

## ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{PbS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ ПРИ 670 К

*Беллагра Х., Піскач Л.*

Волинський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна  
[piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua](mailto:piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua)

Пошук нелінійно-оптичних матеріалів в середньому інфрачервоному спектральному діапазоні є дуже важливою тематикою сучасної інфрачервоної оптоелектроніки та квантової електроніки. Особливий інтерес тут представляють Pb-вмісні халькогеніди. Виявлені недавно сполуки типу 4-4-1-12 ( $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_{12}$ ) [1] та 1-2-1-6:  $\text{PbGa}_2\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_6$  [2-5] є базою для створення нових нелінійно-оптичних матеріалів.

Робота присвячена вивченню фізико-хімічної взаємодії при 670 К в квазіпотрійній системі  $\text{PbS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  між виявленими в літературі проміжними тетраарними сполуками  $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$  та  $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$  з вихідними та тернарними, що відомі на обмежуючих  $\text{PbS-Ga}_2\text{S}_3$  та  $\text{PbS-GeS}_2$ .

Шляхом сплавлення стехіометричних кількостей високочистих простих речовин свинцю 99,999 мас. %, галію 99,9997 % (SmiLab Ltd), германію 99,9994 мас. % та сірки 99,999 мас. % (Alfa Aesar) (свинець був додатково очищений шляхом капання через подрібнений кварц у статичних умовах) у вакуумованих до залишкового тиску  $10^{-2}$  Па ампулах синтезовано зразки в повному концентраційному інтервалі по дев'яти перерізах:  $\text{PbS-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{-GeS}_2$ ,  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{-PbGeS}_3$ ,  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-PbGa}_2\text{GeS}_6$ ,  $\text{PbGa}_4\text{S}_7\text{-PbGa}_2\text{GeS}_6$ ,  $\text{PbGa}_2\text{S}_5\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$ ,  $\text{PbGa}_2\text{S}_5\text{-Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ ,  $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$  та деякі склади в середині квазіпотрійної системи для проведення тріангуляції. Сплави спочатку нагрівали до температури 670 К, при якій витримували протягом 5 діб (для зв'язування сірки і запобігання вибуху ампул). Максимальна температура синтезу складала 1170-1370 К залежно від складу в системі; при 670 К усі сплави відпалювали протягом 240 год. Синтез завершували гартуванням на повітрі.

Для встановлення фазового складу синтезованих сплавів використовували рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН 4-13 при  $K\alpha$ -випромінюванні), мікроструктурний аналіз окремих зразків (мікротвердометр Leica VMHT Auto) та метод SEM/EDX для підтвердження хімічного складу сполуки  $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ .

Комплекс проведених досліджень дозволив побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{PbSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$  при 670 К (рис. 1).

Дифрактограми вихідних бінарних сполук індексуються в таких просторових групах (ПГ):  $Fm\bar{3}m$  ( $\text{PbSe}$ ),  $F\bar{4}3m$  ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) та  $Pc$  ( $\text{GeS}_2$ ). В обмежуючих системах  $\text{PbS-Ga}_2\text{S}_3$  та  $\text{PbS-GeS}_2$  існують такі потрійні сполуки:  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  та  $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ , що кристалізуються у ромбічній сингонії: ПГ  $Fddd$  та ПГ  $Pbca$ ,  $\text{PbGa}_4\text{S}_7$  – у моноклінній сингонії: ПГ  $Pc$ ,  $\text{PbGeS}_3$  та  $\text{Pb}_2\text{GeS}_4$  – у моноклінній сингонії: ПГ  $P2_1/c$ . В середині системи підтверджено існування сполук  $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$  і  $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$  та встановлено наявність нової тетраарної сполуки складу  $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ , яка утворюється конгруентно при 943 К на перерізі  $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6\text{-PbS}$  (в точці перетину з перерізом  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$  [6]) та є ізоструктурною із сполукою  $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$  (ПГ  $P\bar{4}2_1c$ ). При 670 К в межах

складів  $Pb_4Ga_4GeS_{12}$  і  $Pb_3Ga_2GeS_8$  по перерізу  $PbGa_2S_4$ – $Pb_2GeS_4$  та по обидва боки від нього є великий твердий розчин ( $\xi$ ). Також встановлено, що  $PbGa_2GeS_6$  утворюється конгруентно при 998 К [7] та кристалізується в у ромбічній сингонії (ПГ  $Fdd2$ ). Періоди елементарних комірок усіх сполук добре узгоджуються з літературними даними.

