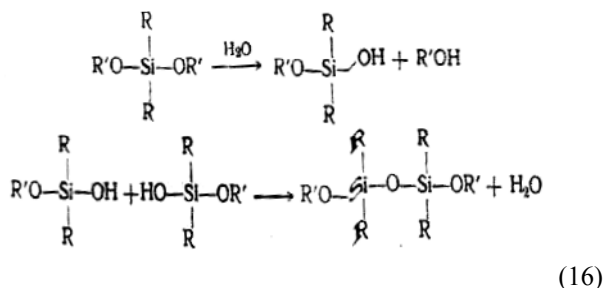


Такий розподіл дипольних моментів підвищує міцність зв'язку «карбон-силіцій» і надає, відповідно, їй високу стійкість до теплового впливу та окислюючої деструкції: полімери з такою будовою макромолекул витримують тривалий нагрів до 606-623K без суттєвого порушення зв'язків Si-O та Si-C [1,5,7], що наглядно підтверджується такими даними [1,5] табл.1.

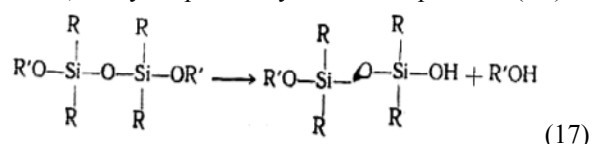
3) **Поліорганосилоксани отримують** гідролізом алкіл- або арилхлорсиланів або алкіл- та арил- заміщених етерів ортосиліцій кислоти [1,5]:



Продукти гідролізу нагрівають у присутності каталізатора до утворення полімера. Механізм полімеризації поліорганосилоксанів у першому наближенні описаний рівняннями (на початковій стадії потрібно невелика кількість H<sub>2</sub>O):



Далі гідроліз відбувається за рахунок води, що утворилася у наслідок реакції (17):



4) **Алкіл- та арилсиландіоли** утворюють лінійні полімери, а силантриоли – полімери просторової будови [1,5,7]. Гідроліз алкоксиланів протікає тим швидше, чим більше води введено у зону хімічної реакції [1,5,7].

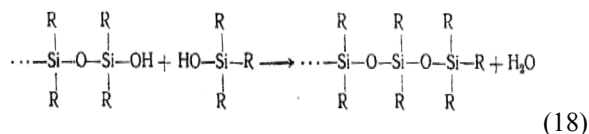
5) **Поліконденсаційні процеси силанів**, що утворилися, прискорюють речовини, що орбують вологу або хімічні сполуки, що



з'єдналися з водою: сірчана кислота, галоїдні сполуки з фосфором, бор, етери борної кислоти, аміни, оксиди металів, гелі силікатів тощо.

**6) Молекулярна маса полімерів** зростає із збільшенням часу поліконденсації, але швидкість цієї реакції з часом зменшується. Для досягнення високої молекулярної маси кінцевого продукту поліконденсації необхідно ретельно піддавати очищі вихідний полімер, від навідь слідів примісних сполук, які здатні обривати зростання макромолекулярного ланцюга або

викликати процеси циклізації. Наприклад, за досить малої кількості триалкілсилану в силандіолі, щоби ріст макромолекули припинився [6]:

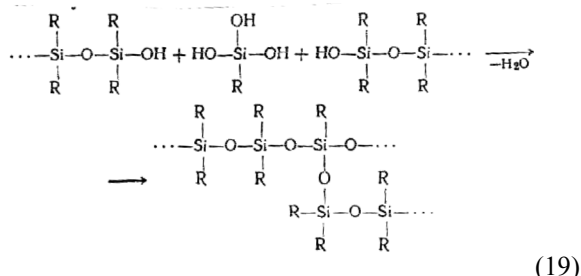


Таблиця 1

**Втрати маси поліізопренового каучука та полідиметилсилоксана за термічним впливом [1,5]**

№ з/п	Полімер	Термічна дія		
		Температура, К	Час витримки, доба	Втрати маси, %
1	Поліізопрен	423	0,5	10,5
2	Полідиметилсилоксан	423	80	0,4
3	Полідиметилсилоксан	473	80	6,0
4	Полідиметилсилоксан	523	53	11,4

Нааявність малої кількості силантриола, щоби була порушена лінійність ланцюга макромолекули, так як впровадження його скалок у ланцюг приводить до утворення просторових макромолекул за схемою [5,6]:



**7) Процеси утворення полімерних циклів**, які відбуваються одночасно з реакціями поліконденсації можна загальмувати введенням у реакційну суміш сірчаної кислоти (за поліконденсації алкілсиланів) або алкоголятів лужних металів (за прліконденсації арилсиланів) [6].

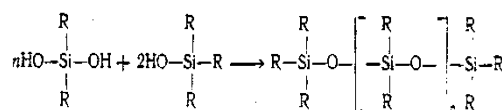
**8) Лінійні полісилоксани** з **максимальною** молекулярною масою отримують полімеризацією циклічних силандіолів [5,6]:



Для лінійних полісилоксанів, які

отримують полімеризацією циклів і які використовують для отримання синтетичних каучуків, молекулярна маса повинна досягати від 600.000 до 900.000 і може досягати 2.000.000 [5,6,7].

**9) В'язкі полісилоксанові рідини** з відносно малою молекулярною масою отримують поліконденсацією діалкілсиландіолів з триалкілсиланом [5-6]:



**10) Високополімерні сполуки**, які придатні для отримання високогнучких, термостійких і термостабільних гум, отримують поліконденсацією диметилсиландіола, ретельно очищеного від домішок, щоби запобігти утворення циклічних сполук.

Отриманий полімер змішують з наповнювачем (TiO<sub>2</sub> чи SiO<sub>2</sub>), які підвищують механічну міцність полімеру. Далі додають у суміш перекис для утворення (наприклад, перекисбензоїла) для наступної вулканізації гуми полісилоксана для утворення сітчастої будови каучука [5-6].

**11) Властивості лінійних поліорганосилоксанів** визначаються [1,3,6,7]:

а) хімічною будовою;

- б) об'ємом атомів у головному ланцюзі;
- в) природою груп замісників, тощо;
- г) величиною міжмолекулярної взаємодії;
- г) гнучкістю ланцюга.

**12) Специфічна форма макромолекул** лінійних полісилоксанів визначає низку тільки їм притаманні властивості [5-13]:

- а) низька механічна міцність, яка мало змінюється з температурою;
- б) висока еластичність, яка набагато перевищує еластичність карбонгідрогенних полімерів;
- в) висока морозостійкість, у т.ч. й еластичність за низьких температур, яка значно вища, ніж карбонгідрогенних полімерів;
- г) високі діелектричні властивості, які близькі до таких властивостей неполярних полімерів;
- г) розчинність в неполярних розчинниках, незважаючи на високу полярність ланцюгів макромолекул.

**13) Ці специфічні властивості** лінійних полісилоксанів пояснюються [5-13] спіральною формою макромолекул, взаємною компенсацією диполей в окремих ланцюгах спіралі макромолекули та переферійним розташуванням неполярних радикалів, які «капсулюють» головний ланцюг макромолекули.

**14) Малі зміни міцності під час** розтягування або під час нагрівання зразків полісилоксана (порівняно з їх міцністю до розтягування або нагріву). Цей ефект полісилоксана пояснюють тим [5-13], що подовження спіралей макромолекул під час розтягування зразка, яке приводить під час нагріву – зростання енергії міжмолекулярного значення, що компенсує зростання відстані між макромолекулами полісилоксана.

**15) Відносно рідких полімерів** силоксана, які застосовуються як мастильні оливи, їх в'язкість, наприклад полідиметилсилоксана, з підвищенням температури макромолекули полімера стають більш рухливими, спіралі макромолекул поступово розкручуються і зростає полярна взаємодія між ланками сусідніх ланцюгів макромолекул [5-6].

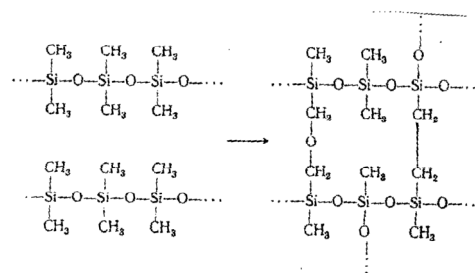
В'язкість карбонгідрогенних олив дуже швидко зменшується з підвищенням температури, що пояснюють [5,6] зростанням відстані між макромолекулами).

Цим же пояснюють [5-13]. Малу зміну границі міцності полідиметилсилоксана за різних температур порівняно з органічними полімерними оливами.

**16) Лінійні поліорганосилоксани** можна перетворити у полімери просторової будови шляхом додавання до нього пероксидів або

гідрогенпероксидів та нагріву суміші до 433-473К. Унаслідок розпаду пероксидних або гідрогенпероксидних сполук кисень за високої температури оксидує карбонгідрогенні радикали поліорганосилоксана та здійснює з'єднання кисневними «містками» окремі полімерні ланцюги (одночасно відбувається відщеплення атомів водню і утворення етиленових «містків» за схемою [5,6]:

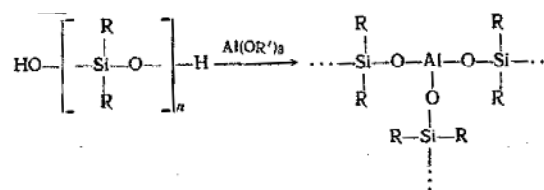
(22)



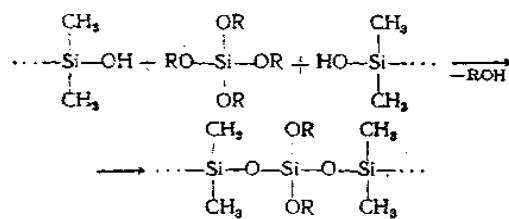
Зростання кількості поперечних зв'язків приводить до зменшення розчинності та пластичності полімеру. Але разом з тим зростають кількість бічних хімічних реакцій, унаслідок яких відбувається деструкція макромолекул, окисація вуглеводневих радикалів та утворення внутрішньомолекулярних циклів [5-13].

**17) Низькотемпературна вулканізація** або твердіння лінійних поліорганосилоксанів здійснюють при дії алкооксисполук Al, Ti, Pb з утворенням макромолекул [5-13].

(23)



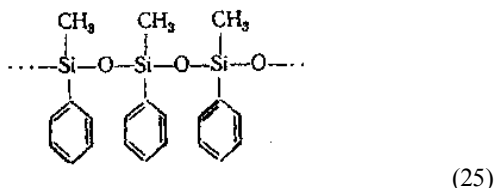
**18) Взаємодія полісилоксанів** з тетраетоксисиланом в присутності стануморганічних сполук за кімнатних температур приводить до утворення механічно міцних полімерів [5,6]:



(24)

**19) Для отримання термічно стійких**

твердих композитів на основі поліорганосилоксанів застосовують сполуки з арильними групами [5,6], наприклад, метил фенілсилоксан:



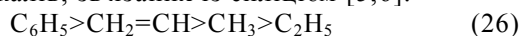
Технологія такого процесу має такі операції:

- а) готують розчин полімеру;
- б) змішують його з пероксидом;
- в) покривають цим розчином наповнювач (дисперсний або волокнистий)- графіт, скло-, азбестове або карбонове волокно, жмут волокон, повсть, стрічки, ленти, тканини;
- г) видаляють нагріванням розчинник із наповнювача;
- г) формують (пресуванням) заготовку, яку термообробляють за 433-473К;
- д) термообробляють виріб за більш низьких температур;

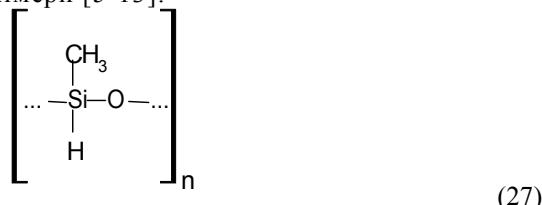
**20) Фізико-механічні властивості виробів** із поліорганосилоксанів залежить від [5-13]:

- а) кількості та виду радикалів, зв'язаних з атомами силіція;
- б) співвідношення в полімері карбонових та силіція атомів;
- в) розміру бічних органічних радикалів;
- г) ступеня полімеризації вихідного полімера;
- г) форми і кількості наповнювача;
- д) температури і часу полімеризації тощо.

