

УДК 546:548.232.6

<sup>1</sup>Смітюх О.В., асп.; <sup>1</sup>Марчук О.В., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.;  
<sup>2</sup>Федорчук А.О., д.х.н., проф.

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК

### $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$ та $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$

<sup>1</sup>Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна

<sup>2</sup>Кафедра неорганічної та органічної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій, вул. Пекарська, 50, 79010 м. Львів, Україна  
 e-mail: Oleg\_M\_1974@i.ua

Пошук перспективних матеріалів з якісно новими характеристиками на сьогодні є важливим напрямом новітніх напівпровідникових технологій. Завданням останніх є отримання матеріалів із наперед заданими властивостями, що забезпечують потреби споживачів напівпровідникових матеріалів. До таких матеріалів відносяться халькогенідні сполуки та сплави на їх основі, до складу яких входять рідкісноземельні метали [1, 2] та ін.

Представлена робота є одним із етапів систематичного дослідження квазіпотрійних систем  $D^{IV}S_2 - R_2S_3 - R'_2S_3$  ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn; R, R' - RЗМ$  [3, 4] та ін.).

Наважкі зразків для дослідження були підготовлені з високочистих компонентів у кварцевих ампулах. Синтез сплавів проводили у вакуумованих контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно режиму: нагрів до температури 1150°C із швидкістю 12°C/год; витримка за

температури 1150°C протягом 4 годин; охолодження до температури 500°C із швидкістю 12°C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500°C протягом 500 годин; гартування у холодну воду.

Рентгенівські порошкограми отримували на дифрактометрі DRON 4-13 (CuK $\alpha$  - випромінення,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0.02^\circ$ , експозиція у кожній точці 20 с). Обробку отриманих порошкограм здійснювали за допомогою пакету програм CSD [5].

Кристалічна структура сполук  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  та  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$  вивчалася рентгенівським методом порошку. Дифрактограми відповідних складів були проіндексовані в гексагональній сингонії (просторова група  $P6_3$ ). Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри тетраарних сполук наведені в табл. 1.

**Таблиця 1.** Кристалографічні параметри тетраарних сполук  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  та  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$

Параметри	$Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$	$Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$
Число формульних одиниць (Z)	2	2
Просторова група	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
a, (нм)	1,04825(3)	1,05951(4)
c, (нм)	0,59683(2)	0,59982(3)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	0,56795(4)	0,58313(7)
Кількість атомів в комірці	23,5	23,3
Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> )	5,4957(4)	5,992
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	836,43	1146,57
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	Повнопрофільний

Програма для обрахунку	CSD	CSD
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	19	30
2 $\Theta$ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,02; 0,497	100,02; 0,497
$R_I$	0,0673	0,0667
$R_P$	0,1394	0,1733
Фактор шкали	0,27647(1)	0,09145(0)
Вісь текстури і параметр	[111] 0,81(7)	[111] 1,2(2)

На рис. 1 та рис. 2 представлені експериментальні і теоретичні дифрактограми сполук  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  і  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$  та різниці між ними. У

табл. 2 подані уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурах сполук  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  та  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$ .

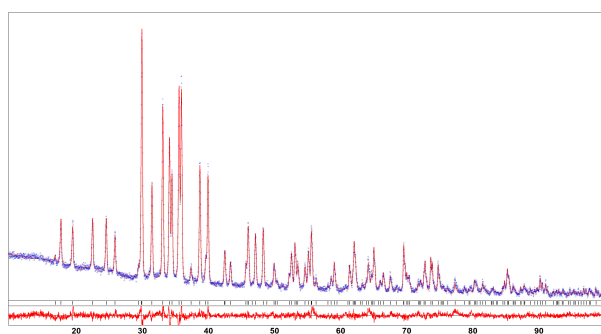


Рис. 1. Експериментальна та теоретична дифрактограми і їх різниця сполуки  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$ .

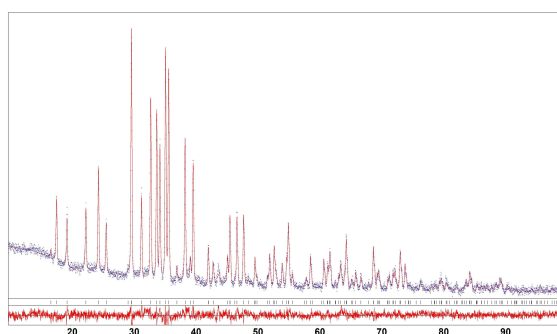


Рис. 2. Експериментальна та теоретична дифрактограми і їх різниця сполуки  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$ .

