

ХІМІЧНІ НАУКИ**Березнюк О.П.***аспірантка;***Дацька А.П.***студентка;***Мазурець І.І.***кандидат хімічних наук;***Олексеюк І.Д.***професор, доктор хімічних наук,**Східноєвропейський національний університет**імені Лесі Українки***ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ОБЛАСТЬ СКЛОУТВОРЕННЯ
У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$**

Значна увага науковців в галузі неорганічного матеріалознавства в останні роки приділяється складним халькогенідним сполукам, для яких характерні області прозорості у видимій та інфрачервоній областях електромагнітного спектру, великі показники заломлення, фотопровідність, здатність до поляризації [1]. Сполуки виявились перспективними об'єктами як фундаментальних наукових досліджень, так і прикладних розробок для виготовлення на їх основі робочих елементів для інфрачервоної та лазерної техніки, нелінійної оптики, термоелектричних генераторів [2-3].

Метою даної роботи було дослідження фазових рівноваг та встановлення межі області склоутворення у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$.

Аналіз взаємодії у системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ показав, що вона утворюється квазіподвійними системами $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$. Бінарні сполуки Cu_2S , GeS_2 , As_2S_3 мають конгруентний характер плавлення, при температурах 1400 К [4], 1113 К [5,6], 583 К [5] відповідно і можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійних систем. Кристалографічні характеристики подвійних фаз вищезгаданих систем наведено у табл. 1.

Діаграма стану $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ досліджувалася авторами [9-11]. Встановлено існування трьох тернарних сполук Cu_8GeS_6 (плавиться інконгруентно при 1243 К), Cu_2GeS_3 (плавиться конгруентно при 1248 К) та Cu_4GeS_4 . Сполуки утворюються за перитектичними реакціями при 1253 К, 1213 К та 1193 К відповідно. Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ згідно [12] характеризується утворенням трьох проміжних тернарних сполук складу Cu_3AsS_3 (кубічна комірка з $a=1,0232\text{нм}$ [12]), $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (ПГ P1, $a=0,9064$, $b=0,9830$, $c=0,9078\text{нм}$, $\alpha=90,0^\circ$, $\beta=109,5^\circ$, $\gamma=107,8^\circ$), $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (ймовірна моноклінна комірка, $a=1,0350$, $b=1,4650$, $c=3,3340\text{нм}$, $\beta=96^\circ$ [12]).

Таблиця 1

Кристалографічні параметри бінарних сполук системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Література
		A	b	c	
$\alpha - \text{Cu}_2\text{S}$	$P2_1/c$	1,5246	$\frac{1,1884}{\beta = 116,35^\circ}$	1,3494	[4]
$\beta - \text{Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	0,3981	–	0,8761	
$\gamma - \text{Cu}_2\text{S}$	$F\bar{4}3m$	0,5387	–	–	
$\alpha - \text{GeS}_2$	$P2_1/c$	0,6720	$\frac{1,6101}{\beta = 90,88^\circ}$	1,1436	[7,8]
$\beta - \text{GeS}_2$	Pc	0,6875	$\frac{2,255}{\beta = 120,45^\circ}$	0,6809	
As_2S_3	$P2_1/n$	1,1475	$\frac{0,9577}{\beta = 90,6^\circ}$	0,4256	[6]

В якості вихідних компонентів використовували попередньо одержаний арсен (III) сульфід, елементарні Купрум, Германій, Сірку (чистота елементарних компонентів 99,9 ваг.%). Для дослідження фазових рівноваг в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ синтезовано 45 сплавів у всьому концентраційному інтервалі. Синтез зразків проводили прямим одотемпературним методом у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-4} Па) кварцових ампулах. Сульфуровмісні зразки спочатку нагрівали до температури 400 К, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки). Максимальна температура синтезу становила 1100 К, витримували при максимальній температурі 6 годин з наступним охолодженням до температури 500 К зі швидкістю 10 К/год. Відпал проводили протягом 3 місяців за 200 К.

Ідентифікацію складних сполук та сплавів системи здійснювали методом рентгенофазового аналізу (РФА). Рентгено-дифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 із Ni-фільтром у режимі покрокового сканування з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($10 \leq 2\theta \leq 90$, крок лічильника $0,05^\circ$ та час експозиції 5 с у точці). Обробку даних здійснювали за допомогою пакета програм PDWin2.