**21) Термічна стійкість за 300-450<sup>0</sup>С поліорганосилоксанів** зменшується у ряді радикалів, зв'язаних із силіцієм [5,6]:

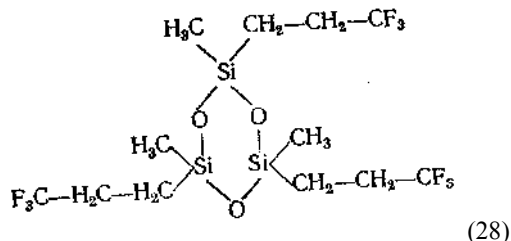


**22) Поліконденсація метилгидридсиландіола** з диметилсиландіолом отримують полімери [5-13]:



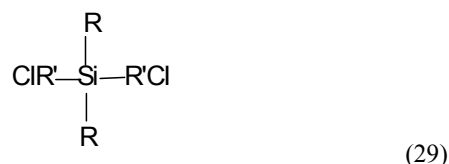
**23) Полімеризацією циклічних силосанів**, органічні радикали яких містять атоми флюору, отримують каучуки та гуми з високою оливо- та бензиностійкістю, морозостійкістю та хімічною стійкістю [5-13]. Полімеризацію проводять в атмосфері сухого

азоту або інертних газів за 423К, у присутності NaOH, на протязі 30 хв. [5,6]:

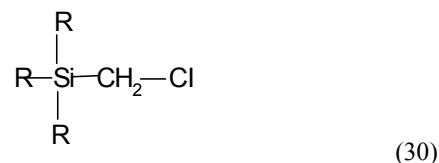


**4. Полікарбосилани та полікарбосилоксани**

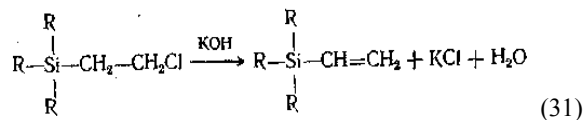
**1) Полікарбосилани та полікарбосилоксани** синтезують поліконденсацією галоїдоподібних тетраалкілсиланів [5,6]:



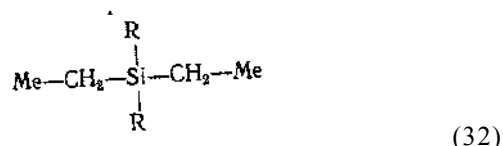
Рухливість атомів галоїда у реакціях заміщення визначається їх віддаленням від атомів силіція при цьому галоїд (хлор) який знаходиться у  $\alpha$ -положенні:



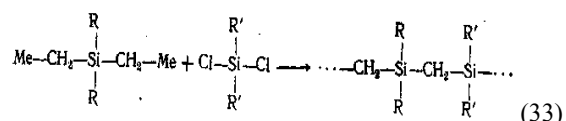
найбільш стабільний, так як міцно утримується з-за поляризації силіцій-карбоновим зв'язком [5,6], у той час як  $\beta$ -хлорзаміщені алкілсилани відщеплюють HCl, перетворюючи в алкілсилани [5-13]:



**2)  $\alpha$ -заміщені галоїдопохідні алкілсиланів** утворюють з Mg I Li металоорганічні сполуки [5-13]:



які легко входять у хімічну реакцію з дихлорсиланами, утворюючи полімер, у головному ланцюгу якого чергуються атоми силіцію і карбону [5,6]:

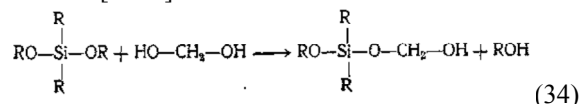


**3) Для малостійкого  $\beta$ -хлорзаміщених алкілсиланів** властиві хімічні реакції відщеплення HCl, заміщення галоїда, реакції

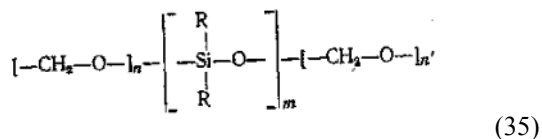
поліконденсації та полімеризації [5-13]. Якщо створити умови запобігання побічних процесів, то можна провести «чисту поліконденсацію» [5].

**4) Високу термостійкість полімеру досягають** чергуванням у головному ланцюзі ланок діалкілсилану з ланками ариленів [5-13].

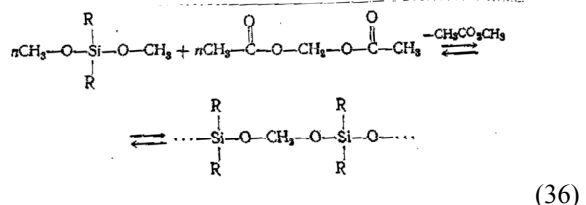
**5) Синтез полікарбосиланів проводять за хімічною реакцією** [5,6] взаємодії діалкоксисиланів з метиленгліколем зі схемою [5-13]:



Але ця реакція (34) супроводжується паралельно взаємодією ланцюгів з виходом полісилоксана з поліоксиметеленом, а також утворенням продуктів їх сумісної поліконденсації [5,6]:



Попередити утворення побічних продуктів (35) необхідно проводити синтез полікарбосиланів із вихідних продуктів-диметоксидіалкілсиланів та метиленглікольдіацетатом [5,6] за схемою:



Цей процес (36) ускладнений зворотністю цієї хімічної реакцією, тому для одностороннього прямого процесу необхідно метилацетат видалять із зони реакції, що ще додатково ускладнює проведення процесу (36).

## II. Карбонанцюгові силіційорганічні полімери

**1) Карбонанцюгові силіційорганічні полімери** отримують полімеризацією органосиланів, які містять ненасичені органічні радикали [5-13]:

- а) винілсилан
- б) аллілсилан
- в) метаакрилометиленсилан

Для проведення вільнорадикальної полімеризації з винілсиланом та аллілсиланом, окрім ініціаторів радикальної полімеризації та каталізаторів катіонної полімеризації необхідний високий тиск та пероксидні ініціатори [5,6].

Подвійний зв'язок в органічному радикалі

алкіленсилана, яка знаходиться у β-положенні аллільного радикала по відношенню до атома силіція, є більш активна – легко приєднує Br і HBr [5-10]. Із збільшенням кількості аллільних радикалів у молекулі мономеру активність кожного подвійного зв'язку зростає [5-13].

**2) Під тиском 343,23 МПа за температури 403 К** винілсилоксани у присутності пероксидів полімеризуються з утворенням рідин, а під тиском 652,14 МПа утворюється високомолекулярний полімер полівинілсилоксан з молекулярною масою 5000-8000 (при цьому ступінь перетворення становить 20-30%) [5,6].

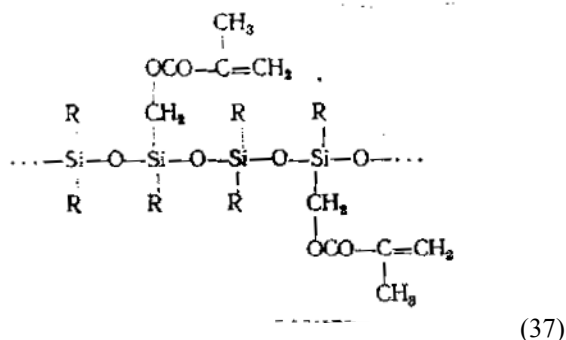
**3) Діаллілсилоксани і триаллілсилоксани** полімеризуються за 403 К і тиску 539,37 МПа у присутності пероксидів, утворюючи нерозчинні скловидні 423 К [5-13].

**4) На основі ненасичених силанів** методом аніонної полімеризації в присутності  $\text{TiCl}_4$  та  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$  за 333-343 К синтезові високомолекулярні стереорегулярні полімери з високим ступенем кристалічності, наприклад, моноаллілсилан [5,6] з температурою топлення 400 К, який у повному об'ємі розчиняється у н-гептані [5-13]. У зв'язку з тим, що у такому полімері зберігаються у великій кількості зв'язки «силіцій-гідроген», тому при дії температури 243-253 К та кисню або води чи спирту він перетворюється у полімер з просторовою структурою [5,6].

**5) Для синтезу полімера з високою термічною і хімічною стійкістю** застосовують вихідний мономер аллілтриметилсилан за вище описаних умов [5-13]. Подальше фракціонування його отримують полімер [5,6], (вихід 70%) з температурою топлення ізотактного поліаллілтриметилсилоксана 623-633 К, густиною 0,874-0,876 г/см<sup>3</sup>, числом в'язкості полімера у розчині тетраліна, яке дорівнює 50 за 408 К [5].

**6) Під час заміни винільної або аллільної груп** акриловою або метаакриловою групами подвійний зв'язок, ще більше віддаляється від атома силіція, що підвищує активність цього зв'язку в реакції полімеризації.

**7) Утворення нерозчинних сітчатих полікарбосилоксанів** відбувається частковою оксидацією полімери і за заміною двох радикалів у сусідніх ланцюгах оксигеновим зв'язком між ними (цей процес вимагає застосування оксидантів та тривалого нагрівання за 433-473 К або введенням у бокові ланки ланцюгів макромолекул метилакрил або метилметаакрилатних груп і перетворення лінійного полісилоксана [5]:

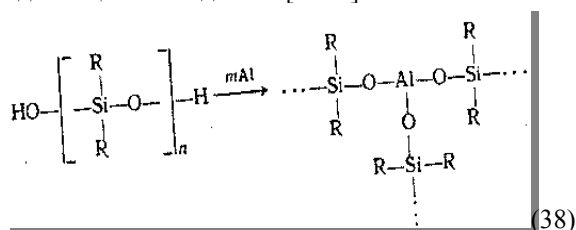


У сітчатий полімер у результаті міжмолекулярної полімеризації ненасичених бокових ланок і для цього достатньо введення малої кількості пероксиду бензоїла та нагріву полімеру до 333-373 K [5-13].

