

6. Стасова М. М. Электронографическое определение структуры Tl_2Se / М. М. Стасова, Б. К. Вайнштейн // Кристаллография. – 1950. – Т. 3, № 2. – С. 141–147.
7. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Gryn', P. Yu. Zavalij [et all.] // Collected Abstracts of the 12th European Crystallographic Meeting. – Moscow, 20–29 August 1989. – М. : Nauka, 1989. – Vol. 3. – P. 155.
8. Khan M. Y. Crystal data for β - Ga_2Se_3 / M. Y. Khan // J. Appl. Cryst. – 1977. – Vol. 10. – P. 70–71.
9. Structural phase transition in $TlGaSe_2$ under high pressure / S. H. Jabarov, T. G. Mammadov, A. I. Mammadov [et all.] // Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – Vol. 9, № 1. – P. 35–40.

Олексеюк Иван, Цисар Оксана, Пискач Людмила, Парасюк Олег. Система $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. Методами диференціально-термічного і рентгенофазового аналізу вивчено фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. Побудована діаграма станів данної системи.

Ключевые слова: фазові рівноваги, рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз, квазібінарна система, діаграма станів.

Olekseyuk Ivan, Tsisar Oksana, Piskach Lyudmila, Parasyuk Oleg. The System $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. The $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ system was investigated using differential thermal and X-ray phase analysis methods. The phase diagram was built.

Key words: phase equilibria, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, quasi-binary system, phase diagram.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
22.03.2014 р.

УДК 546.544:344

**Олег Марчук
Любомир Гулай
Іван Олексеюк
Василина Шемет**

Фазові рівноваги в системах $PbSe-Gd(Ho)_2Se_3-GeSe_2$ за температури 770 К

За результатами рентгенофазового аналізу досліджено фізико-хімічну взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах $PbSe-Gd_2Se_3-GeSe_2$ і $PbSe-Ho_2Se_3-GeSe_2$. Побудовано ізотермічні перерізи досліджуваних систем за температури 770 К.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз.

Постановка наукової проблеми та її значення. Сполуки та сплави, до складу яких входять рідкісноземельні метали, належать до об'єктів напівпровідникового матеріалознавства. Їх унікальні властивості, зокрема магнітні, є передумовою для застосування цих матеріалів в радіо- та електротехніці. Характерна особливість таких матеріалів – це доступна технологічність, відтворюваність результатів та анізотропія властивостей [8]. Вивчення кристалічних структур РЗМ-вмісних тернарних і тетрарних сполук та фазових рівноваг у складних халькогенідних системах, компонентами яких виступають ці сполуки, дає змогу використовувати їх у розробці та прогнозуванні областей практичного застосування. Представлені результати експериментальних досліджень – це один з етапів систематичного вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $R_2Se_3-PbSe-D^{IV}Se_2$ (R –РЗМ; D^{IV} –Si, Ge) [1–3] та ін.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Відомості про характер взаємодії між компонентами РЗМ-вмісних квазіпотрійних систем та кристалічну структуру багатоконпонентних халькогенідних сполук, що в них утворюються, використовуються як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства та для розширення баз кристалографічних даних і пошуку нових матеріалів. Саме цьому аспекту досліджень присвячено роботи [6; 12] та ін. Кристалічну структуру квазібінарних сполук, які виступають компонентами досліджуваних систем, на сьогодні детально вивчено (табл. 1).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
PbSe	$Fm\bar{3}m$	0,61280	–	–	[7]
	$Fm\bar{3}m$	0,61220	–	–	[8]
Gd ₂ Se ₃	$Pnma$	1,11800	0,40500	1,0980	[9]
	$Pnma$	1,11820	0,40348	1,0971	[10]
Ho ₂ Se ₃	$Fddd$	1,14200	0,80800	2,4230	[11]
	$Fddd$	1,14074	0,81259	2,4239	[12]
GeSe ₂	$P2_1/c$	0,70360	1,68320	1,1810	[13]
	$P2_1/c$	0,70190	1,68640	1,1814	[14]

Згідно з літературними джерелами (табл. 2), в обмежувальних системах PbSe–GeSe₂ і PbSe–Ho₂Se₃ утворюються тернарні сполуки Pb₂GeSe₄ та Ho₆Pb₂Se₁₁ відповідно.