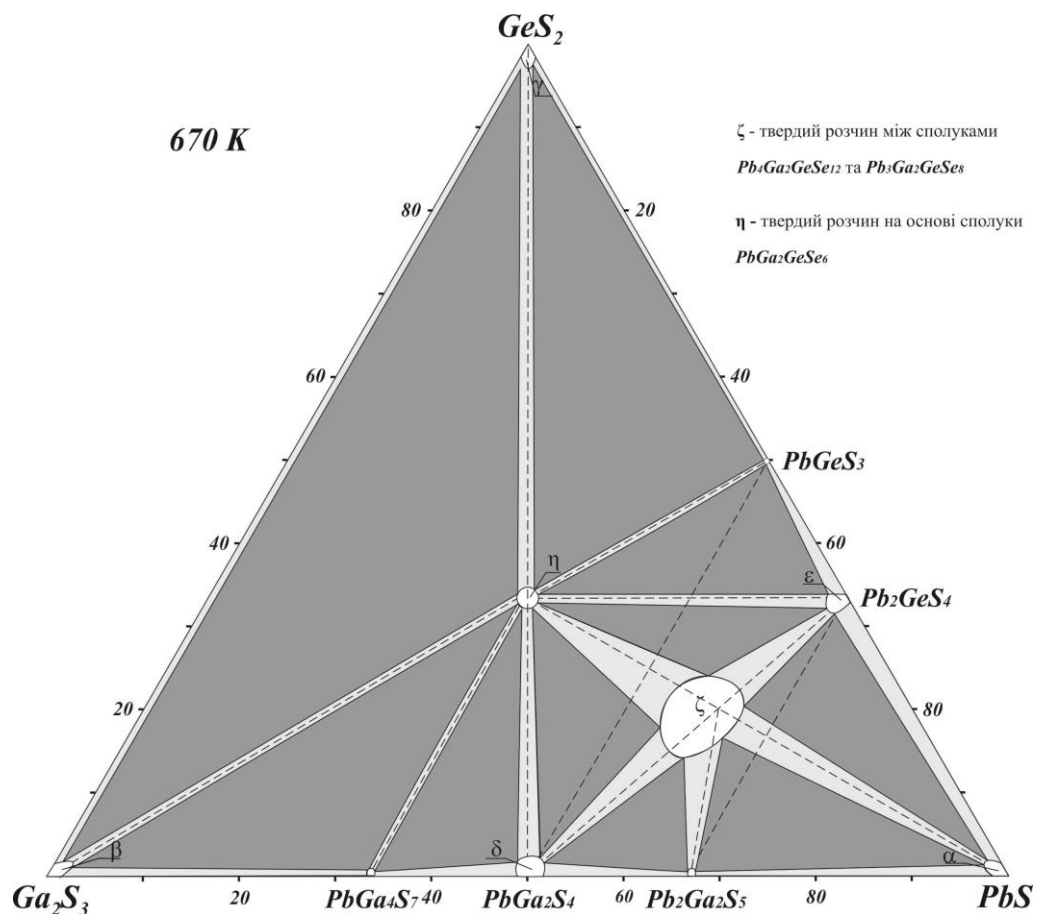


Рис. 1. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $PbS$ – $Ga_2S_3$ – $GeS_2$  при 670 К

Усі фази в системі при 670 К знаходяться у твердому стані: десять однофазних, дев'ятнадцять двофазних і десять трифазних полів. Однофазні області належать компонентам системи, тернарним та тернарним сполукам чи твердим розчинам на їх основі. Розчинність на основі вихідних компонентів складає ~2-3 мол. % відповідного компонента; при даних умовах синтезу сплави 95 та 90 мол. %  $Ga_2S_3$  по перерізу  $Ga_2S_3$ – $PbGa_2GeS_6$  є склокристалами. Найбільший твердий розчин серед тернарних сполук за температури 670 К встановлено по перерізах  $PbGa_2S_4$ – $GeS_2$  ( $Pb_2GeS_4$ ) на основі  $PbGa_2S_4$  (не перевищує 5 мол. %). Трифазні області розділені між собою двофазними  $\alpha(PbS) + \xi(Pb_4Ga_4GeS_{12}/Pb_3Ga_2GeS_8)$ ,  $\xi(Pb_4Ga_4GeS_{12}/Pb_3Ga_2GeS_8) + \eta(PbGa_2GeS_6)$ ,  $Pb_2Ga_2S_5 + \xi(Pb_4Ga_4GeS_{12}/Pb_3Ga_2GeS_8)$ ,  $PbGa_2S_4 + \xi(Pb_4Ga_4GeS_{12}/Pb_3Ga_2GeS_8)$ ,  $\xi(Pb_4Ga_4GeS_{12}/Pb_3Ga_2GeS_8) + \epsilon(Pb_2GeS_4)$ ,  $\delta(PbGa_2S_4) + \eta(PbGa_2GeS_6)$ ,  $\eta(PbGa_2GeS_6) + \gamma(GeS_2)$ ,  $\eta(PbGa_2GeS_6) + PbGeS_3$ ,  $\eta(PbGa_2GeS_6) + \epsilon(Pb_2GeS_4)$ ,  $PbGa_4S_7 + \eta(PbGa_2GeS_6)$ ,  $\beta(Ga_2S_3) +$

$\eta(\text{PbGa}_2\text{GeS}_6)$ , які містяться на відповідних перерізах. Інші вісім двофазних областей розташовано на обмежуючих сторонах.

Література:

[1] Chen Y.K., Chen M.C., Zhou L.J., Chen L, Wu L.M. Syntheses, structures, and nonlinear optical properties of quaternary chalcogenides:  $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeQ}_{12}$  (Q = S, Se) // *Inorg. Chem.*, 2013, **52**(15), 8334-41.

[2] Luo Z.-Z., Lin C.-S., Cui H.-H., Zhang W.-L., Zhang H., Chen H., He, Cheng Z.-Z., W.-D.  $\text{PbGa}_2\text{MSe}_6$  (M = Si, Ge): Two Exceptional Infrared Nonlinear Optical Crystals // *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 914-922.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Bellagra Hadj, Nyhmatullina Oksana, Kogut Yuri, Myronchuk Halyna, Piskach Lyudmyla. Photoconductivity of the Single Crystals  $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeS}_{12}$  and  $\text{Pb}_4\text{Ga}_4\text{GeSe}_{12}$  / MPDI: Proceedings, 2020, 62(3), (6 p.).

[7] Парасюк Олег, Чернюшок Олександр, Вронська Оксана, Когут Юрій, Федорчук Анатолій, Піскач Людмила. Фазові рівноваги у системах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{-GeS}_2$  та  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{-GeSe}_2$  // IX International Scientific conference "Relaxed, nonlinear, acoustic optical processes and materials" (RNAOPM'2018), Proc. – Lutsk-Lakes "Svityaz", June 01-05, 2018, P.81-82.