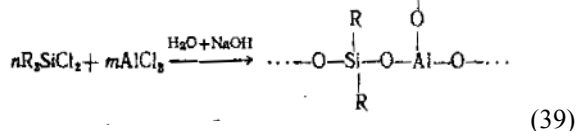
### III. Поліорганометалосилоксани

#### 3.1. Поліорганоалюмосилоксани

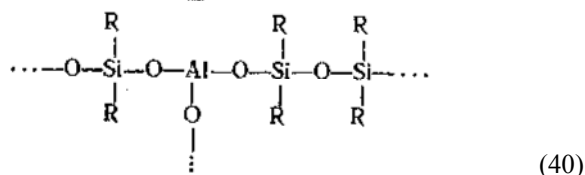
1) Синтез поліорганоалюмосилоксанів оснований на взаємодії алюмінію з низькомолекулярним продуктом поліконденсації силандіолів [5-13]:



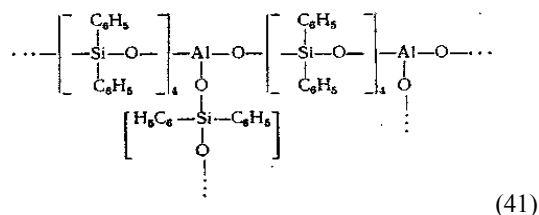
2) Синтез поліорганоалюмосилоксанів заснований також на хімічній реакції між хлорсиланами та трихлористим алюмінієм у лужному середовищі за схемою [5]:



3) За будовою головного ланцюга макромолекул поліорганоалюмосилоксани нагадують неорганічні алюмосилікати, але відмінність полягає у тому, що ланцюг алюмосилоксану оточений органічними радикалами [5]:



наприклад, фенільними радикалами у поліфенілалюмосилоксані:



4) Властивості поліорганоалюмосилоксанів [5-13]:

а) розчинність у органічних розчинниках;  
б) їх поведінка за високих температур аналогічна властивостям силоксанових полімерів просторової будови: вони не переходять у в'язкотекучий стан, спікаються під час нагріву до 773K;

в) термомеханічні криві аналогічні кривим термостійким полімерам та їх композитам;

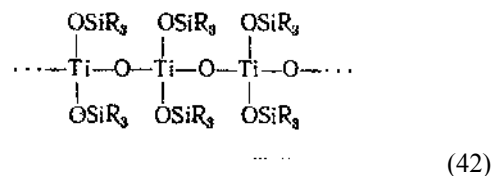
г) вони належать до відносно низькомолекулярним полімерам: молекулярна маса дорівнює 2200-2500; окремі фракції 4000;

г) поведінка такого полімеру за високих температур не відповідає низькій молекулярній масі.

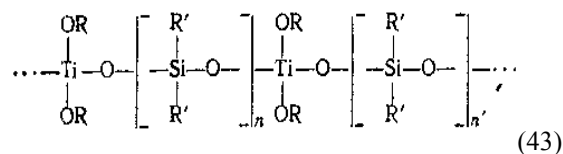
#### 3.2. Поліорганотитаносилоксани

1) Поліорганотитаносилоксани отримують під час сумісного гідролізу мономерних силіційорганічних сполук та етерів ортотитанової кислоти з наступною поліконденсацією продуктів гідролізу за 473 K [5-13]. За кими процесами утворюється два типи поліорганотитаносилоксанів [5]:

а)



б)

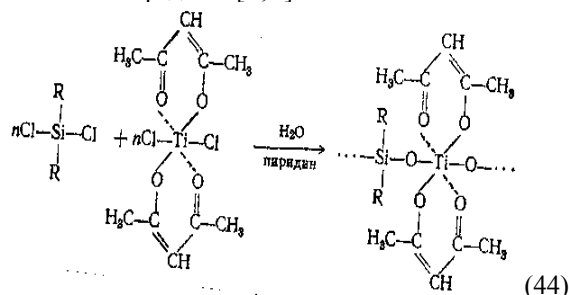


де  $n, n' = 5-30$ .

2) Співвідношення силіцію та титану в кінцевому полімері може змінюватись у широких в залежності від їх кількості у вихідних реагентах [5].

3) Сумісним гідролізом діалкіл- (арил)-дихлорсиланів з тетраалкоксититаном не реалізуються полімери лінійної будови з-за того, що зв'язок Ti-O-C гідролітично нестійкий, тому у хімічних реакціях гідролізу з діалкіл- (арил)-дихлорсиланом додають біс-(ацетилацетонат)-дихлортитан [5-13]. Така реакція відбувається при

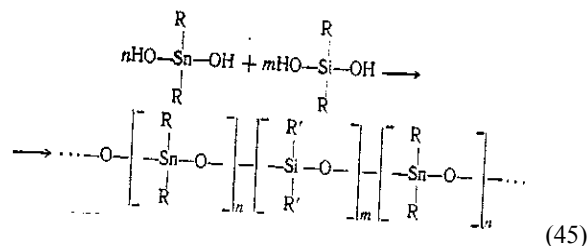
наявності піридина [5,6]:



Вихід полімера досягає 70,5%, співвідношення атомів Ti:Si=1:1, температура склування досягає 50<sup>0</sup>С, якщо R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=-CH<sub>3</sub> й 318К, якщо R<sub>1</sub>=-CH<sub>3</sub>, а R<sub>2</sub>=-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> після 30 хв. нагріву за 473К полімер втрачає свою пластичність [5-13]. Термостійкість отверженого полімеру досягає 773 К [5,6].

### 3.3. Поліорганостанумсилоксани

1) **Аморфні, скловидні, розчинні полімери** поліорганостанумсилоксани отримують при сумісній поліконденсації силандіолів з діалкілгідрооксиданумом за схемою [5-13]:

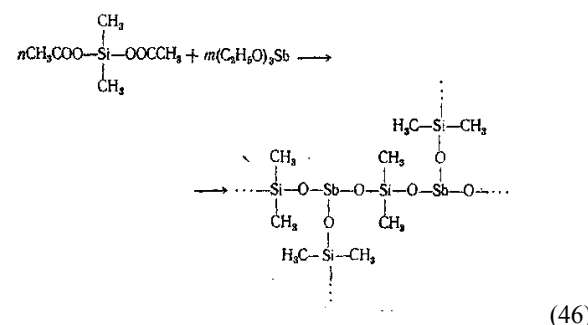


2) За цим методом отримують полімери з молекулярною масою від 1000 до 5000, вони непластичні, температура топлення становить 323-343К, полімери водостійкі, але легко гідролізуються низькоконцентрованими розчинниками кислот [5].

### 3.4. Поліорганостибійсилоксани

1) **Поліорганостибійсилоксани** отримують синтезом диметилсиландиацетату з триоксидстибієм за схемою [5,6].

2) Утворюється полімер з регулярним чергуванням атомів Si та Sb у головному ланцюзі. За 373 К реакція (46) протікає швидко з виходом полімера 90%, легко гідролізується водою у присутності кислот [5,6].



2) Утворюється полімер з регулярним чергуванням атомів Si та Sb у головному ланцюзі. За 373 К реакція (46) протікає швидко з виходом полімера 90%, легко гідролізується водою у присутності кислот [5,6].

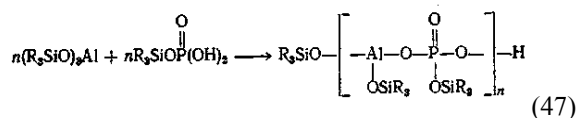
### 3.5. Поліорганоборсилоксани

1) Аналогічно до (46) протікають реакції з алкоксисполуками В або Sn із етерами ортотитанової кислоти [5-13]:

2) У всіх 3-х випадках (В, Sn, Ti), утворюються тверді, аморфні, нерозчинні плімери, які легко гідролізуючі у низькоконцентрованих розчинах кислот, з термічною стійкістю біля 473 К [5,6].

### 3.6. Поліорганофосфорсилани

Під час взаємодії алюмоорганосилоксанів з кислотними силанфосфатами отримують полімери поліорганофосфорсилани [5,6] за схемою:



Реакція протікає за 473-493К.

3.7. Відомі полімери, які містять у головному ланцюзі, окрім атомів Si та O, атоми Zr, Ge, Pb, тощо [5,6].

3.8. Для отвердження поліорганометалосилоксанових полімерів застосовують різні солі металів, металоорганічні сполуки етери борної кислоти, тощо [5,6].

## IV. Хімічні перетворення силіційорганічних полімерів.

1) Відомі два напрямки хімічних перетворень силіційорганічних полімерів:

а) заміщення атомів гідрогену в органічних радикалах певними функціональними групами;

б) реакції з гідроксильними групами на кінцях полісилоксанових макромолекул [5,6].

2) **Органічні радикали макромолекул** можна піддати галогенуванню або сульфуруванню [5,6].

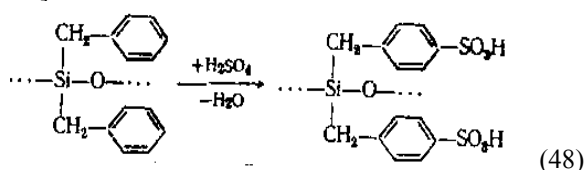
3) **Введення у сильційорганічний полімер** полярних груп викликає зростання міжмолекулярної взаємодії, що сприяє збільшенню механічних міцнісних властивостей полісилоксанових полімерів [5,6]. Разом з цим знижується хімічна і термічна стабільність полімера.

4.1. **Введення галоїда в ароматичний радикал** полімера приводить до збільшення полярності полімера, не впливає на його термічну стабільність, приводить до збільшення міжмолекулярної взаємодії, що збільшує механічну міцність, твердість, але разом з тим зменшується пластичність полімера [5,6]. Збільшення атомів хлору в макромолекулі приводить до зменшення і,

навіть, при введенні 3 атомів хлору в кожен фенольний групу поліарилсилоксану, повністю втрачається горючість [5,6].

**4.2. Сульфування полісилоксанів**, атоми силіцію, які безпосередньо зв'язані з фенольними групами, приводить до відщеплення органічних радикалів.

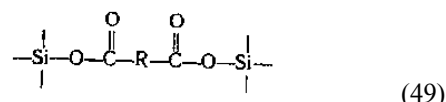
**4.3. Алкілполісилоксани більш стійкі** до дії концентрованих розчинників кислот, тому немає до них застережень відносно гідролізу, й можна вводити сульфогрупи у такі поліорганосилоксани, фенольні групи яких приєднуються до силіція через алкільну групу, наприклад у дибензилполісилоксан [5-13].



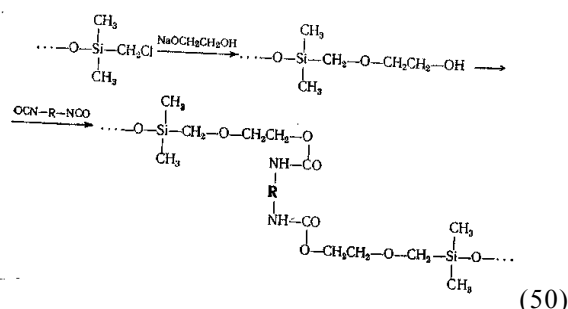
**4.4. Під час взаємодії ацетооксіалкілполісилоксанів** з поліфункціональними спиртами у молекули мономеру можна вводити певні функціональні групи, наприклад епоксигрупи [5-13].

**4.5. Низькомолекулярні полісилоксани** можуть взаємодіяти з карбоновими кислотами, діолами, з диголоїдозаміщеними

сполуками з утворенням у полімерному ланцюзі нових ланок, наприклад [5-13]:



**4.6. Низькомолекулярні полісилоксани** реагують з діізоціанатами, утворюючи високомолекулярні лінійні полімери з уретоновими ланками [5-13]:



Частота розташування уретанових ланок визначається ступенем полімеризації вихідного полісилоксана [5]. Для таких полімерів (56) температура склування становить 183К, температура текучості 433К, за кімнатних температур ці полімери каучукоподібні[5-13].