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Pb ₂ GeSe ₄	$I\bar{4}3d$	1,45730	–	–	[15]
Ho ₆ Pb ₂ Se ₁₁	$Cmcm$	0,40561	1,34018	3,7525	[16]

Метою роботи – встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійних системах PbSe–Gd₂Se₃–GeSe₂ і PbSe–Ho₂Se₃–GeSe₂ за температури 770 К для пошуку нових тетрарних халькогенідних матеріалів. Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися такі **завдання**: синтез достатньої кількості сплавів; ідентифікація бінарних, тернарних і тетрарних сполук та бінарних і тернарних рівноваг; побудова ізотермічних перерізів досліджуваних систем за температури відпалу сплавів.

Матеріали і методи. Синтез сплавів квазіпотрійних систем PbSe–Gd(Ho)₂Se₃–GeSe₂ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Гомогенізувальний відпал проводили за температури 770 К протягом 500 год. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-4-13 у межах 2θ = 10–80° (CuK_α-випромінювання, крок сканування – 0,05°, експозиція у кожній точці – 4 с). Обробку даних виконано за допомогою пакету програм CSD [7].

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. В обмежувальних системах підтверджено існування двох тернарних сполук Pb₂GeSe₄ (структурний тип Ba₃CdSn₂S₈ [18]) та Ho₆Pb₂Se₁₁ (структурний тип Tm₈S₁₁ [20]).

Комплекс проведених досліджень дав змогу побудувати ізотермічні перерізи досліджуваних квазіпотрійних систем за температури 770 К.

Система PbSe–Gd₂Se₃–GeSe₂. У гадолінійвмісній системі за температури відпалу сплавів встановлено існування шести однофазних, десяти двофазних та п'яти трифазних полів (табл. 3).

Таблиця 3

Фазові поля в системі PbSe–Gd₂Se₃–GeSe₂ за температури 770 К

№ поля	Фаза	
	I	II
1		Gd ₂ Se ₃
2		Gd _{2+2/3x} Pb _{1-x} Se ₄ (x = 0,5–0,9)
3		PbSe
4		Pb ₂ GeSe ₄
5		GeSe ₂
6		Gd _{1,32} Pb _{1,68} Ge _{1,67} Se ₇

I	II
7	$Gd_2Se_3 + Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,9$)
8	$PbSe + Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5$)
9	$PbSe + Pb_2GeSe_4$
10	$GeSe_2 + Pb_2GeSe_4$
11	$GeSe_2 + Gd_2Se_3$
12	$Gd_2Se_3 + Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
13	$Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5-0,9$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
14	$PbSe + Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
15	$GeSe_2 + Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
16	$Pb_2GeSe_4 + Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
17	$Gd_2Se_3 + Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,9$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
18	$PbSe + Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
19	$GeSe_2 + Gd_2Se_3 + Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
20	$PbSe + Pb_2GeSe_4 + Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
21	$GeSe_2 + Pb_2GeSe_4 + Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Система $PbSe-Ho_2Se_3-GeSe_2$. У гольмійвмісній системі за температури відпалу сплавів також встановлено існування шести однофазних, десяти двофазних та п'яти трифазних полів (табл. 4).

