

УДК 621.315.592

DOI: <https://doi.org/10.36910/6775-2313-5352-2019-14-19>

Піскач Л. В., Цісар О. В., Марушко Л. П.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ  $PbGa_2X_4-SiX_2$  (X – S, Se)**

Методами диференційно-термічного, рентгенофазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в системах  $PbGa_2X_4-SiX_2$  (X –S, Se) та побудовано їх діаграми стану. В сульфуровмісній системі знайдено нову сполуку складу  $PbGa_2SiS_6$ , яка має інконгруентний характер плавлення при 975 К. В системі з Селеном підтверджено існування сполуки  $PbGa_2SiSe_6$  та встановлено перитектичний характер її утворення при 936 К. В системах існує незначна розчинність на основі вихідних сполук.

**Ключові слова:** фазові рівноваги, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, мікроструктурний аналіз, квазібінарна система, діаграма стану.

**Вступ.** Сучасний етапу розвитку електронної техніки характеризується використанням нових матеріалів із покращеними властивостями в порівнянні із класичними Si, Ge,  $A^{III}B^V$ ,  $A^{IV}B^VI$ . Завдяки своїм унікальним властивостям одними з найбільш перспективних нелінійно-оптичних матеріалів, що затребувані для застосування в середньому і далекому ІЧ діапазонах спектра, є монокристали сполук  $AgGaS_2$  і  $AgGaSe_2$ . ІЧ кристали мають високий показник ефективної нелінійності, широку смугу пропускання, некритичні вимоги температурної стабілізації і придушення вібрацій. Ще одними із перспективних НЛО матеріалів є  $PbGa_2S_4$  і  $PbGa_2Se_4$  [1], які володіють подібними параметрами.

**Огляд літератури.** Недавно виявлено ряди нових сполук (типу 4-4-1-12:  $Pb_4Ga_4GeX_{12}$  [2] та 1-2-1-6:  $PbGa_2Ge(S,Se)_6$ ,  $SnGa_2Ge(S,Se)_6$ ,  $PbGa_2SiSe_6$ ,  $PbGa_2Ge(Si)Se_6$  [3-8]), що володіють якісно новими фізичними властивостями та які є базою для створення нелінійно-оптичних матеріалів. Тетрарні сполуки типу 1-2-1-6 мають показники нелінійності вищі за  $AgGa(S,Se)_2$  (рекордні показники генерації другої гармоніки (ГДГ)) і майже на порядок кращу стійкість до потужного випромінювання. Крім того вони мають значно більш довгохвильову границю ІЧ прозорості (до 23 мкм) і більш прийнятливий двопроменезаломлення для фазового синхронізму перетворюваного випромінювання в діапазоні 1-10 мкм. Перші опубліковані дослідження цих сполук акцентовані на технологію вирощування кристалів, структурні рентгенівські дослідження, зонну енергетичну структуру (XPS та DFT-розрахунки) і деякі попередні оптичні характеристики.

Дана робота присвячена вивченню фізико-хімічної взаємодії на перерізах  $PbGa_2X_4-SiX_2$  (X–S, Se) для виявлення нових та встановлення способу утворення відомих тетрарних фаз.

Тетрарні халькогеніди  $PbGa_2X_4$  (X – S, Se) є одними із перспективних нелінійно-оптичних матеріалів, які працюють в середній ІЧ-області. Сполука  $PbGa_2S_4$  утворюється в системі  $Ga_2S_3-PbS$ , володіє конгруентним характером плавлення при 1163 К. Кристали  $PbGa_2S_4$  жовтого кольору, кристалізуються в ромбічній структурі (ПГ  $Fddd$ ) з параметрами ґратки  $a = 2,070$ ,  $b = 2,038$ ,  $c = 1,215$  нм [9-11]. Аналогічна селеновмісна сполука ( $PbGa_2Se_4$ ) утворюється за перитектичною реакцією при 1053 К і володіє вузькою областю гомогенності, кристалізується в ромбічній сингонії (ПГ  $Fddd$ ) з параметрами елементарної ґратки  $a = 1,064$ ,  $b = 1,074$ ,  $c = 0,636$  нм [12]. Сполуки  $SiS_2$  та  $SiSe_2$  утворюються конгруентно при 1325 і 1245 К відповідно. Кристалічну структуру їх розглядають як протяжні ланцюгові утворення, побудовані з катіонцентрованих тетраєдрів, сполучених ребрами [13].