#### Використані літературні джерела інформації

1. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. /Ред.В.И.Пахомов. – Москва: Госхимиздат, 1960, – 711 с.
2. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. /Ред. Е.В. Шемастина. – Москва: Химия, 1972. – 224 с.
3. Галил-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. – Москва: Хімія, 1966, – 235 с.
4. Горонівський І.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Криткий справочник по хімії. – Київ: Наукова думка, 1987, – 87 с.
5. Лосев І.П., Тростянська Е.Б. Хімія синтетических полимеров. Изд. 2-е – Москва: Химия, 1964, – 636 с. – Гл.V. Элементорганические полимеры: Кремнийорганические полимеры. – с.533-555.
6. Лосев І.П., Тростянська Е.Б. Хімія синтетических полимеров. 3-е изд. – Москва: Химия, 1971, – 617 с.
7. Милс Р.Н. Льюис Ф.М. Силиконы. /Пер. с англ. В.И.Пахомова, Ред. Ф.В.Рабинович/. - Москва: Химия, 1964, – 256 с.
8. Пашенко А.А. Кремнийорганические покрытия холодного отверждения. /Ред. М.Н.Ческадова, М.С.Хойнацкий/ – Київ: Вища школа, 1972, – 80 с.
9. Справочник по пластическим массам: в 2-х том / Под ред. В.М.Катаева, М.С. Попова, Б.И. Сажина./ – Москва: Химия, 1975, – Т.2., – 568 с.
10. Справочник по пластическим массам: у 2-х том.Т.1./Под ред. М.И.Гарбара, Н.М.Егорова, М.С.Акутина – Москва: Химия, 1967, – 463 с. – Т.2./Под ред. М.И.Гарбара, В.М.Катаева, М.С.Акутина – Москва: Химия, 1969. – 518 с.
11. Хімія і технологія кремнийорганических эластомеров /проф.В.О. Рейхсфельда. – Ленинград: Химия, 1973, – 176 с.
12. Энциклопедия полимеров: в 3-х т. / Под ред.. В.А. Каргина, М.С. Акутина, Е.В. Вонского и др. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972, – Т.1., – 1224 с.

13. Энциклопедия полимеров в 3-х т. / Под ред. В.А. Кабакова, М.С. Акугина, Н.Ф. Баксева и др. – Москва: Сов. энциклопедия, 1977, – 514 с.
14. Паквин А.М. Химия и технология полимеров. – №2. – 1959, – 33 с.
15. Стеклопластики. Сборник под. ред. Я.Д. Аврасина и др. Оборонгиз. 1960.
16. Тростянская Е.Б., Венкова Б.С., Пластические массы, №8, – 1961, – 16 с.
17. Тиниус К., Пластификаторы. /Пер. с нем. Г.В. Ткаченко, Р.М.Левиной. Под ред. Е.Б.Тростянской. – Москва: Химия, 1964. – 916 с.
18. Пластические массы. Сборник трудов НИИ пластмасс. Москва: Химия, 1970. – с.22,30
19. Гугов И.И., Швалов А.Ю.// Высокомолекулярные соединения. Краткое сообщение; 1990. – Т. 32. – №7, – 527-529 с.
20. Куксін А.М., Лебедев Є.В., Нестеров А.Є., Мужев В.В.// Полімерні композиційні матеріали. 2003. –Т. 26. – №2, – 54-56 с.
21. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам/ Пер. с англ. под ред. Н.В.Александрова. – Москва: Энергия, 1973, – 416 с.
22. Межиковский С.М. Полимер – олигомерные композиты. – Москва: Знание. 1989, – 32 с.
23. Копань В.С. Композиційні матеріали. – Київ: Пульсари, 2004, – 200 с.
24. Каннельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Свойства и применение.Справочник /Ред. Л.Б.Мясникова. – Ленинград: Химия, 1982. – 317 с.
25. Кинетика и механизм реакции образования полимеров: Сб.праць Ін-та хімія високомолекулярні соеденений НАНУ. – Київ: Наукова думка, 1977. – 142 с.
26. Успехи в области синтеза элементарорганических полимеров: Монография /Авторы: В.В.Коршак, С.В. Виноградова, В.А. Замятина и др./Прд ред. В.В.Коршака. – Москва: Наука, 1966. – 248 с.
27. Мохняк Л.Я. Вплив поліорганосилоксанів на властивості ароматичного поліаміду: Дипл. роб. на магістра (наук. кер. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.) – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2008. – 68 с.
28. Симовонюк Л.М. Стисливість мінеральних олив і поліорганосилоксанів: Дипл. роб. спеціаліста (наук. кер. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.) – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2008. – 52 с.
29. Крупа Н.І. Реологічні та антифрикційні властивості поліорганосилоксанів: Дипл. робота магістра (наук. кер. проф., д.т.н. Сіренко Г.О.) – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2005. – 121 с.



УДК 535.3, 535.5

Дмитрів А.М.

## Механізми утворення твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 124 к, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння дефектної підсистеми у твердих розчинах  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) р-типу провідності, на основі яких розраховано зміну концентрації точкових дефектів і носіїв струму у межах області гомогенності. Показано, що домінуючими акцепторами у р- $Cd_{1-x}Mn_xTe$  є однократно заряджені вакансії кадмію, ефективність яких зростає із збільшенням надстехіометрії телуру у вихідній матриці і зменшується із ростом вмісту MnTe. Проведено порівняльний аналіз дефектної підсистеми твердого розчину  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  з використанням кристалоквазіхімічного моделювання і експериментальних результатів по вимірюванню ефекту Холла.

**Ключові слова:** наносистема, шаруваті кристали, селеніди індію, дифракція повільних електронів, скануючі тунельні мікроскопія та спектроскопія, топографія, атомна структура.

A. Dmytriv

## Mechanisms of production of CdTe-MnTe system solid solutions

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University,  
124 k, Galyska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

It has been suggested crystal-quasi-chemical equations of defective subsystem in solid solutions  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) of p-type conductivity. On their basis the change of point defects concentrations and current carriers within the confines of the homogeneity domain has been estimated. It has been demonstrated that singly charged cadmium vacancies, effectiveness of which improves with the increase of tellurium superstoichiometry in the parent matrix and decreases with the increase of MnTe content, are dominant acceptors. Comparison study of the defective subsystem of the solid solution  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  has been made using crystal-quasi-chemical modeling and experimental results of Hall measurements

**Key words:** cadmium telluride, solid solutions, defects, sphalerite, annealing.

Стаття постуила до редакції 20.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.

### Вступ

Напівпровідникові матеріали кадмій телурид та тверді розчини на його основі найбільш широко використовуються у напівпровідниковій техніці, як інфрачервоні пристрої оптоелектроніки, детектори іонізуючого випромінювання, фотоелементи і т. д. Широкі можливості їх використання вимагають створення матеріалів із наперед заданими властивостями які у великій мірі визначаються їх точковими дефектами і механізмами утворення. На даний час незважаючи на численну кількість публікацій у цьому напрямку, дискусійними є питання про природу точкових дефектів як у кристалах кадмій телуриді так і у твердих розчинах на його основі [1,5].

У [7, 8] відмічено, що CdTe і MnTe утворюють обмежений ряд твердих розчинів, оскільки вони мають різну кристалічну структуру.

Ділянка твердих розчинів на основі CdTe за 1070 K (фаза  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ) знаходиться в межах від 0 до 71 мол. % MnTe [7]. Зразки в межах 71,5 – 99,6 мол. % MnTe були двофазними і містили фази  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  (гратка типу сфалериту) і  $Cd_yMn_{1-y}Te$  (структура типу NiAs). Протяжність твердих розчинів на основі MnTe не перевищує 2 мол. % за 1073 K [7]. Насичений розчин MnTe в CdTe за результатами різних робіт складає від 72,5 мол. % до 77 мол. % [8] і практично не залежить від температури. В роботі [9] з допомогою РФА досліджено фазові співвідношення в потрібній системі CdTe-MnTe-Te за 673 K і виділено шість гетерогенних ділянок, які мають різний склад.

За даними X-променевого аналізу тверді розчини  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , за температури загартування від 1070 K, за складом від 0 до 71 мол. % MnTe містять одну фазу (фаза  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ) структури сфалериту [6]. Концентраційна залежність

параметра  $a$  від складу підпорядковується правилу Вегарда, тобто залежність  $a(x)$ , де  $x$  – мольна частка MnTe, можна описати лінійним рівнянням:  $a, \text{нм} = 0,6491 - 0,0152 \cdot x$ .

На основі результатів ДТА і літературних даних за лініями ліквідуса [8] побудована фазова діаграма системи CdTe-MnTe [6]. Побудова проведена з припущенням, що CdTe і  $\beta$ -MnTe утворюють неперервний ряд твердих розчинів за  $T > 1228 \text{ K}$ . Нижче  $1228 \text{ K}$  внаслідок  $\beta$ - $\alpha$ -поліморфного перетворення MnTe і твердих розчинів в межах 71,4 – 100 мол. % MnTe спостерігається утворення двох фаз –  $\alpha$  і  $\beta$ .

Електричні властивості кристалів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,3$ ), відпалених за різних технологічних умов досліджували в роботі [10]. Була висловлена думка, що покращення стабільності електрофізичних параметрів відпалених в атмосфері аргону і повільному охолодженні зразків може бути пояснена зменшенням кількості ВТД ( $V_{\text{Cd}}^-, V_{\text{Cd}}^{2-}$ ) і домішковими дефектами, які утворюють асоціати з невеликою енергією зв'язку, внаслідок наближення стану кристалу до рівноважного під час охолодження.

Одержані монокристали  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x = 0,04$ ) р-типу [11] провідності характеризуються шириною забороненої зони  $E_g = 1,507 \text{ eV}$  із акцепторною домішкою з енергією йонізації  $0,68 \text{ eV}$  для високоомних кристалів та  $0,34 \text{ eV}$  для низькоомних. Акцепторні рівні у твердому розчині КМТ виявлені і у роботі [12] при вимірюванні спектрів ФЛ було виявлено три смуги випромінювання, за якими автори роботи [12] припускають існування акцепторів із комплексом, який зв'язує атоми I групи у підгратці кадмію ( $\text{Cu}_{\text{Cd}}, \text{Ag}_{\text{Cd}}$ ) і розміщені поряд атоми Mn –  $(\text{Mn}_{\text{Cd}}\text{Cu}_{\text{Cd}})^0$ . Не виключеними у твердому розчині є акцептори пов'язані з дефектами катіонної підгратки і близько розміщеного мілконого донорного дефекту:  $(V_{\text{Cd}}^+ \text{D}_i)$ , а також акцептори пов'язані із неконтрольованою домішкою кисню, концентрація якої для твердих розчинів у  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  становить  $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [13]. Домішкові центри, зв'язані можливо із атомами кисню при дослідженні кінетики фотопоглинання в кристалах  $\text{Cd}_{0,65}\text{Mn}_{0,35}\text{Te}$ , виявлені і у роботі Агеяна [14].

За даними [15], енергетичне положення рівня Mn в CdTe, відшпеленого від валентної зони, оцінюється значенням  $\approx 36 \text{ meV}$ , що суперечить результатам роботи  $\approx 50 \text{ meV}$  при  $x > 0,05$ . Таким чином, зміна енергії акцептора від  $\approx 32$  до  $\approx 50 \text{ meV}$  з ростом  $x$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ), як і встановлення природи дефекту, потребує наступних досліджень.