Таблиця 4

Фазові поля в системі $PbSe-Ho_2Se_3-GeSe_2$ за температури 770 К

№ поля	Фаза
1	Ho_2Se_3
2	$Ho_6Pb_2Se_{11}$
3	$PbSe$
4	Pb_2GeSe_4
5	$GeSe_2$
6	$Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
7	$Ho_2Se_3 + Ho_6Pb_2Se_{11}$
8	$PbSe + Ho_6Pb_2Se_{11}$
9	$PbSe + Pb_2GeSe_4$
10	$GeSe_2 + Pb_2GeSe_4$
11	$Ho_2Se_3 + GeSe_2$
12	$Ho_2Se_3 + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
13	$Ho_6Pb_2Se_{11} + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
14	$PbSe + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
15	$GeSe_2 + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
16	$Pb_2GeSe_4 + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
17	$Ho_2Se_3 + Ho_6Pb_2Se_{11} + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
18	$GeSe_2 + Ho_2Se_3 + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
19	$PbSe + Ho_6Pb_2Se_{11} + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
20	$PbSe + Pb_2GeSe_4 + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
21	$GeSe_2 + Pb_2GeSe_4 + Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Розчинність на основі вихідних компонентів досліджених квазіпотрійних систем незначна ($\approx 1-2$ мол. % відповідного компонента). Найбільший твердий розчин ($Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5-0,9$)) за температури 770 К утворюється у системі $PbSe-Gd_2Se_3$ (рис. 1 а, фазове поле – 2). В обох системах підтверджено існування тетрарних сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R-Gd, Ho$), що кристалізуються у структурному типі $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ [9] (просторова група $P6_3$) з параметрами елементарної комірки $a = 1,0428(2)$ нм, $c = 0,6638(2)$ нм (для сполуки $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$) та $a = 1,0381(1)$ нм, $c = 0,6646(1)$ нм (для сполуки $Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$)

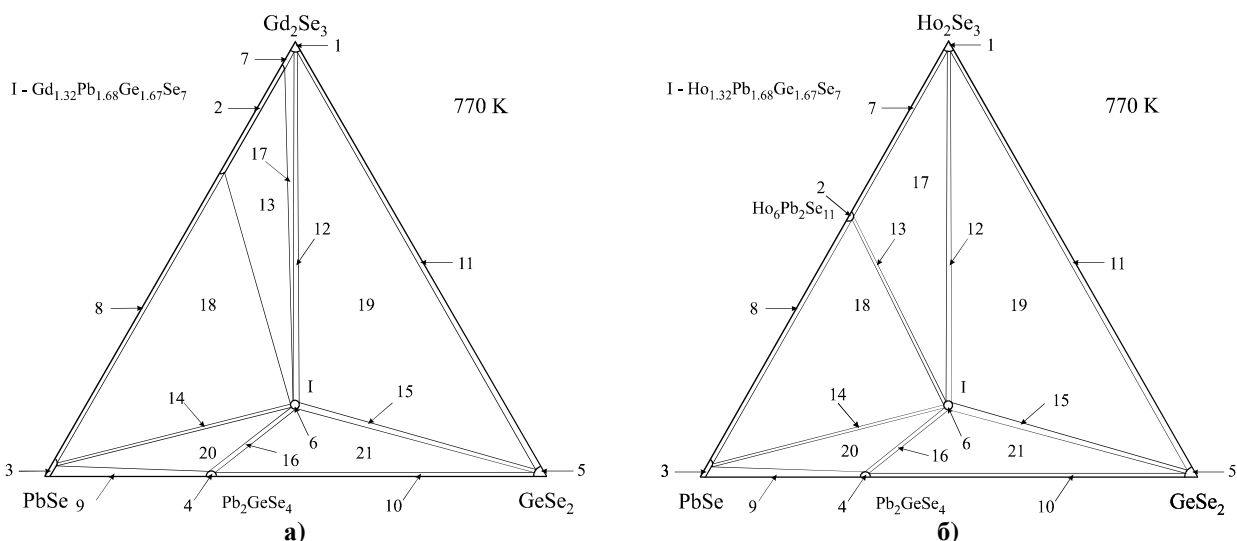


Рис. 1. Ізотермічні перерізи систем $\text{PbSe-Gd}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ (а) і $\text{PbSe-Ho}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ (б) за температури 770 К

Висновки та перспективи подальшого дослідження. В роботі досліджено взаємодію компонентів квазіпотрійних систем $\text{PbSe-Ho}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ та $\text{PbSe-Gd}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ за температури 770 К: побудовано ізотермічні перерізи та підтверджено існування двох тернарних Pb_2GeSe_4 і $\text{Ho}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$ та двох тетрарних $\text{Ho(Gd)}_{1.32}\text{Pb}_{1.68}\text{Ge}_{1.67}\text{Se}_7$ сполук.