**Матеріали та методи.** Для дослідження фазових рівноваг зразки синтезували з високочистих простих речовин: свинцю, кремнію, галію, сірки та селену (вміст основного компонента більший, ніж 99,9 мас. %). Зразки виготовляли сплавленням у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проводили в печі шахтного типу. Нагрівання сульфуровмісних зразків спочатку проводили до 670 К зі швидкістю 30 К/год, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки), а потім до максимальної температури (1350 К). Селеновмісні зразки відразу нагрівали до максимальної температури (1300 К), при якій витримували 5 год. Далі розплави охолоджували з швидкістю 10–20 К/год до температури відпалу (670 К), який проводили для встановлення рівноважного стану протягом 500 год. Після відпалу ампули зі зразками загартовували до кімнатної температури у холодній воді.

Отримані сплави досліджували методами рентгенофазового, диференційно-термічного та мікроструктурного аналізів. Дифрактограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, реєстрація проводилася у межах  $2\theta$  10-80° з кроком лічильника 0,05° та часом збору інформації 5с у точці. Диференційно-термічний аналіз проводили на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, з використанням Pt/Pt-Rh термопари. Нагрів печі здійснювали зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Вивчення мікроструктури проводили на мікротвердометрі Leica VMHT Auto з максимальним збільшенням  $\times 3811$ .

**Результати та їх обговорення.** За одержаними результатами побудовано діаграму стану квазіподвійної системи  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SiS}_2$  (рис. 1).

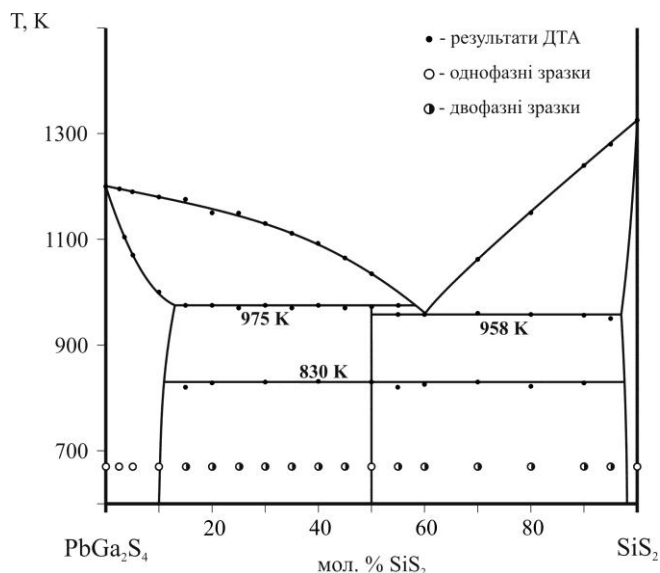


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SiS}_2$

Типові рентгенівські дифракційні картини зразків системи представлені на рис. 2.

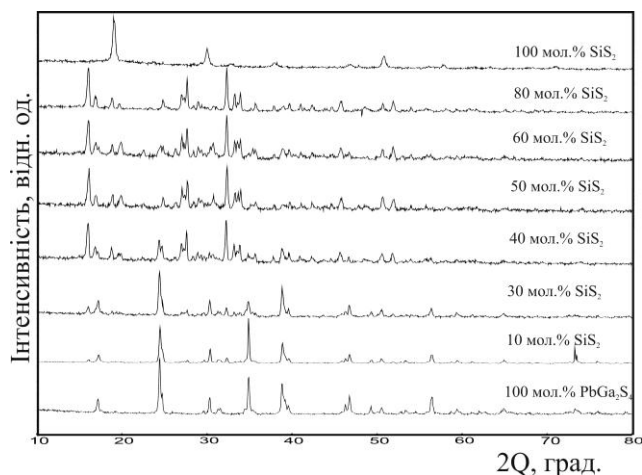


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SiS}_2$

У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних сполук. Розчинність при температурі відпау 670 К для  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  становить 10 мол. %  $\text{SiS}_2$ , а для  $\text{SiS}_2$  не перевищує 5 мол.%  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ . При еквімолярних співвідношеннях вихідних компонентів має місце утворення нової тетравної сполуки  $\text{PbGa}_2\text{SiS}_6$  за перитектичною реакцією  $L_p + \alpha \leftrightarrow \text{PbGa}_2\text{SiS}_6$  при 975 К ( $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ ). Евтектична взаємодія між тетравною сполукою та сіліцій(IV) сульфідом проходить при 958 К ( $L_e \leftrightarrow \text{PbGa}_2\text{SiS}_6 + \text{SiS}_2$ ).

Діаграма стану системи  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SiSe}_2$  представлена на рис. 3. За рахунок інконгруентного характеру плавлення тернарного селеніду даний переріз є квазібінарним в обмеженому інтервалі температур.