Таким чином, природа акцепторних рівнів у КМТ на сьогодні до кінця не встановлена і носить дискусійний характер.

У даній роботі запропоновані кристалоквазіхімічні механізми дефектної підсистеми утворення твердого розчину заміщення р- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ), на основі

яких проведено розрахунок точкових дефектів і носіїв струму. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв струму було порівняно із експериментальними результатами, що приведеними у роботі [12].

За результатами вимірювання ефекту Холла [12] у кристалах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,1$ ) підтверджений р-тип провідності із рухливістю дірок за кімнатних температур в межах  $52 - 64 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Питомий опір досліджуваних кристалів при кімнатній температурі практично не залежить від складу і знаходився в межах  $1 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Концентрація дірок для р- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) за  $300 \text{ K}$  із ростом вмісту MnTe зменшувалася в межах  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

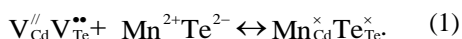
## 1. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів у $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

В основу методу кристалоквазіхімії [17] покладено суперпозицію кристалоквазіхімічної формули досліджуваної матриці  $\text{Cd}_{\text{Cd}}^x\text{Te}_{\text{Te}}^x$  із кристалоквазіхімічним складом (кластером). Кристалоквазіхімічний склад формується шляхом накладання антиструктури кадмії телуриду ( $V_{\text{Cd}}^{\prime\prime} V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$  – сфалерит), яку утворюють двократно йонізовані негативні та позитивні вакансії кадмію і телуру з кристалохімічним складом доданої речовини. Заряди дефектів у кристалоквазіхімії позначають таким чином:  $x$  – нейтральні,  $\bullet$  – позитивні,  $'$  – негативні, кількість цих знаків відповідає кратності йонізації,  $e'$  – електрони,  $h^{\bullet}$  – дірки.

Метод кристалоквазіхімії дає можливість паралельно проаналізувати кристалохімічну сумісність, чи несумісність утворення тих чи інших дефектів. Під кристалохімічною сумісністю розуміють як розмірну так і електронну відповідність. Перша враховує умову стійкості кристалічної структури, яка можлива тільки при визначених співвідношеннях розмірів домішкового атома і заміщуючої ним позиції. Позиціями у кристалі можуть бути або атоми кристалічної сполуки, в цьому випадку говорять про твердий розчин типу заміщення, або порожнини в кристалічній ґратці, в цьому випадку утворюється твердий розчин вкорінення. Під електронною відповідністю розуміють можливість утворення стійкого хімічного зв'язку між домішковим атомом і оточуючими його атомами в кристалі.

За допомогою методу кристалоквазіхімії можна не тільки аналізувати природу точкових дефектів у твердих розчинів, а й розраховувати концентрацію носіїв струму і точкових дефектів.

Так утворення твердого розчину заміщення  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  згідно уявлень кристалоквазіхімії буде проходити шляхом ізовалентного заміщення атомів кадмію атомами мангану, при такому заміщенні легуючий кластер записується як:



У залежності від відхилення від стехіометрії, у межах області гомогенності  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , матеріал можна одержати як n- так і p-типу провідності. Зокрема, при надлишку металу в

$$(1-\delta) \left[ (Cd_{1-\alpha+\alpha\alpha}^x V_{\alpha}'' V_{(1-\alpha)-b}'' )_{Cd} (Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'' )_{Te} (Cd_{(1-\alpha)}^{\bullet\bullet})_i + (2+b)\alpha e' \right] + \delta (Mn_{Cd}^x Te_{Te}^x) \rightarrow \quad (2)$$

$$\rightarrow (Cd_{((1-\alpha)+\alpha\alpha)(1-\delta)}^x V_{b(1-\delta)\alpha}'' V_{(1-\alpha)-b(1-\delta)\alpha}'' Mn_{\delta}^x)_{Cd} (Te_{(1-\alpha)(1-\delta)+\delta}^x V_{\alpha(1-\delta)}'' )_{Te} (Cd_{(1-\alpha)(1-\delta)\alpha}^{\bullet\bullet})_i + (2+b)(1-\delta)\alpha e'$$

$$(1-\delta) \left[ (Cd_{1-\beta}^x V_{c\beta}'' V_{(1-c)\beta}'' )_{Cd} Te_{Te}^x (Te_{i\beta}^{\bullet}) + 3\beta h^{\bullet} + c\beta e' \right] + \delta (Mn_{Cd}^x Te_{Te}^x) \rightarrow \quad (3)$$

$$\rightarrow (Cd_{(1-\beta)(1-\delta)}^x V_{c\beta(1-\delta)}'' V_{(1-c)(1-\delta)\beta}'' Mn_{\delta}^x)_{Cd} (Te_{xTe_{i\beta(1-x)}^{\bullet}})_{Te} + 3\beta(1-\delta)h^{\bullet} + c(1-x)\beta e'$$

$$c\beta(1-\delta)[V_{Cd}'] + (1-c)(1-\delta)\beta[V_{Cd}''] + \beta(1-x)[Te_i'] + n = p, \quad (4)$$

$$n_n = c\beta(1-\delta)[V_{Cd}'] + (1-c)(1-\delta)\beta[V_{Cd}''] + \beta(1-x)[Te_i'] \quad (5)$$

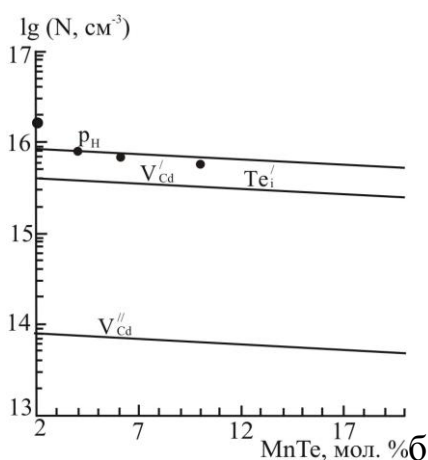
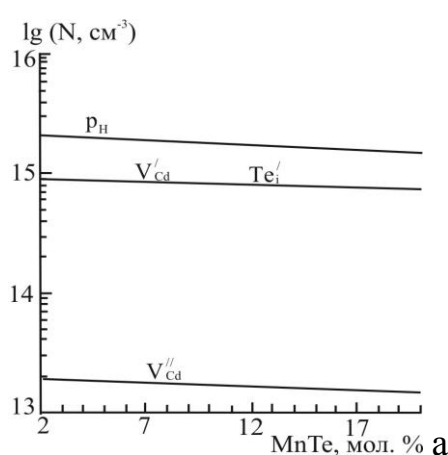


Рис. 1. Розраховані значення концентрації дефектів N і холлівської концентрації носіїв струму ( $p_n$ ) системи p-CdTe-MnTe при надстехіометрії телуру  $\beta$ : а –  $1,6 \cdot 10^{-5}$  ат. % (918 K); б –  $6,4 \cdot 10^{-5}$  ат. % (1015 K); ● – експериментальні значення [12].

У рівняннях (2, 3) коефіцієнти  $\alpha, \beta$  вказують на відхилення від стехіометрії в основній матриці CdTe атомів Cd, Te. Коефіцієнт  $\delta$  вказує на вміст MnTe у твердому розчині. Додаткові коефіцієнти  $a, b, c, x$  приймаємо рівними:  $a = 0,5$ , за рахунок можливого проходження механізму заміщення вакансій кадмію і вкорінення у міжвузля кадмію у рівних кількостях;  $b = 0,48, c = 0,99$  – коефіцієнти, які показують частку однократно заряджених вакансій кадмію, внаслідок можливого диспропорціонування двократно заряджених вакансій кадмію, визначали методом підбору із рівняння електронейтральності;  $x$  – коефіцієнт, який показує частку утворення електронейтрального дефекту заміщення  $Te^x$  у матеріалі (3) і враховує можливість розміщення телуру в міжвузлях, визначається вмістом MnTe у твердому розчині.

Процес дефектоутворення у матеріалах (2), (3) є набагато складнішим, якщо враховувати можливе комплексоутворення між власними точковими дефектами вихідної матриці і неконтрольованими домішками, якими у Cd<sub>1-</sub>

основній матриці CdTe кристалоквазіхімічний склад твердого розчину такий:

При відхиленні від стехіометрії у сторону телуру кристалоквазіхімічне рівняння утворення твердого розчину  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  наступне:

$xMn_xTe$  можуть бути первнів I групи як вузлового, так і міжвузлового типів. Можливе утворення акцепторних комплексів  $(Mn_{Cd}^x V_{Cd}'' D_i^{\bullet})^{\bullet}$ ,

$(Mn_{Cd}^x Cu_{Cd})^{\bullet}, (V_{Cd}'' D_i^{\bullet})^{\bullet}$  розглядається в роботі [12].

Присутність комплексів у даних матеріалах призводить до зв'язування електронів у матеріалі (3) при наявності у них неконтрольованих домішкових дефектів заміщення:  $Cu_{Cd}, Ag_{Cd}$  і вкорінення  $D_i^{\bullet}$ , де D – первнів I групи. Запис кристалоквазіхімічних рівнянь з врахуванням домішкових атомів I групи у малих кількостях є досить громіздким і наближеним, тому кристалоквазіхімічне моделювання утворення комплексів у матеріалі не розглядаємо.

## 2. Розрахунок концентрації точкових дефектів і холлівської концентрації носіїв струму

Розрахунок концентрації точкових дефектів і носіїв струму у твердому розчині  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) проводили для матеріалу із p-

типом провідності (3). Провідність матеріалу підтверджена експериментальними результатами у роботі [12].

Для розрахунків використовували рівняння електронейтральності, яке характерне для матеріалу (3).

Так як концентрацію дефектів і носіїв струму природно виражати числом частинок в одиниці об'єму ( $\text{см}^{-3}$ ) тому виразимо мольні частки концентрації дефектів в одиницях  $\text{см}^{-3}$ .

Згідно [18] концентрація частинок бінарної сполуки в  $1 \text{ см}^3$  визначається:

$$n = \frac{2\rho N_A}{M} \varepsilon, \quad (6)$$

де  $\rho$  – густина ( $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ),  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ,  $M$  – молярна маса ( $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

Враховуючи, що густину можна визначити через параметр елементарної ґратки ( $a$ ) [18] як

$$\rho = \frac{MZ}{N_A a^3}, \quad (7)$$

де  $Z$  – число структурних одиниць (молекул) в елементарній ґратці ( $Z = 4$  для сфалеритної структури).

Для  $n$  остаточно отримаємо:

$$n = \frac{2Z}{a^3} \varepsilon. \quad (8)$$

Зауважимо, що у нашому випадку  $\varepsilon$  – це коефіцієнти в рівнянні електронейтральності (5) біля відповідних дефектів та вільних носіїв заряду, які враховують частку йонного зв'язку між атомами основної матриці Cd – Te (приймаємо 20 %). Відхилення від стехіометрії атомів телуру  $\beta$  для основної матриці кадмію телуриду знаходили із T-x діаграми ділянки існування CdTe наведеної у роботі [19] для двох температур (918 та 1015 K), за результатами відхилення яких спостерігався найбільш узгоджений результат з експериментом [12]. Значення параметра ґратки  $a$  від складу визначали із рівняння:  $a, \text{ нм} = 0,6491 - 0,0152 \cdot x$  [6].