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К представлено ізотермічним перерізом (рис. 1). У системі існує сім трифазних областей: $\text{Cu}_2\text{S}+\text{Cu}_8\text{GeS}_6+\text{Cu}_3\text{AsS}_3$; $\text{Cu}_8\text{GeS}_6+\text{Cu}_4\text{GeS}_4+\text{Cu}_3\text{AsS}_3$; $\text{Cu}_4\text{GeS}_4+\text{Cu}_2\text{GeS}_3+\text{Cu}_3\text{AsS}_3$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3+\text{Cu}_2\text{GeS}_3+\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$; $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5+\text{Cu}_2\text{GeS}_3+\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9+\text{Cu}_2\text{GeS}_3+\text{As}_2\text{S}_3$; $\text{Cu}_2\text{GeS}_3+\text{GeS}_2+\text{As}_2\text{S}_3$. Трифазні області розділені двофазними рівновагами: $\text{Cu}_3\text{AsS}_3+\text{Cu}_8\text{GeS}_6$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3+\text{Cu}_4\text{GeS}_4$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$.

Для дослідження області склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ було синтезовано 36 зразків прямим одотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 1173 К. Від цієї температури зразки загартовували у рочин натрій хлориду. Скловидний стан сплавів контролювався РФА. Одержані стекла являли собою чорні блискучі монолітні злитки. Встановлена область склоутворення представлена на рис.2. Вона прилягає до

квазіподвійної системи $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ і включає до 10 мол.% Cu_2S . На дифрактограмах склоподібних зразків спостерігалися характерні «галло», а відсутність піків свідчить про неупорядкованість атомів на відстані нанометричного порядку. На сторонах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ даного концентраційного трикутника досліджувані зразки – кристалічні. Головним чинником, що визначає область склоутворення у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ є схильність GeS_2 , As_2S_3 до склоутворення.