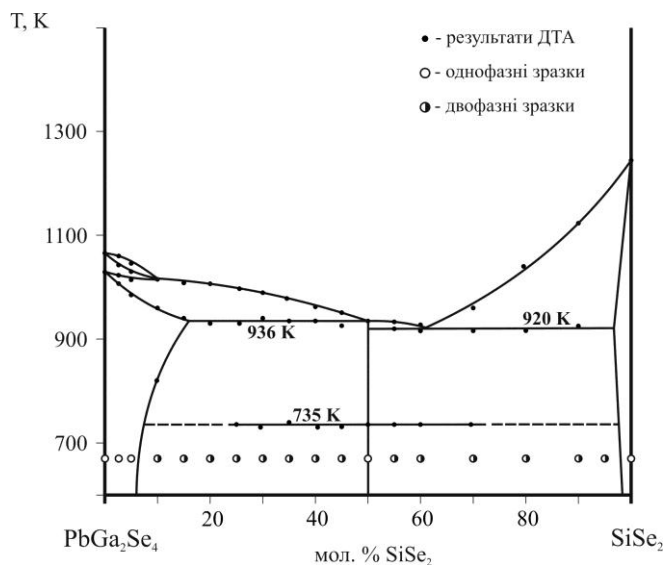


Рис. 3. Діаграма стану системи  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SiSe}_2$

Типові рентгенівські дифракційні картини зразків системи наведені на рис. 4.

Підтверджено утворення сполуки складу  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$  на перерізі при вмісті 50 мол. %  $\text{SiSe}_2$  за перитектичною реакцією  $L_p + \alpha \leftrightarrow \text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$  при 936 К ( $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ ). Тетрарна  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$  та бінарна  $\text{SiSe}_2$  сполуки взаємодіють між собою евтектично при 920 К ( $L_e \leftrightarrow \text{PbGa}_2\text{SiSe}_6 + \text{SiSe}_2$ ). За даними РФА і МСА при температурі 670 К протяжність твердого розчину на основі  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$  становить близько 5 мол. %  $\text{SiSe}_2$ , а на основі  $\text{SiSe}_2$  – менше 3 мол. %  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ . Для сплавів у межах 5–50 і 50–97 мол. %  $\text{Pb}_2\text{SiSe}_4$  спостерігаються по два набори дифракційних відбиттів, які відповідають вихідним компонентам і тетрарній фазі.

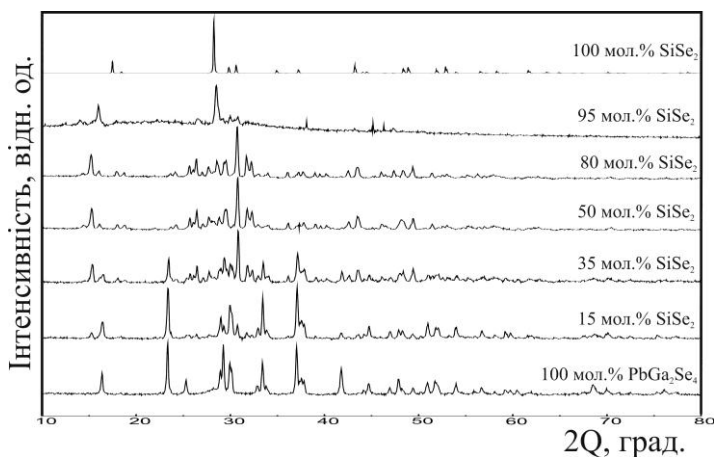


Рис. 4. Дифрактограми зразків системи  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SiSe}_2$

**Висновки.** Використовуючи диференційно-термічний, рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи вивчено фізико-хімічну взаємодію в системах  $\text{PbGa}_2\text{X}_4\text{--SiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ). Діаграма стану системи  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{--SiS}_2$  характеризується утворенням нової сполуки  $\text{PbGa}_2\text{SiS}_6$  з інконгруентним характером плавлення при 975 К. В системі  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SiSe}_2$  утворюється сполука  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$ , яка плавиться інконгруентно при 936 К. Незначна розчинність на основі вихідних сполук спостерігається в обох системах. Найбільша область гомогенності є на основі сполуки  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  (10 мол. %  $\text{SiS}_2$ ).

Перерізи  $\text{PbGa}_2(\text{Se})_4\text{--SiS}(\text{Se})_2$  є триангулюючими в квазіпотрійних системах  $\text{PbS}(\text{Se})\text{--Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--SiS}(\text{Se})_2$ .

