

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ ПЛЮМБУМ(ІІ) ГАЛІЙ ГЕРМАНІЙ СУЛЬФІДОМ ТА СЕЛЕНІДОМ

Беллагра Н., Піскач Л.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна

hadj.bellagra@vnu.edu.ua

Недавно отримані тетраарні плюмбумо- та станумовмістні сульфідні і селенідні $\text{SnGa}_2\text{SiS}_6$, $\text{SnGa}_2\text{GeS}_6$, $\text{SnGa}_2\text{SiSe}_6$, $\text{SnGa}_2\text{GeSe}_6$, $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$, $\text{PbGa}_2\text{SiSe}_6$, $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$ з показниками нелінійності близькими до $\text{AgGaS}(\text{Se})_2$ та майже на порядок кращою стійкістю до потужного випромінювання. Крім того вони мають значно більш довгохвильову границю ІЧ прозорості (до 23 мкм) і більш прийнятливий двоприменезаломлення для фазового синхронізму перетворюваного випромінювання в діапазоні 1-10 мкм. Ці сполуки є перспективними нелінійно-оптичними матеріалами [1-5].

Сполуки $\text{PbGa}_2\text{GeS}(\text{Se})_6$ формуються на перерізах $\text{PbGa}_2(\text{S}, \text{Se})_4\text{-Ge}(\text{S}, \text{Se})_2$ квазіпотрійних систем $\text{PbS}(\text{Se})\text{-Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{-GeS}(\text{Se})_2$. $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$ та $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$ плавляться конгруентно при 998 і 960 К відповідно, володіють вузькими областями гомогенності. Структурні параметри обох сполук $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$ розраховані в ромбічній сингонії, просторовій групі $Fdd2$. Параметри комірки для цих сполук становлять: $a = 4,5199(2)$, $b = 0,72838(2)$, $c = 1,16019(4)$ нм (для $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$); $a = 4,7135(16)$, $b = 0,7578(3)$, $c = 1,2161(4)$ нм (для $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$).

Для одержання сплавів досліджуваної системи $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6\text{-PbGa}_2\text{GeSe}_6$ використовувалися прості речовини високої чистоти: свинець – 99.99 мас. %, галій – 99.9997 мас. %, германій – 99.9999 мас. %, сірку – 99.999 мас. %, селен – 99.999 мас. %. Свинець додатково очищався шляхом перекапування через битий кварц в статичних умовах.

Для встановлення фізико-хімічної взаємодії вивчали 11 зразків через 10 мол. %.

Синтез проводили однотемпературним методом, сплавляючи прості речовини в вакуумованих кварцових ампулах у шахтній печі. Максимальна температура синтезу становила 1250 К. Нагрівання проводили зі швидкістю 20 К/год. Після витримки при максимальній температурі протягом 2-4 год, проводили охолодження зі швидкістю 10 К/год до 670 К. З метою гомогенізації сполук та сплавів проводили відпал протягом 200 год. Процес синтезу завершувався загартовуванням на повітрі.

Рентгенофазовий аналіз отриманих сплавів перерізу $\text{PbGaGe}_2\text{S}_6\text{-PbGaGe}_2\text{Se}_6$ проводили на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням CuK_α -випромінювання. Масиви рентгенівських дифракційних відбиттів отримали в інтервалі $10 \leq 2\theta \leq 80$ з кроком 0.05° та експозицією 5 с в кожній точці. Обробку даних рентгенівської дифракції для визначення меж твердих розчинів на основі вихідних сполук виконано методом Рітвельда за допомогою пакету програм CSD [6].

Диференційно-термічний аналіз було проведено на установці, яка складалася із печі регульованого нагріву «Термодент», двокоординатного самописця ПДА-01 та підсилювача сигналу термодари, виготовленого на основі блоку «И-102» високочастотного регулятора температури ВРТ-2 з комбінованою Pt-PtRh термопарою та Al_2O_3 як еталоном. Швидкість нагріву становила 10 К/хв. Як реперні матеріали використовували: Ag, Ge, NaCl, Sb, Te, Cd та Sn.

Фазовий та хімічний склади досліджуваних зразків представлені на рис. 1.