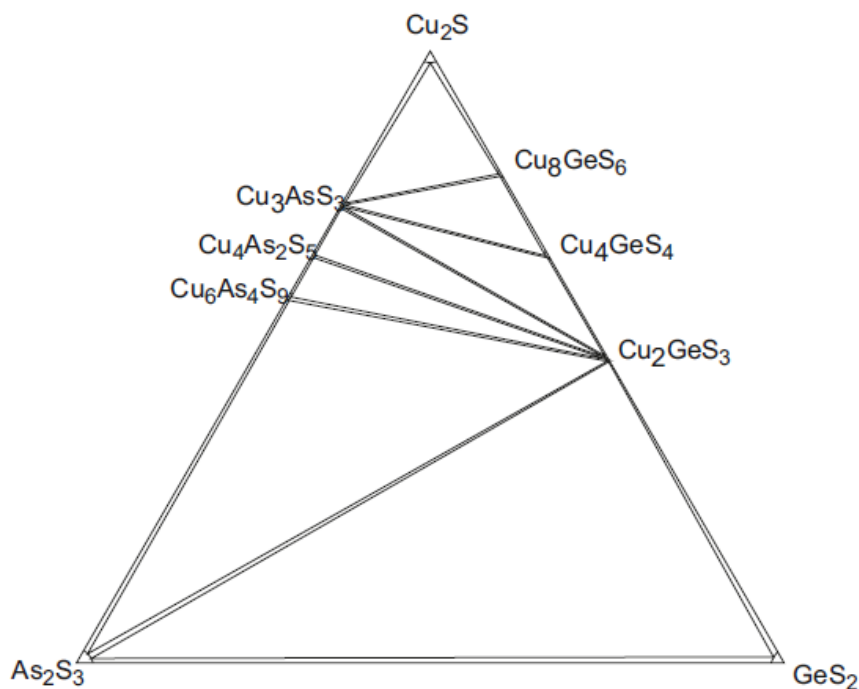


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К

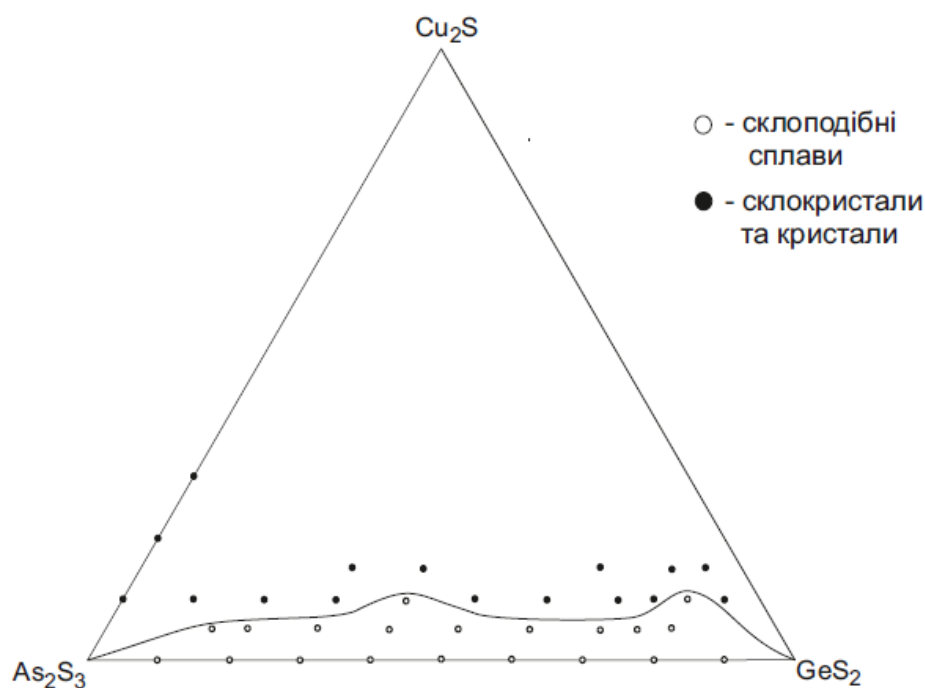


Рис. 2. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{As}_2\text{S}_3$

Список використаних джерел:

1. Патент на винахід № 43564. Термоелектричний матеріал. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Галаговець І.В., Беца В.В. Опубліковано бюлетень № 16 від 25.08.2009 р.
2. Kanatzidis M.G. New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids. *Solid State Mat. Sci.* 1997, 2, 149.
3. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875-2884.
4. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. [и др.] – М.: Наука, 1975. – 219 с.
5. Лю Цюнь-хуа, Исследование системы германий – сера / Лю Цюнь-хуа, Пашинкин А.С., Новоселова А.В. // ДАН СССР. – 1963. – Т.151, № 6. – С. 1335.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1. // Под общ. ред. Н.П.Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
7. Viaenne W., The condensed germanium – sulfur system/ W.Viaenne, H.Moh // Neues Jb. Mineral Monatsh. – 1970. – Bd.6. – S. 283-285.
8. Dittmar G., Kristallstruktur von H.T.-GeS₂/G. Dittmar, H. Die Schafer // Acta Cryst. – 1975 В. – V.31, № 7. – S. 2060-2064.
9. Fiorentini Potenza M. Solfogermanati cuprozi/M.Fiorentini Potenza, M.Elli // Atti Acad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat. – 1962. –V. 32. № 2. – P. 185.
10. Khanafer M. Étude du système Cu₂S-GeS₂. Surstructure du composé Cu₂GeS₃. Transition de phases du composé Cu₈GeS₆ / M. Khanafer, J. Rivet, J. Flahaut // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – № 3. – P. 859-862.
11. Зотова Т. В. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах Cu – Ge(Sn) – S по разрезам Ge(Sn)S₂ – Cu₂S / Т. В. Зотова, Ю. А. Карагодин // М.: МИЭТ, Серия: технология спецматериалов и интегральных схем. Вып. XXVIII. – 1976. – С. 174-181.
12. Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system Cu-As-S // J. Less-Comm. Met. – 1989. – V.155. – P. 1-8.

Бреславський В.Р.*студент,**Науковий керівник: Матківський М.П.**кандидат технічних наук, доцент,**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет**імені Василя Стефаника»***ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ
РІПАКУ ОЗИМОГО РЕГІОНАЛЬНОЇ СЕЛЕКЦІЇ**

Загальна потреба збільшення виробництва харчової рослинної олії в Україні вимагає комплексного підходу стосовно вирощування та раціонального використання господарсько-цінних можливостей олієвмісних рослин, зокрема ріпаку, особливо в умовах Західного регіону, де ґрунтово-кліматичні умови є більш сприятливими для культивування вказаного виду рослин.

В якості об'єкту дослідження даної роботи є ріпак озимий регіональної селекції. Метою роботи є аналітичні характеристики окремих видів ріпаку