Таблиця 2. Параметри атомів сполук  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  та  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$

$Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$					
Атоми	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2$ (нм <sup>2</sup> )
R*	6(c)	0,1297(1)	0,3591(1)	0,0336(4)	0,58(2)
Si1	2(b)	1/3	2/3	0,614(2)	0,3(4)
Si2	2(a)	0	0	-0,204(3)	0,7(2)
Se1	6(c)	0,2583(2)	0,1649(2)	0,0183(5)	1,17(4)
Se2	6(c)	0,5210(2)	0,1072(2)	0,2686(4)	0,56(4)
Se3	2(b)	1/3	2/3	0,2505(6)	0,72(7)
R* – 0.54(2) Y + 0.46(2) Pr; Si1 – 0.750 Si					
$Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$					
Атоми	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2$ (нм <sup>2</sup> )
R**	6(c)	0,1281(2)	0,3580(2)	0,0414(6)	1,08(3)
Si1	2(b)	1/3	2/3	0,633(2)	1,8(4)
M2	2(b)	0	0	-0,245(3)	0,5(2)
Se1	6(c)	1/3	2/3	0,2618(10)	0,41(10)
Se2	6(c)	0,2583(3)	0,1641(3)	0,0256(8)	1,68(7)
Se3	2(b)	0,5196(3)	0,1051(3)	0,2749(6)	0,88(6)
R** – 0.55(3) La + 0.45(3) Dy; Si1 – 0.83(3) Si; M2 – 0.83(6) Si(II) + 0.17(6) Dy					

Для розшифрування структури тетрарної сполуки  $Y^{3+}_{1.5}Pr^{3+}_{1.5}Si^{4+}_{0.75}Si^{2+}_{0.75}Se^{2-}_7$  ПСТ *bc* заселяли статистичною сумішшю атомів Y і Pr. Координаційне оточення катіонів наступне:  $R^*$  (Y, La) – центрований в тригональній призмі з двома додатковими атомами  $[R^*4Se_13Se_2Se_3]$  (рис. 3); Si (II) – координований в октаедрі  $[Si(II)6Se_1]$ , а атом Si(IV) має тетраедричне оточення із атомів Селену двох сортів:  $[Si(IV)3Se_2Se_3]$ . Довжини зв'язків  $R^* - Se$  є адитивними величинами, оскільки атоми Y і Pr перебувають у статистичному розподілі.

В структурі тетрарної сполуки  $Dy^{3+}_{1.5}La^{3+}_{1.5}Si^{4+}_{0.83}Si^{2+}_{0.83}Se^{2-}_7$  ПСТ *bc* також заселена сумішшю атомів Dy і La (0.45 : 0.55). Переважання зайнятості позиції атомом Лантану пояснюється тим, що його

радіус є більшим за радіус атома Празеодиму. Цей фактор призводить до того, що в позиції Si2 скоординується суміш Si(II) і Dy (0.83 : 0.17). Координаційне оточення атомів наступне:  $R^{**}$  (Dy, La) центрований в тригональній призмі з двома додатковими атомами  $[R^{**}4Se_23Se_3Se_1]$  (рис. 4);  $M_2$ (Si, Dy) скоординовані в октаедрі  $[M_26Se_2]$ , а атом Si(IV) має тетраедричне оточення із двох сортів атомів Селену:  $[Si(IV)3Se_2Se_1]$ .

Вивчення кристалічної структури тетрарних сполук  $Y^{3+}_{1.5}Pr^{3+}_{1.5}Si^{4+}_{0.75}Si^{2+}_{0.75}Se^{2-}_7$  та  $Dy^{3+}_{1.5}La^{3+}_{1.5}Si^{4+}_{0.83}Si^{2+}_{0.83}Se^{2-}_7$  є перспективним оскільки в цих сполуках силіцій перебуває у двох валентних станах Si (II) та Si (IV). На перспективу планується дослідження електричних та магнітних властивостей цих нових тетрарних сполук.

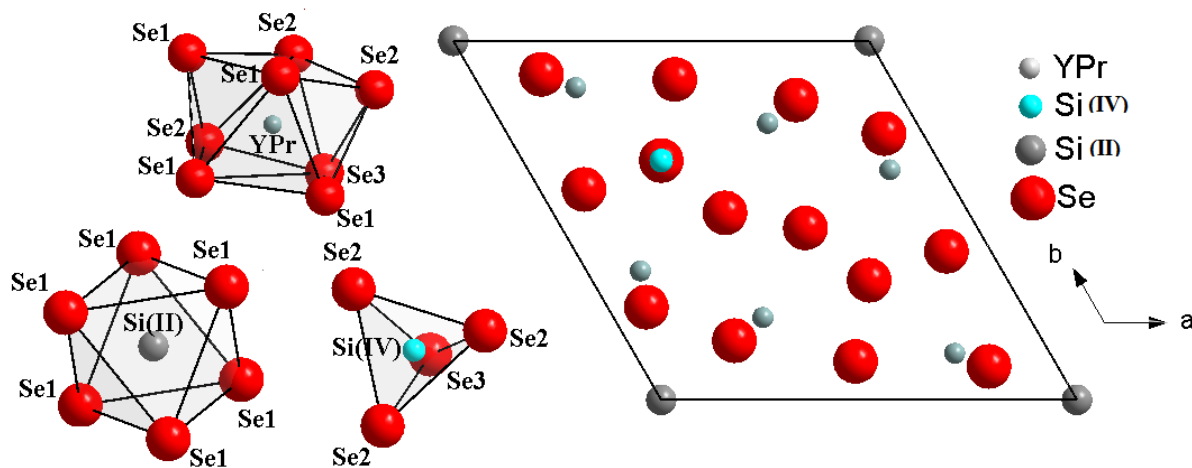


Рис. 3. Елементарна комірка сполуки  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  та координаційні многогранники атомів Si(IV), Si(II) та R(Y, Pr).