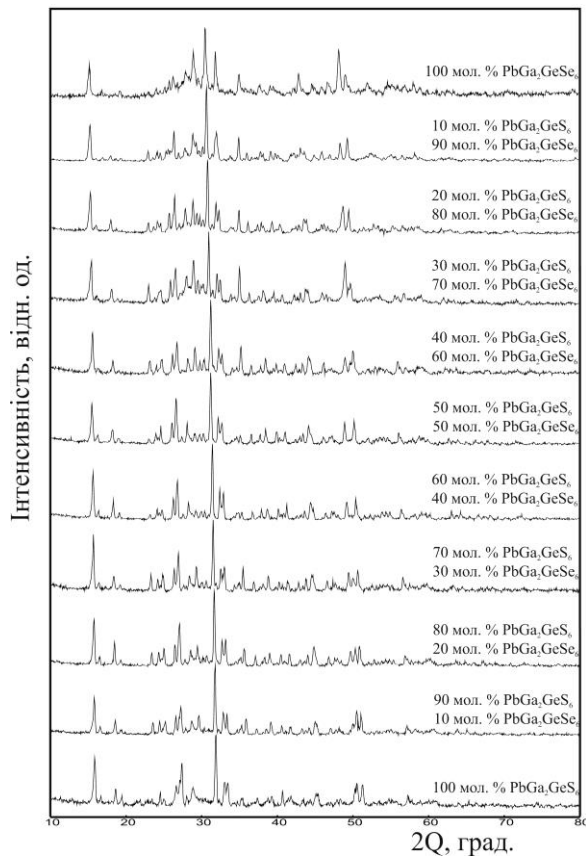


Рис. 1. Дифрактограми сплавів перерізу $\text{PbGaGe}_2\text{S}_6 - \text{PbGaGe}_2\text{Se}_6$

Порівнюючи дифрактограми зразків можна зробити висновок, що через ізоструктурність тетраєричних сполук (пр. гр. $Fdd2$) між ними може утворюватися необмежений ряд твердих розчинів.

Однак, згідно з даними ДТА між тетраєричними сполуками проходить еутектична взаємодія. Еутектична температура складає 937 К та знаходиться при складі ~ 45 мол.% $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$. На основі обох сполук є значні тверді розчини.

Обидві тетраєричні сполуки володіють поліморфними перетвореннями, які протікають при 783 К на основі $\text{PbGaGe}_2\text{S}_6$ та при 759 К на основі $\text{PbGaGe}_2\text{Se}_6$.

Література

1. Luo Z.-Z., Lin C.-S., Cui H.-H., Zhang W.-L., Chen H., He Z.-Z., Cheng W.-D. $\text{PbGa}_2\text{MSe}_6$ (M = Si, Ge): Two Exceptional Infrared Nonlinear Optical Crystals // *Chem. Mater.* (2015), 27(3), 914-922. DOI: 10.1021/cm504195x.
2. Huang Y.-Z., Zhang H., Lin C.-S., Cheng W.-D., Guo Z., Chai G.-L. $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$: An Infrared Nonlinear Optical Material Synthesized by an Intermediate-Temperature Self-Fluxing Method // *Cryst. Growth Des.* (2018), 18(2), 1162-1167. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01586.
3. Yousaf N., Khan W., Khan S.H., Yaseen M., Laref A., Murtaza G., Electronic, optical and thermoelectric properties of $\text{SnGa}_2\text{GeX}_6$ (X = S, Se) compounds // *J. Alloys Compds.* (2018), 737, 637-645. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.033
4. Lin Z., Li C., Kang L., Lin Z., Yao J., Wu Y. $\text{SnGa}_2\text{GeS}_6$: synthesis, structure, linear and nonlinear optical properties // *Dalton Trans.* (2015), 44, 7404-7410. DOI: 10.1039/C5DT00186B.
5. Fedorchuk A. O., Parasyuk O. V., Cherniushok O., Andriyevsky B., Myronchuk G. L., Khyzhun O. Y., Lakshminarayana G., Jedryka J., Kityk I. V., ElNaggar A. M., Albassam A. A., Piasecki M. $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$ crystal as a novel nonlinear optical material: Band structure aspects // *J. Alloys Compds.* (2018), 740, 294-304. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.12.353.
6. Akselrud L., Grin Yu. M. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* (2014), 47, 803-805. DOI: [10.1107/S1600576714001058](https://doi.org/10.1107/S1600576714001058).