Результати розрахунків для  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) для різного відхилення від стехіометрії телуру ( $\beta$ ) із зміною складу MnTe наведені на рис.

З аналізу залежностей холлівської концентрації дірок  $p_n$  (рис.1) видно, що експериментальні результати добре узгоджуються із розрахованими при надстехіометрії телуру основної матриці CdTe  $6,4 \cdot 10^{-5}$  ат. %. При цьому відповідальними за  $p$ -тип провідності матеріалу є одно- і дво- зарядні вакансії кадмію  $V_{\text{Cd}}^{\prime}$ ,  $V_{\text{Cd}}^{\prime\prime}$ , концентрація яких із збільшенням вмісту MnTe зменшується (рис.1). Характерна залежність “склад-концентрація точкових дефектів і носіїв струму” спостерігається для різного значення відхилення від стехіометрії атомів телуру в  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (рис.1).

Загальною закономірністю при утворенні твердих розчинів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) є зменшення абсолютної величини концентрації всіх дефектів  $N_i$  із збільшенням вмісту MnTe. Переважаючими акцепторами у  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  є однократно заряджені вакансії кадмію  $V_{\text{Cd}}^{\prime}$  (рис.), концентрація яких зростає із збільшенням надстехіометрії телуру ( $\beta$ ) у CdTe і зменшується із ростом складу MnTe у твердому розчині. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв струму також зменшуються (рис.) і мають добру узгодженість з експериментальними результатами при надстехіометрії телуру основної матриці CdTe  $6,4 \cdot 10^{-5}$  ат. % (1015 K).

У  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  постійна ґратки  $a$  зменшується з ростом  $x$  [6]. Для нас це означає, що основним механізмом дефектоутворення твердого розчину є механізм заміщення. Оскільки центри заміщення  $\text{Mn}_{\text{Cd}}$  призводять до зменшення параметра ґратки кристалічної структури твердого розчину  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , так як йонний радіус Mn менший радіуса заміщуючого йона Cd на 0,002 нм [20].

Поряд із вузловим заміщенням манган (згідно йонного радіусу) може розміщатися в октапорожнинах підґратки телуру або при великій його концентрації заміщувати атоми телуру з утворенням антиструктурного дефекту. Однак, утворення таких дефектів є малоімовірним із-за відсутності їх характеристик при дослідженні спектрів ФЛ і ЕПР у роботах [12-16].

## Висновки

1.Методом кристалоквазіхімії проаналізовано процеси дефектоутворення у твердих розчинах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . На основі запропонованих кристалоквазіхімічних рівнянь виконано розрахунок концентрації точкових дефектів і носіїв струму.

2. Показано, що утворення центрів заміщення  $\text{Mn}_{\text{Cd}}$  у  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , із зростанням вмісту MnTe, призводить до зменшення сталої кристалічної ґратки сфалеритної структури і основним механізмом дефектоутворення твердих розчинів є механізм заміщення катіонних вакансій атомами металу.

3. Встановлено, що у твердих розчинах  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  переважають однократно заряджені вакансії кадмію  $V_{\text{Cd}}^{\prime}$  концентрація яких зростанням із збільшенням надстехіометрії халькогену у вихідній матриці і зменшується із ростом вмісту MnTe. Розраховані значення холлівської концентрації носіїв струму і точкових дефектів при надстехіометрії телуру  $6,4 \cdot 10^{-5}$  ат. % (1015 K) добре співпадають із експериментальними результатами.

### Література

1. Ванярхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Физико-химическое изучение теллурида марганца // Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, №7. – С. 1257–1259.
2. Mann G. S., Van Vlack L. H. Fe<sub>1,2</sub>Te-MnTe Phase Relationships in the Presence of Excess Iron // Metall. Trans. B. – 1977. – V. 8, №1. – P. 53–57.
3. Mateika D. Growth of the MnTe Single Crystals from Nonstoichiometric Melts by Liquid Encapsulation // J. Cryst. Growth. – 1972. – V. 13-14. – P. 698–701.
4. Абрикосов Н. Х., Дюльдина К. А., Жданова В. В. Исследование системы Mn-Te // Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4, №11. – С. 1878–1884.
5. Westrum E. F., Gronvold F. Manganese Disulfide (Hauerite) and Manganese Ditelluride. Thermal Properties from 5 to 300 K and Antiferromagnetic Transitions // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 59, №7. – P. 3820–3826.
6. Один И. Н., Чукичев В., Рубина М. Э. Фазовая диаграмма и люминесцентные свойства растворов системы CdTe-MnTe // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, №4. – С. 425–428.
7. Rajaczkowska A. Physicochemical Properties and crystal Growth of A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>-MnB<sub>6</sub> systems // Prog. Crystal Growth Charact. – 1978. – V. 1, №2. – P. 289–325.
8. Triboulet R., Didier G. Growth and Characterization of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te Crystals; Contribution to the CdTe-MnTe Pseudobinary Phase Diagram Determination // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 52. – P. 614–618.
9. Мамонтов М. Н., Севастьянова Л. Г. Фазовые соотношения в тройной системе CdTe-MnTe-Te при 643 К // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 7. – С. 810–815.
10. Савицкий А. В., Илащук М. И., Парфенюк О. А., Иванчук Р. Д., Иванчук Д. Д., Ульяницкий К. С. Влияние отжига монокристаллов Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te на стабильность их электрофизических параметров // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 8. – С. 957–959.
11. Косяченко Л. А., Марков А. В., Маслянчук Е. Л., Раренко И. М., Склярчук В. М. Особенности электропроводности монокристаллов Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te и Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 12. – С. 1420–1426.
12. Власенко А. И., Бабенцов В. Н., Власенко З. К., Свечников С. В., Раренко И. М., Захарук З. И., Никонюк Е. С., Шляховый В. Л. Акцепторы в Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te (x < 0,1) // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 8. – С. 1017–1020.
13. Морозова Н. К., Каретников И. А., Блинов В. В., Комарь В. К., Галстян В. Г., Зимгорский В. С. Зависимость свойств кристаллов Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te от типа собственных точечных дефектов и форм присутствия кислорода // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, № 5. – С. 569–573.
14. Агемян В. Ф., Серов А. Ю., Степанов Ю. А., Ле Тхай Лай. Фотоиндуцированное поглощение света в твердом растворе Cd<sub>0,65</sub>Mn<sub>0,35</sub>Te с высокой концентрацией дефектов // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37, № 4. – С. 1090–1096.
15. Gellin N., Szapiro S. Calculation of the partial vapor pressures of tellurium and cadmium over non-stoichiometric CdTe in temperature range 750-1059 °C // J. Cryst. Growth. – 1985. – V. 73. – P. 77–82.
16. Партыка Я., Жуковский П. В., Венгрэк П., Родзик А., Сидоренко Ю. В., Шостак Ю. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te и Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, №12. – С. 1432–1436.
17. Фрейк Д. М., Дмитрів А. М., Жуковські П. В., Межиловська Л. Й. Атомні дефекти і фізико-хімічні властивості твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te з участю кисню при відпалі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 147–152.
18. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
19. Матвеев О. А., Терентьев А. И. Самокомпенсация в CdTe<Cl> в условиях фазового равновесия кристалл–пар кадмия (теллура) // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, №2. – С. 159–163.
- Семилетов С. А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, №4. – С. 752–758.

**Дмитрів Анжела Миколаївна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії фармацевтичного факультету Івано-Франківського національного медичного університету.

## КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 544.77.051.62

В.Г. Єфімова, Т.М. Пилипенко, О.В. Нікора

### Отримання оптимальної основи емульсійних косметичних продуктів з урахуванням поверхневих явищ у дисперсних системах

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
(пр. Перемоги 37, корп.4, м. Київ)*

Емульсійні системи складають основу сучасних косметичних продуктів. Важливим параметром, що дає можливість передбачити стабільність емульсійних систем є поверхневий натяг. На даний час відбувається постійна розробка нових емульсійних косметичних продуктів, де особлива увага приділяється їх стійкості. Відомо, що в якості стабілізаторів косметичних емульсій найчастіше використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР) та їх суміші. При цьому аналіз літературних даних свідчить, що рецептури емульсійних косметичних засобів базуються на численних експериментальних даних, що значно ускладнює і здорожчує випуск косметичної продукції. Тому розробка науково-обґрунтованого підходу до створення нових рецептур косметичних засобів є актуальним завданням.

**Ключові слова:** емульсійні системи, поверхневий натяг, косметичні продукти, стабілізатори, поверхнево-активні речовини (ПАР).

*Стаття постуила до редакції 15.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.*

#### 1. Аналіз останніх досліджень та публікацій

Літературні дані свідчать, що в якості стабілізаторів косметичних емульсій все частіше застосовують бінарні суміші (ПАР) [4], оскільки вони призводять до ефективного зниження поверхневого натягу. При цьому дослідження сумішей ПАР нечисленні, і в основному присвячені вивченню міцелоутворенню і адсорбції на межі поділу фаз водний розчин (ПАР) - повітря [5-7]. На даний час для вибору ПАР користуються системою ГЛБ (гідрофільно-ліпофільний баланс), яка дозволяє передбачити лише тип емульсії, що одержується з енергетичних позицій і не враховує особливості будови ПАР [7]. Отже, дослідження поведінки бінарних систем на межі поділу фаз водний розчин ПАР-масло практично не вивчена та не описана в літературі.

#### 2. Мета статті

Встановлення основних колоїдних закономірностей отримання косметичних емульсій, а саме:

- 1) визначення основних колоїдно-хімічних властивостей суміші ПАР;
- 2) вивчення поведінки суміші ПАР на межі поділу фаз розчин ПАР – масло.

#### 3. Викладення основного матеріалу

Стабільність косметичних емульсій залежить від сукупності багатьох параметрів, таких як природа дисперсійного середовища і дисперсної фази, величини поверхневого натягу, в'язкості системи і деяких інших. Перераховані чинники, в свою чергу, істотно впливають на споживчі характеристики косметичної продукції. При цьому при підборі компонентів косметичного продукту необхідно дотримання балансу між ціною і якістю.

Основними компонентами косметичних емульсій є олії і стабілізатори, роль останніх грають суміші поверхнево-активних речовин.

У наших дослідженнях у якості масляної фази ми обрано  $\alpha$ -ціклопентасілоксан/ (Cyclopentacycloksane-) полярне масло, з низьким поверхневим натягом на межі поділу фаз вода-масло, відносно дешево, доступне та застосовується у виробництві косметичних продуктів.

При виборі ПАР речовин керувалися принципами, що вони використовуються у хімічній технології косметичних засобів, є індивідуальними речовинами та розчинні у воді.

Тому в якості об'єктів дослідження були обрані дві водорозчинні ПАР - аніоногенна і неіоногенна.

В якості неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР) використовувався емульгатор Твин – 80 ( $C_{64}H_{124}O_{26}$ ), з молекулярною масою 1308 г/моль. Це рідина світло-жовтого кольору.

Як іоногенна поверхнево-активна речовина (АПАР) застосовувався аніонний емульгатор триетаноламінлаурилсульфат ( $C_{18}H_{41}NO_7S$ ), з молекулярною масою 415 г/моль, являє собою білий порошок.