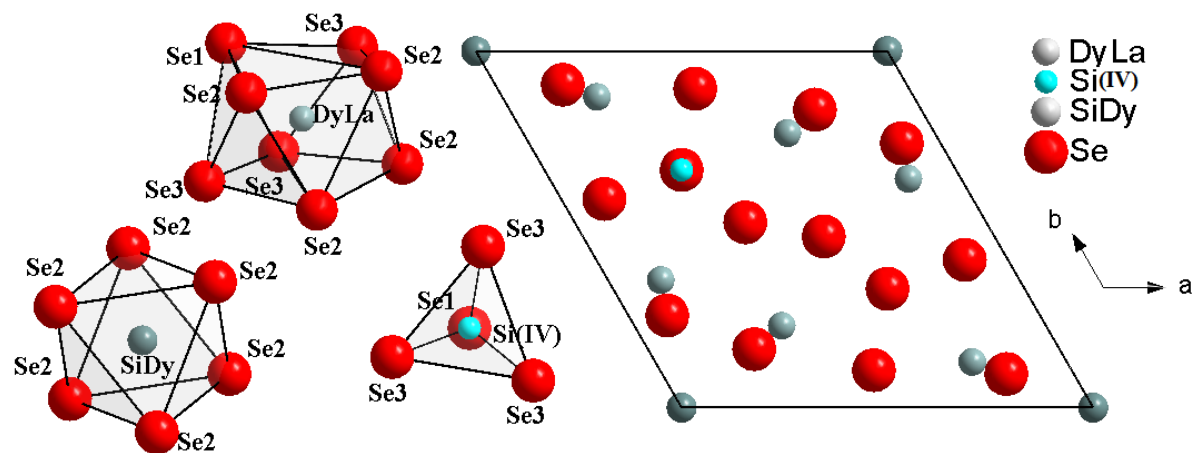


Рис. 4. Елементарна комірка сполуки  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$  та координаційні многогранники для атомів Si(IV), Si(II)Dy та R(Dy, La).

### Висновки

Вперше синтезовано нові тетрарні сполуки складу  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  і  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$  та методами РСА вивчено їх кристалічну структуру. Встановлено, що вони кристалізуються в гексагональній сингонії.

### Список використаних джерел

1. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of  $R_3Co_{0.5}GeS_7$  (R = rare earth). (Collected Abstracts of the 55<sup>st</sup> Polish Crystallographic Meeting. Wroclaw (Poland), 27-29 June, 2013, A. 47.
2. Pashynska Yu.O., Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L. D. Crystal structure of  $Sm_3Fe_{0.5}SnS_7$ .

Матеріали VII Міжнар. наук. конф. «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали». Луцьк: *Вежа-Друк*, 2014. С. 39–41.

3. Смітюх О.В., Харкевич Л.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки  $Y^{3+}_{1.5}La^{3+}_{1.5}Si^{4+}_{0.75}Si^{2+}Se^{2-}_7$ . XII Всеукр. конф. мол. вч. та студ. з акт. питань хімії. Збірка праць., м. Харків: *Ексклюзив*, 2016. С. 58.
4. Смітюх О.В., Савчук Р.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки  $Y^{3+}_{1.5}Pr^{3+}_{1.5}Si^{4+}_{0.75}Si^{2+}Se^{2-}_7$ . Збірник тез доповідей XVIII Наук. молод. конф. «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (17–20 травня 2016 року, м. Одеса). Київ: *ТОВ НВП «Інтерсервіс»*, 2016. С. 132.
5. Aksehrud L., Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805.

Стаття надійшла до редакції: 16.11.2016.

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOUNDS $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$ AND $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$

**Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Fedorchuk A.O.**

The existence of new quaternary compounds  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}SiSe_7$  (space group  $P6_3$ , Pearson code  $hP23$ ,  $a = 10.4825(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9683(2) \text{ \AA}$ ,  $R_f = 0.0673$ ) and  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$  (space group  $P6_3$ , Pearson code  $hP23$ ,  $a = 10.5951(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9982(3) \text{ \AA}$ ,  $R_f = 0.0667$ ). The method of powder studied their crystal structure. Atoms YPr and DyLa located in trigonal prisms with two additional atoms,  $Si^{II}Dy$  and  $Si^{II}$  localized in the octahedron, and the atoms  $Si^{IV}$  are localized in tetrahedrons.