

ХІМІЧНІ НАУКИ**Чернюшок О.І.***студент,**Східноєвропейський національний університет**імені Лесі Українки***ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $PbGa_2S_4 - Pb_2GeS_4$**

Дефіцит напівпровідникових матеріалів став особливо відчутним у зв'язку з розвитком технологічних і конструкторських досліджень по створенню нових приладів, які працюють в ближній та середній ІЧ області спектру. Це пов'язано із тим, що область прозорості оксидів, які були одними із основних матеріалів, є суттєво обмежена з низькочастотної сторони. Це стимулювало дослідження напівпровідникових матеріалів на основі халькогенідів, які володіють значно більшими областями прозорості, які можуть перевищувати 10 мкм. З іншого боку, внаслідок значно більшої поляризованості атомів халькогенів, порівняно з Оксигеном, ці матеріали перспективніші з точки зору нелінійних, електрооптичних і акустооптичних характеристик [1].

Пошук таких халькогенідних матеріалів триває і, останні роки знайдено ряд досить перспективних сполук. Зокрема, в недавній роботі [2] повідомляється про нові тетрарні сполуки $Pb_4Ga_4GeQ_{12}$ ($Q = S, Se$), які володіють нецентросиметричною структурою і за своїми нелінійно-оптичними (НЛО) параметрами перевищують характеристики таких відомих сполук як $AgGaQ_2$. НЛО властивості вимірювались методом Курца-Перрі, тобто з використанням порошків сполук, проте використання матеріалів є переважно у вигляді монокристалів. Для одержання кристалів важливим є знання діаграм фазових рівноваг систем, де утворюються ці сполуки, які дають нам можливість вибору умов (головними із яких є тип та температури плавлення) для росту кристалів розплавними методами. В цій роботі, представлені дослідження системи $PbGa_2S_4 - Pb_2GeS_4$, у якій утворюється сполука $Pb_4Ga_4GeS_{12}$.

Для побудови діаграми стану системи було синтезовано 17 сплавів. Для компонування шихти використовувалися прості речовини: свинець, галій, германій, сірка із вмістом не менше 99,99% основного компонента. Синтез проводився у вакуумованих та запаяних кварцових ампулах шляхом їх нагрівання в печах шахтного типу. Спочатку нагрівання здійснювалося до 720 К із швидкістю 40 К/год. При цій температурі проводилося витримування тривалістю 24 години, після якого подальший нагрів проводили зі швидкістю 30 К/год до 1220 К. При цій температурі витримка тривала 4 год і, далі ампули охолоджували до 670 К (20 К/год) і витримували протягом 200 год для досягнення рівноважного стану. Отримані сплави досліджували рентгенофазовим (РФА), диференційно-термічним (ДТА) та мікроструктурним

методами (МСА) аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4–13 (CuK_α –випромінювання, інтервал запису $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки 0.05° , експозиція 5с). Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари. Метод МСА виконаний на мікротвердомірі Leica VMHT AUTO.

Ідентифікація сполук PbGa_2S_4 , Pb_2GeS_4 і $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ була проведена методом РСА з використанням пакету програм Powder Cell. На основі отриманих теоретичних дифрактограм були проіндексовані експериментальні дифрактограми.

Сполуку PbGa_2S_4 було проіндексовано у ромбічній сингонії (просторова група (ПГ) $Fddd$, $a=2,07011$, $b=2,04295$, $c=1,21678$ нм. Сполуку Pb_2GeS_4 було проіндексовано у моноклінній просторовій групі $P2_1/c$, $a=0,79817$, $b=0,89307$, $c=1,08826$ нм, $\beta=114,1307^\circ$. Тетрарну фазу $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, в свою чергу, було проіндексовано у тетрагональній структурі (ПГ $P4_21c$) з параметрами елементарної комірки $a=1,27023$, $c=0,61454$ нм, $Z=2$, що добре узгоджується із даними роботи [2].

Побудована діаграма фазових рівноваг системи PbGa_2S_4 – Pb_2GeS_4 представлена на рис. 1. Як видно, в системі утворюється лише одна проміжна фаза $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$, що плавиться конгруентно при 947 К. Між нею та α - й β -твердими розчинами на основі PbGa_2S_4 та Pb_2GeS_4 відповідно відбувається евтектична взаємодія $\text{Le}_1 \leftrightarrow \alpha + \text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ та $\text{Le}_2 \leftrightarrow \beta + \text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ при 918 К та 870 К відповідно.

Ліквідус системи представлений трьома ділянками первинної кристалізації: тетрарної сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ (поле 3) та α - й β -твердих розчинів на основі PbGa_2S_4 та Pb_2GeS_4 (поле 2 і 4 відповідно). Солідус представлений евтектичними горизонталями при 898 та 858 К та граничними α - й β -твердими розчинами вище вказаних значень нон варіантних процесів. Сольвус системи представлений кривими, які обмежують існування α - й β -твердих розчинів.