Обрані сполуки ПАР що випускаються у промислових масштабах, при цьому їх колоїдно-хімічні характеристики у відкритих джерелах інформації відсутні. Знання цих характеристик необхідно для обґрунтованого підходу при розробці рецептур косметичних продуктів на їх основі, тому далі представляємо експериментальні результати по їх визначенню.

В якості колоїдно-хімічних характеристик суміші ПАР розглядали такі параметри як товщина адсорбційного шару, площу, що займає одна молекула ПАР в адсорбційному шарі на межі поділу фаз водний розчин ПАР – масло.

Поверхневий натяг на межі водний розчин ПАР-масло визначався методом ваги-об'єму краплі за відомою методикою [8]. При розробці рецептур емульсійних продуктів великого значення набувають поверхневого натягу окремих ПАР на межі поділу водний розчин ПАР – масло. Для цього були приготовлені розчини АПАР та НПАР з різними концентраціями.

Значення величини максимальної адсорбції визначалося з використанням класичного рівняння Гіббса [9]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (1)$$

де  $\Gamma$  – питома адсорбція речовини, моль/м<sup>2</sup>, тобто надмірна концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі розчину порівняно з його об'ємною концентрацією  $c$ ;  $\sigma$  - поверхневий натяг розчину, мН/м;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура, К.

Площа, яку займає одна молекула в адсорбційному шарі, буде складати:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N}, \quad (2)$$

де  $N$  – число Авогадро ( $6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $\Gamma_\infty$  - величина граничної адсорбції, моль/м<sup>2</sup>.

Товщина адсорбційного моношару (довжина молекули) відповідно визначалась як:

$$l = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{\rho}, \quad (3)$$

де  $M$  – молярна маса адсорбованої речовини, г/моль;  $\rho$  – густина адсорбованої речовини, кг/м<sup>3</sup>.

Вихідні експериментальні ізоТЕРМИ поверхневого натягу наведені на рис. 1.

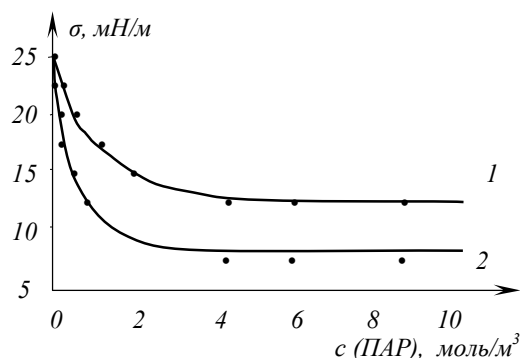


Рис. 1. ІзоТЕРМА поверхневого натягу НПАВ (1) та АПАВ (2)

Розрахунок параметрів адсорбційних шарів проводився з використанням рівнянь (1), (2) і (3). На рис. 2 представлені ізоТЕРМИ гіббсовської адсорбції, коли ПАР адсорбується на межі поділу фаз розчин-масло. Параметри адсорбційних шарів наведено у табл. 1.

Аналіз даних, представлених у табл.1, свідчить про те, що на міжфазній поверхні розчин АПАВ –адсорбується краще з утворенням більш щільного моношару, тому що посадочний майданчик його молекул істотно менше, ніж у НПАВ.

Для визначення найкращого співвідношення АПАР і НПАР були отримані ізоТЕРМИ поверхневого натягу з різним співвідношенням АПАР і НПАР. Поверхневий натяг визначалося на межі поділу фаз розчин – масло. Результати досліджень наведені на рис. 3.

Дані що приведені на рис.3 свідчать, що найкращі результати спостерігаються за співвідношенням АПАР:НПАР як 4:1, оскільки ізоТЕРМА при цьому співвідношенні розташовується нижче всіх.

Додаткову інформацію про колоїдно-хімічні властивостях ПАР на межі поділу фаз розчин – олія можуть дати константи рівняння Шишковського. Згідно цього рівняння зниження поверхневого натягу зі зростанням концентрації ПАР має вигляд [9]:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac), \quad (4)$$

де  $\sigma_0$  - поверхневий натяг чистого розчинника, мН/м;  $\sigma$  - поверхневий натяг розчину ПАР, мН/м;  $B$  – константа для всього гомологічного ряду ПАР;  $A$  – константа для відповідного ПАР;  $c$  – концентрація розчину ПАР, моль/л.

Таблиця 1

Значення параметрів адсорбційних шарів водорозчинних ПАР на межі поділу фаз розчин-масло

ПАР	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$ , ммоль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$l$ , нм
АПАР	1,85	1,25	1,25
НПАР	3,57	8,31	3,54

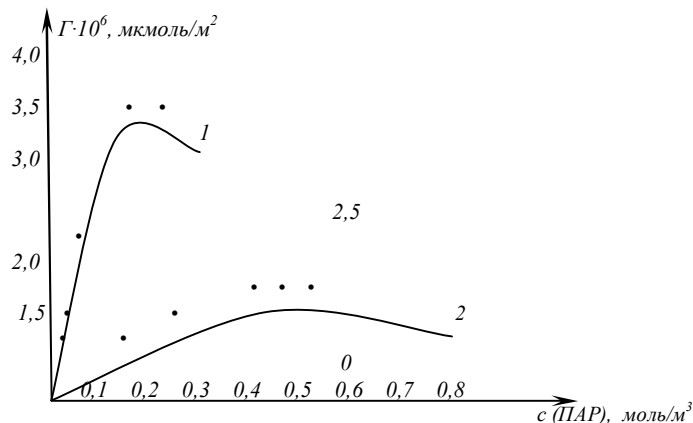


Рис. 2. Ізотерма гіббсовської адсорбції АПАР(1) та НПАР (2).

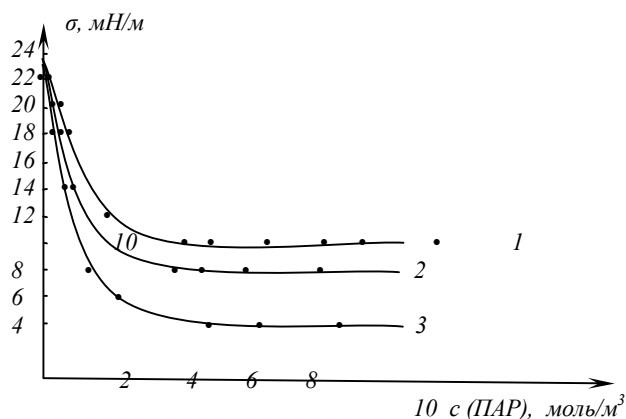


Рис.3. Ізотерми поверхневого натягу суміші АПАР та НПАР: 1 – АПАР:НПАР = 1:4; 2 - АПАР:НПАР = 1:1; 3 - АПАР:НПАР = 4:1

В диференційній формі це рівняння набуває вигляду:

$$\frac{d\sigma}{dc} = \frac{BA}{1 + Ac} \quad (5)$$

Величина гіббсовської адсорбції пов'язана з константами рівняння Шишковського наступним чином [9]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (6)$$

де  $K$  – константа адсорбційної рівноваги, що характеризує міжмолекулярну взаємодію в адсорбційних шарах, які складаються з суміші ПАР, м<sup>3</sup>/моль.

У табл. 2 наведені константи рівняння Шишковського, що розраховані для кожного співвідношення суміші ПАР.

Таблиця 2

Константи рівняння Шишковського для суміші ПАР в різних співвідношеннях

Співвідношення АПАР:НПАР	Константа $K$ , м <sup>3</sup> /моль
4:1	298
1:1	102
1:4	18



Результати табл. 2 підтверджують, що збільшення вмісту в суміші НПАР призводить до послаблення взаємодії у міжфазному шарі, а зростання вмісту АПАР призводить до різкого зросту величини  $K$  та посиленню взаємодії.

Максимальна величина константи відповідає співвідношенню АПАР:НПАР = 4:1, при якому ізотерма розташовується нижче всіх інших (рис. 3). Подальше збільшення вмісту АПАР в суміші не призводить до суттєвого зменшення поверхневого натягу, тому співвідношення АПАР:НПАР = 4:1 було обрано оптимальним с точки зору даної суміші.

Наступним етапом досліджень було визначення концентрації масляної фази, за якої утворюється стабільна емульсія.

В косметичних емульсійних продуктах вміст фази масла лежить в межах від 1 - 20 % об., в залежності від виду продукції. В наших дослідженнях кількість фази масла, яка дозволяє отримувати стабільні емульсії, що стабілізовані сумішшю ПАР, визначалася експериментально, оскільки суміш ПАР раніше на використовувалася, отже будь-які літературні дані відсутні

Модельні косметичні емульсії в широкому інтервалі концентрацій фази масла були отримані в присутності сумішей ПАР в різних співвідношеннях. В якості критерія стійкості емульсії був час розшарування композиції, який визначався візуально.

Для отримання емульсійної бази косметичної композиції необхідну кількість компонентів водневої фази (Твин – 80 та триетаноламін лаурилсульфат) розчиняли у воді и та нагрівали до температури 75 °С. Фаза олії, яка була представлена циклопентасілоксаном, нагрівали до температури 75 °С. Далі водневу фазу і фазу олії змішували та перемішували до температури 50 °С, а потім диспергували на протязі 2 хвилин на гомогенізаторі зі швидкістю обертання 4000 об/хв. Отриману емульсію охолоджували до кімнатної температури. Після цього проводили візуальне спостереження за розшаруванням емульсій, що були отримані.

На рис. 4 наведена залежність часу розшарування емульсій, що стабілізовані індивідуальними ПАР, в залежності від вмісту в них фази олії.

Концентрація суміші НПАР та АПАР складає 4 моль/м<sup>3</sup>. Ця концентрація була обрана в результаті проведених нами раніше досліджень адсорбції суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – масло. З рис. 3 випливає, що мінімальне значення поверхневого натягу досягається коли концентрація суміші ПАР становить 4 моль/м<sup>3</sup>.

Концентрація фази олії була в інтервалі від 0,1 до 10 об%. В якості стабілізатора першого досліді було використано АПАР, а другого – НПАР. На

кривих (рис. 4) спостерігається максимум, що відповідає концентрації фази олії 5% об. При стабілізації емульсії АПАР час існування емульсії становить 12 годин, а при стабілізації НПАР – 6 год.

На наш погляд, стабільність емульсії при однаковому вмісті фази масла обумовлена наступними факторами. При низькій концентрації фази масла (до 5 % об.), в'язкість емульсії недостатньо велика та гідростатичний фактор стійкості не забезпечує стабільності системи в цілому. При досягненні вмісту фази масла 5 % об. та вище в'язкість емульсії зростає. При розгляданні АПАР час життя емульсії вище за

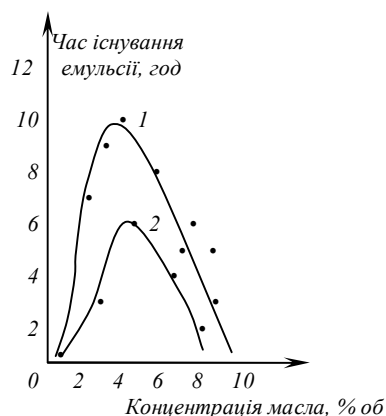


Рис. 4. Залежність часу існування модельних емульсій від концентрації фази масла: 1- АПАР; 2 – НПАР

рахунок утворення подвійного електричного шару на краплях масла. При подальшому зростанні концентрації масла, емульсія розшаровується у зв'язку з недостатньою кількістю ПАР. Оскільки вміст фази масла 5 % об, задовольняє вимогам, що пред'являються до більшості косметичних композицій, то саме воно і було вибрано для всіх досліджень.