Подальші дослідження стосуватимуться аналізу взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $\text{R}_2\text{X}_3\text{-PbX-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R-PЗМ ; $\text{D}^{\text{IV}}\text{-Si, Ge, Sn}$; X-S, Se) і встановлення закономірностей взаємодії компонентів у вказаних квазіпотрійних системах при переходах $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ та $\text{S} \rightarrow \text{Se}$.

Джерела та література

1. Кристалічна структура сполук $\text{R}_{1.32}\text{Pb}_{1.68}\text{Ge}_{1.67}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$ і Ho) / І. П. Руда, О. В. Марчук, Л. Д. Гулай, І. Д. Олексеюк // *Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хімічні науки.* – 2007. – № 13. – С. 7–12.
2. Система $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-GeSe}_2$ при 770 К / Н. М. Блашко, І. П. Руда, О. В. Марчук, Л. Д. Гулай // *Волинськими молодими науковцями: минуле, сучасне, майбутнє : матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. студ. і аспір.* (Луцьк, 12–13 трав. 2010 р.). – Луцьк : РВВ «Вежа» Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2010. – Т. 2. – С. 331–332.
3. Фазові рівноваги в системах $\text{Y}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{-PbS}(\text{Se})\text{-SiS}(\text{Se})_2$ при 770 К / О. В. Марчук, І. П. Руда, Л. Д. Гулай, І. Д. Олексеюк // *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хімічні науки.* – 2008. – № 13. – С. 24–27.
4. Bletska D. I. Three polymorphic forms of GeSe_2 crystals / D. I. Bletska, V. S. Gerasimenko, M. Ju. Sicka // *Kristallografiya.* – 1979. – Vol. 24. – P. 83–87.
5. Crystal structure of the $\text{R}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$ ($\text{R} = \text{Y, Dy}$ and Ho) compounds / L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, Stepen' Damm Yu. et al. // *Journal of Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 403. – P. 206–210.
6. Crystal structures of the $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er}$ and Tm) compounds / L. D. Gulay, I. P. Ruda, O. V. Marchuk, I. D. Olekseyuk // *J. Alloys and compounds.* – 2008. – Vol. 457. – P. 204–208.
7. CSD-Universal program package for single crystal and powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Grin', P. Yu. Zavalii et al. // *Collected Abstracts 12th European Crystallogr. Meet., Moscow, USSR, 20–28 August.* – 1989. – Vol. 3. – P. 155.
8. Eliseev A. A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements / A. A. Eliseev, G. M. Kuzmichyeva // Elsevier Science Publishers B. V. – 1990. – Vol. 13. – P. 191–281.
9. Etude structurale des systemes $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-GeSe}_2$ / A. Michelet, A. Mazurier, G. Collin et al. // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1975. – Vol. 13. – P. 65–76.
10. Folchnandt M. Ueber Sesquiselenide der Lanthanoide: Einkristalle von Ce_2Se_3 im $\text{C-Gd}_2\text{Se}_3$ im U- und Lu_2Se_3 im Z-Typ / M. Folchnandt, C. Schneck, T. Schleid // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 2004. – Vol. 630. – P. 149–155.
11. Guittard M. Les seleniures L_2Se_3 et L_3Se_4 des elements des terres rares / M. Guittard, A. Benacerraf, J. Flahaut // *Annales de Chimie.* – 1964. – Vol. 25. – P. 25–34.
12. Investigation of the $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ system at 770 K / O. V. Marchuk, I. P. Ruda, L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // *Polish journal of the chemistry.* – 2007. – Vol. 81. – P. 425–432.
13. Lead selenide / I. O. Nasibov, T. I. Sultanov, M. I. Murguzov, G. G. Shafagatova // *Inorganic Materials (USSR).* – 1989. – Vol. 25 (4). – P. 485–487.