### Інформаційні джерела

1. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получения и свойства) / Д. М. Берча, Ю. В. Ворошилов, В. Ю. Сливка, И. Д. Турыница. Львов: Высшая школа, 1983. 184 с.
2. Syntheses, structures, and nonlinear optical properties of quaternary chalcogenides:  $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) / Chen YK, Chen MC, Zhou LJ [et al.] // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52(15). P. 8334–41. doi: 10.1021/ic400995z.
3.  $\text{PbGa}_2\text{MSe}_6$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ): Two Exceptional Infrared Nonlinear Optical Crystals / Zhong-Zhen Luo, Chen-Sheng Lin, Hong-Hua Cui, Wei-Long // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 914–922.
4. Electronic, optical and thermoelectric properties of  $\text{SnGa}_2\text{GeX}_6$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) compounds / N. Yousaf, W. Khan, S.H. Khan [et al.] // *J. Alloys Comp.* 2018. V. 737. P. 637–645.
5.  $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$ : An Infrared Nonlinear Optical Material Synthesized by an Intermediate-Temperature Self-Fluxing Method / Y.-Z. Huang, H. Zhang, C.-S. Lin [et al.] // *Cryst. Growth Des.* 2018. V.18(2). P. 1162–1167.
6.  $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$  crystal as a novel nonlinear optical material: Band structure aspects / A. O. Fedorchuk, O. V. Parasyuk, O. I. Cherniushok [et al.] // *J. Alloys Compds.* 2018. V.740. P. 294–304.
7. Фазові рівноваги у системах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{–GeS}_2$  та  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{–GeSe}_2$  / О. В. Парасюк, О. І. Чернюшок, О. П. Вронська [та ін.] // Матеріали ІХ Міжнародної наукової конференції «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» (м. Луцьк 01–05 червня 2018 р.). Луцьк, 2018. – С. 81.
8. Спосіб отримання монокристалів  $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$  / Парасюк О.В., Юрченко О.М., Піскач Л.В., Чернюшок О.І. (UA) Патент України на корисну модель № 127740, С30В 11/00. № u201800475; Заявл. 17.01.2018; Опубл. 27.08.2018; Бюл. №16, 2018 р.
9. Головей В. М., Оболончик В. А., Головей М. И. Система  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{–PbS}$  // *Ж. неорганической химии.* 1981. Т. 26(7). С. 1976–1978.
10. Chilouer A., Mazurier A., Guittard M. Systeme  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{–PbS}$ . Diagramme de phase, etude cristallographique // *Mater. Res. Bull.* 1979. V. 14 (9). P. 1119–1124.
11. Гордиенко С. П., Головей В. М., Оболончик В. А. Исследование состава паров  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{PbIn}_2\text{S}_4$  // *Укр. Хим. журнал.* 1981. Т. 47(9). С. 931–933.
12. Eholie R., Kom J. K., Flahaut J. Etude des Systemes  $\text{PbSe–Ga}_2\text{Se}_3$  et  $\text{PbSe–GaSe}$  // *C. R. Acad. Sc. Paris.* 1969. V. 268. P. 700–702.
13. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе / Ужгород: Закарпаття, 2004. 290 с.

### Пискач Л. В., Цисар О.В., Марушко Л.П.

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки

#### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PbGa}_2\text{X}_4\text{–SiX}_2$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ )

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов исследованы фазовые равновесия в системах  $\text{PbGa}_2\text{X}_4\text{–SiX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) и построены их диаграммы состояния. В сульфуросодержащей системе найдено новое соединение состава  $\text{PbGa}_2\text{SiS}_6$ , которое имеет инконгруэнтный характер плавления при 975 К. В системе с Селеном подтверждено существование соединения  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$  и установлено перитектический характер его образования при 936 К. В системах существует незначительная растворимость на основании исходных соединений.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, микроструктурный анализ, квазибинарная система, диаграмма состояния.

### Piskach L. V., Tsisar O.V., Marushko L. P.

Lesya Ukrainka Eastern European National University

#### PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{PbGa}_2\text{X}_4\text{–SiX}_2$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) SYSTEMS

Phase equilibria and phase diagrams of the  $\text{PbGa}_2\text{X}_4\text{–SiX}_2$  systems ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) were investigated by X-ray diffraction, differential thermal and microstructure analysis methods. The sulfur-containing system features a new compound of the  $\text{PbGa}_2\text{SiS}_6$  composition that has incongruent melting nature at 975 K. In the selenide system, the existence of the  $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$  compound and the peritectic nature of its formation at 936 K were confirmed. The systems exhibit minor solid solubility ranges of the end compounds.

**Keywords:** phase equilibria, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, microstructure analysis, quasi-binary system, phase diagram.