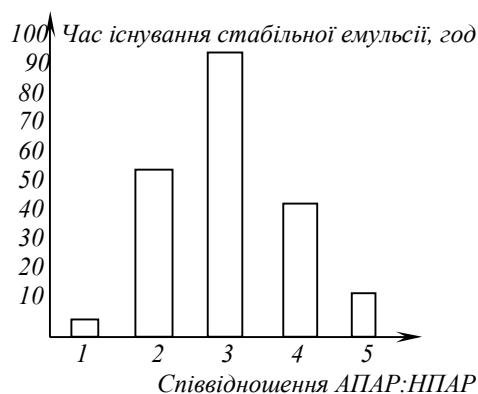


Рис. 5 Залежність часу існування емульсії, що містить 5% об фази масла: 1-НПАР; 2 - АПАР:НПАР= 1:4; 3 - АПАР:НПАР =4:1; 4 - АПАР:НПАР = 1:1; 5 – АПАР

Подальші експерименти показали, що максимальний час існування емульсії спостерігається при концентрації фази масла 5 % об та стабілізації сумішшю АПАР:НПАР = 4:1, рис.5. Даний стабілізатор дозволяє отримувати емульсії, стабільні протягом кількох діб. Для отримання емульсій, стійких протягом декількох місяців, потрібне введення додаткового структуроутворювача, Що буде подальшою темою наших досліджень.

## Висновки

Отримані дані колоїдно-хімічних властивостей суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – масло, а саме константи рівняння Шишковського, які показали, дозволили визначити оптимальне співвідношення ПАР. Встановлено оптимальну концентрацію суміші пар для отримання максимального стабілізуючого ефекту. Визначено максимальний час існування косметичної емульсії.

## Список використаних джерел

1. *Chudinova N.B.* Control of some colloid-chemical behaviors when developing cosmetic creams/ *N.B. Chudinova, K.I. Kienskaya, G.V. Avramenko* // Proceedings of the *XXV-th* International Symposium Physicochemical Methods of Separation «Ars Separatoria» (19-23 april 2010 e., Torun) – Torun, 2010.– p. 254-256.
2. *Самуйлова Л.Н.* Косметическая химия в 2 ч. Часть 1 . Ингридиенты/ Л.Н. Самуйлова, Т. М. Пучкова. – М: Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
3. Кутц Г. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний/ Г. Кутц . - М.: Косметика и медицина, 2004. – 267 с.
4. *Cattley K.* Pre-clinical formulation screening, development and stability of acetyl aspartic acid for cosmetic application/ *K. Cattley, L. Duracher, P. Camattari, A. Mavon, S. Grooby*// International Journal of Cosmetic Science. – 2015. –Vol. 37. – p. 28–33.
5. *Smaoui S.* Cosmetic emulsion from virgin olive oil: Formulation and bio-physical evaluation/ *S. Smaoui, H. Ben Hlima, R. Jarraya, N. Grati Kamoun , R. Ellouze, M. Damak*// African Journal of Biotechnology.-2012.- Vol. 11(40).- p. 9664-9671.
6. *Hibbott H. W.* Handbook of cosmetic science: an introduction to principles and applications /H.W. Hibbott. - New York, USA: Oxford, 2016 – 566p.
7. *Barel André O.* Handbook of Cosmetic Science and Technology, Fourth Edition /A. O. Barel, M. K. Paye, H. I. Maibach . – France: Taylor & Francis, 2009. – 600p.
8. *Yildirim O. E.* Analysis of the drop weight method / *O. E.Yildirim, O. A. Basaran*// Physics of Fluids.– 2005.– Vol.15. –p. 23-35
9. *Гомонай В.І.* Фізична та колоїдна хімія – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 496 с.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» друкує статті та іншу інформацію в галузі хімічних наук.

Журнал публікує наукові статті за результатами досліджень (від 4 до 20 сторінок) і наукові оглядові статті (до 30 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії в галузі хімічних наук за такою тематичною спрямованістю: неорганічна хімія; органічна хімія; аналітична хімія; фізична хімія; фізика і хімія колоїдних систем; хімія високомолекулярних сполук; хімічна технологія пластичних мас; радіохімія; трибохімія; хімія і технологія мастильних матеріалів; композиційні матеріали; хімічна технологія; біоорганічна хімія (хімічні науки); хімія твердого тіла; фізико-хімія твердого тіла; фізика і хімія поверхні (хімічні науки); медична хімія; фармацевтична хімія; токсикологічна хімія; харчова хімія; фізика і хімія металів; агрохімія та хімія ґрунтів; екологія; математичні методи в хімії та хімічній технології; стандартизація та охорона праці в хімічній промисловості тощо.

Журнал друкує статті з світоглядних засад природознавства; біографії та наукової діяльності видатних хіміків; з основ наукових досліджень; з методики викладання хімії; з української хімічної термінології та номенклатури. Журнал публікує новітні навчальні програми з хімії; новітні методи наукових досліджень в хімії; науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології тощо.

Журнал «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» видається 2 рази на рік зі статтями українською та англійською мовами.

Рукопис подається автором українською або англійською мовами у двох примірниках. До рукопису додається диск з текстовим файлом. Електронна версія статті може бути надіслана до редакції електронною поштою.

**Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:**

**На першій сторінці слід вказати:**

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна назва та повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

**Розширена анотація:** обсяг – до 250 слів; українською та англійською мовами. Перед текстом анотації відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

**Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей**

*Анотації повинні бути:*

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті та результати досліджень).
4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані перфектною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в обсяг від 100 до 250 слів).

**Ключові слова:** їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

**Текст:** папір формату А4; поля: нижнє, верхнє та правє – 2 см, лівє – 3 см; текстовий редактор: Microsoft Word (\*.doc); шрифт набору: Times New Roman, розмір: 14 кегль; інтервал між рядками: 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки. Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (13 кегль), відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці розмірностей повинні бути представлені у Міжнародній системі одиниць (SI).

**Рівняння:** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Кожен новий рядок формули повинен бути окремим об'єктом, за винятком систем рівнянь, об'єднаних фігурною дужкою, або матриць і т.п. Вирівнювання – по центру сторінки без абзацного відступу. Формули розміщуються з нового рядка після тексту, текст після формули – також із нового рядка. Нумерація формул – у круглих дужках, притиснутих до правого краю границі тексту. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті, формулах і таблицях вперше.

**Таблиці:** повинні бути виконані у табличних редакторах. Обов'язково в тексті повинні бути посилання на таблиці.

**Рисунки:** приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, JPEG, CDR, MathCad, Microcal Origin (\*.opi) (вставлені безпосередньо у Word). Рисунки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати. Рисунки повинні бути контрастними, чіткими, без розводів. Рисунки в статті повинні розташовуватися після посилань на них у тексті. Кожен рисунок супроводжується підписом – номер рисунка і його назва. Підпис починається з нового рядка, вирівнювання – по центру.

**Посилання на літературу:** повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті. Список літератури набирається шрифтом Times New Roman (12 кегль); інтервал між рядками 1,5 пт; текст набирається без переносів, на всю ширину сторінки.

**Для посилань на літературні джерела інформації використовуються наступні формати:**

**Книги:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

*Приклад:*

1. А. Анго, Математика для електро- и радиоинженеров (Наука, Москва, 1965).

**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. И.И. Аргатов, Ю.А. Фалин, Трение и износ, 29 (2), 111 (2008).

**Матеріали конференцій:** Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

*Приклад:*

3. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Сьома Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2011» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2011), с. 35.

**Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом.**

**До рукопису додаються:**

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. Бажано надати редколегії **експертний висновок:** висновок експертної комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн-республік колишнього ССРСР). За відсутністю експертного висновку всю відповідальність за можливість відкритої публікації поданої інформації несуть автори.
4. **Відомості про авторів:** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова та електронна адреси кожного з авторів. Слід вказати також адрес для листування.

**Статті надсилаються за адресою:**

*Редакція журналу «Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»*

*Кафедра неорганічної та фізичної хімії*

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»*

*вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна*

*Домашня сторінка в мережі інтернет: <https://sites.google.com/site/visnikhimia>*

*E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com), [soltys86@gmail.com](mailto:soltys86@gmail.com)*

*Тел.: (0342)59-61-69, (096)8139353, (067)9567542.*

## ЗМІСТ

### ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Н.О. Sirenko<sup>1</sup>, М.І. Martynuk<sup>1</sup>, V.P.Svidersky<sup>2</sup>, N.V. Shmaltser<sup>1</sup>, M.I.Kretov<sup>3</sup>, A.M.Zavoyko<sup>4</sup>, O.V. Kuzyshyn<sup>1</sup>. Problem of Selection of Lubricants for ethelene High-Pressure Compressors.....4

### ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

П.В. Галій<sup>1</sup>, І.Р. Яровець<sup>1</sup>, О.Р. Дверій<sup>2</sup>. Особливості наносистем на основі халькогенідних напівпровідників з природними наноструктурованими матрицями.....44

### ФІЗИКО-ХІМІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Ю.В. Кланічка. Механізми взаємодії кисню з тонкими плівками халькогенідів металів (огляд).....50

Ю.В. Кланічка. Бар'єрні та розмірні ефекти у властивостях тонких плівок плумбум халькогенідів (огляд).....61

### НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А.О. Стецьків Дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Y-Li-Sn за температури 400 °С.....72

### НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС

Л.В.Стецьків<sup>1</sup>, А.О. Стецьків<sup>2</sup>.Учнівські олімпіади як спосіб мотивації школярів до вивчення хімії.....77

### ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Г.О.Сіренко, М.І. Мартинюк, Н.Б. Готич. Хімія силіційорганічних полімерів (огляд)...82

Дмитрів А.М. Механізми утворення твердих розчинів  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ .....93

### КОЛОЇДНА ХІМІЯ

В.Г. Єфімова, Т.М. Пилипенко, О.В. Нікора. Отримання оптимальної основи емульсійних косметичних продуктів з урахуванням поверхневих явищ у дисперсних системах.....98

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....103





Наукове видання

**ВІСНИК**  
**Прикарпатського національного університету імені Василя**  
**Стефаника**  
**Серія Хімія. Випуск XXI. 2017.**  
Видається з 1995 р.

Ministry of Education and Science of Ukraine  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

Scientific Publication

**HERALD**  
**of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University**  
**Series Chemistry. Number XXI. 2017.**  
Published since 1995

Головний редактор: Сіренко Г.О.

Відповідальні редактори: Солтис Л.М., Мартинюк М.І.

Склад редакційної колегії затверджено Вченою Радою  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
(протокол № 10 від 3 листопада 2015 року)

Підписано до друку 25.12.2017 р.  
Формат 60×84. Папір офсетний.  
Гарнітура «Times New Roman»  
Ум. друк. арк. 12,5. Обл. вид. арк. – 15,1.  
Замов. 50. Тираж 100 прим.

---

Друк:  
підприємець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128,  
м. Івано-Франківськ, 76000  
тел.: (0342)58-04-32, (050) 540 30 64  
e-mail: [gsm1502@ukr.net](mailto:gsm1502@ukr.net)

*Свідоцтво суб'єкта підприємницької діяльності*  
Серія В01 № 585433 від 19.07.2002 р.