14. Popovic Z. V. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe_2 / Z. V. Popovic, H. J. Stolz // *Physica Status Solidi, Sectio B: Basic Research*. – 1981. – Vol. 108. – P. 153.
15. Skums V. F. Lead selenide / V. F. Skums, R. L. Pink, M. R. Allasov // *Inorganic Materials (USSR)*. – 1991. – Vol. 27 (8). – P. 1336–1340.
16. Slovyanskikh V. K. Lanthanide selenides $\text{LnSe}_{1,4\pm x}$ of the yttrium subgroup / V. K. Slovyanskikh, N. T. Kuznetsov, N. V. Gracheva // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1982. – Vol. 27 (5). – P. 745–746.
17. Structural studies of a cubic, high-temperature (α) polymorph of Pb_2GeS_4 and the isostructural $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}\text{Se}_y$ solid solution / K. M. Poduska, L. Cario, F. J. DiSalvo et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 335. – P. 105–110.
18. Teske C. L. Darstellung und Kristallstruktur von Barium-Cadmium-Thiostannat(IV) BaCdSnS_4 / C. L. Teske // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 1980. – Vol. 460. – P. 163–168.
19. Urland W. Zur Kristallstruktur von Ho_2Se_3 / W. Urland, P. Helmut // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. – 1998. – Vol. 53. – P. 900–902.
20. Zhang Y. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of Tm_8S_{11} / Y. Zhang, H. F. Franzen, B. Harbrecht // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – Vol. 166. – P. 135–140.

Марчук Олег, Гулай Любомир, Олексюк Иван, Василина Шемет. Фазовые равновесия в системах $\text{PbSe-Gd(Ho)}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ при температуре 770 К. На основании результатов рентгенофазового анализа исследовано физико-химическое взаимодействие компонентов в квазитройных системах $\text{PbSe-Gd}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ и $\text{PbSe-Ho}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$. Построены изотермические сечения исследуемых систем за температуры 770 К.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, рентгенофазовый анализ, изотермическое сечение.

Marchuk Oleg, Gulay Lubomir, Olekseyuk Ivan, Vasylyna Shemet. Phase Equilibria in $\text{PbSe-Gd(Ho)}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ Systems at 770 K. Interaction of the components in the $\text{La}_2\text{S}_3\text{-PbS-SiS}_2$ and $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$ systems have been investigated using X-ray phase analysis. Isothermal sections of the investigated systems have been constructed at 770 K.

Key words: rare-earth, X-ray phase analysis, isothermal section.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки;
Луцький національний технічний університет

Стаття надійшла до редколегії
19.03.2014 р.

УДК 544.163;544.164

**Олена Аксіментьєва
Галина Мартинюк**

Віскозиметричне дослідження розчинів поліаміноаренів

Використовуючи віскозиметрію, досліджено основні характеристики в'язкості розчинів поліаміноаренів у інтервалі температур 25–45 °С на прикладі незаміщеного поліаніліну. Показано, що основні закономірності зміни показників в'язкості залежно від температури і концентрації узгоджуються зі встановленими для традиційних полімерів. За величиною характеристичної в'язкості визначено молекулярну масу поліаніліну.

Ключові слова: поліанілін, молекулярна маса, віскозиметрія, температурна залежність, характеристична в'язкість.

Постановка наукової проблеми та її значення. Електропровідні поліаміноарени (поліанілін та його похідні) належать до наймолодшої генерації високомолекулярних сполук, що використовує і досліджує людство упродовж останніх років. Відкриття явища електронної провідності в полімерних системах, за яку присуджено Нобелівську премію у 2000 р. [6; 9], та швидкий поступ в цій галузі спричинили справжню «наукову революцію» у фізичній хімії полімерів, нанотехнологіях, сенсоріці, молекулярній електроніці та інших галузях [1; 2; 7]. З огляду на це синтез і дослідження спряжених електропровідних полімерів – актуальний напрям сучасної науки.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. В наукових дослідженнях і практичних застосуваннях електропровідних полімерів важливого значення набуває питання розмірів макромолекул, їх конформації, ступеня дисперсності. Проте ключовою характеристикою кожного полімеру є його молекулярна маса.