Порівнюючи дифрактограми зразків з вмістом 100, 95 і 90 мол.% Pb_2GeS_4 можна зробити висновок, що в них наявні лише відбиття, які належать тернарній сполуці Pb_2GeS_4 . Розрахунок параметрів комірки сплавів цієї області вказує на наявність твердих розчинів на її основі протяжністю до 10 мол.%. Найбільш чиста дифрактограма сплавів середини системи відповідає вмісту 66,67% PbGa_2S_4 . Зразки по обидва боки від цього складу є двофазними. Розрахунок параметрів елементарної комірки (у структурі тетрарної фази) показує їх практично однакові значення в усіх цих сплавах), що вказує на точковий склад сполуки $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$. Розчинність на основі PbGa_2S_4 менша 5 мол.%, так як на дифрактограмі сплаву із вмістом 95 мол.% PbGa_2S_4 уже присутні відбиття те тарної фази.

Таким чином, було встановлено, що сполука $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ володіє конгруентним характером плавлення та має вузьку область гомогенності і цілком придатна для росту її кристалів методом спрямованої кристалізації.

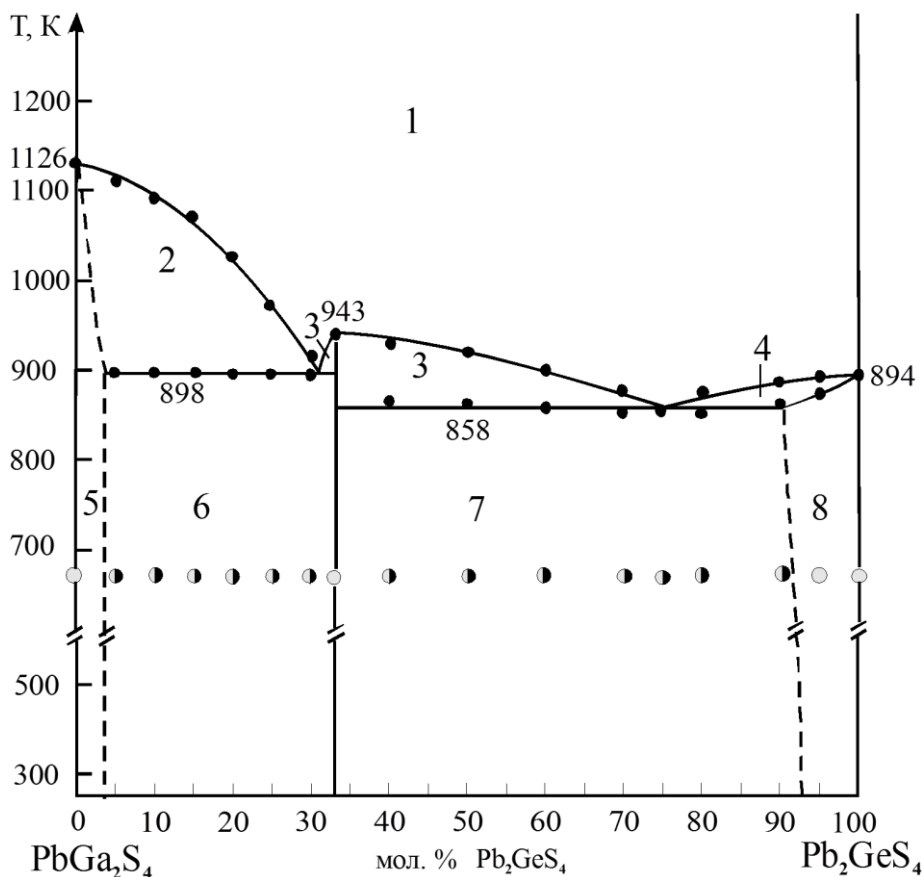


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{PbGa}_2\text{S}_4 - \text{Pb}_2\text{GeS}_4$:
1 – L; 2 – L + α ; 3 – L + $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$; 4 – L + β ; 5 – α ; 6 – α + $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$;
7 – $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$ + β ; 8 – β ;
 (α – твердий розчин на основі PbGa_2S_4 ; β – твердий розчин на основі Pb_2GeS_4)

Список використаних джерел:

1. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получения и свойства) / [Берча Д. М., Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю., Туряница И. Д.] // Львов: Высшая школа, 1983. – 184 с.
2. Syntheses, Structures, and Nonlinear Optical Properties of Quaternary Chalcogenides: $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$ (Q = S, Se) / Yu-Kun Chen, Mei Chun Chen, Liu-Jiang Zhou at al. // Inorg. Chem. – 2013. – V. 48. – P. 8334-8341.