

УДК 544.22

Марчук О.В., к.х.н., доц.

**СТРУКТУРНИЙ ТИП  $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$** 

*Кафедра неорганічної та фізичної хімії,  
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна  
e-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua*

**Вступ**

Останніми роками розвиток матеріалознавчої науки ґрунтується на ускладненні досліджуваних халькогенідних систем шляхом збільшення кількості компонентів, включаючи рідкісноземельні метали. Разом з тим вивчення кристалічної структури РЗМ-вмісних тетраарних сполук є невід'ємною частиною широкого спектру досліджень властивостей напівпровідникових матеріалів [1]. Представлена робота є одним із етапів систематичного вивчення квазіпотрійних систем  $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$  ( $R -$  РЗМ;  $D^{IV} -$  Si, Ge, Sn;  $X -$  S, Se) та кристалічної структури сполук, що в них утворюються [2], [3] і ін.

У роботі подано детальний опис кристалічної структури тетраарної сполуки  $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ , яка утворюється у системі  $Y_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$  при співвідношенні вихідних компонентів системи 1 : 2,5 : 2,5.

**Експериментальна частина**

Сплави стехіометричного складу  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  ( $R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$  і  $Ho$ ) готували сплавлянням компонентів високого ступеня чистоти у вакуумованих до залишкового ( $10^{-2}$  Па) тиску кварцових контейнерах. Загальна маса шихти для кожного сплаву становила 1 г. Сплавляння здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно технологічного режиму: нагрів до темпе-

ратури  $1150^\circ C$  із швидкістю  $12^\circ C/год$ ; витримка за температури  $1150^\circ C$  (4 години); охолодження до температури  $500^\circ C$  із швидкістю  $12^\circ C/год$ ; гомогенізуючий відпал за температури  $500^\circ C$  (500 годин); гартування у холодну воду без розбивання контейнерів.

Порошкограми сплавів отримані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK $\alpha$  - випромінювання,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція у кожній точці 20 с).

Визначення кристалічної структури проводили за допомогою програми DBWS-9411 [4].

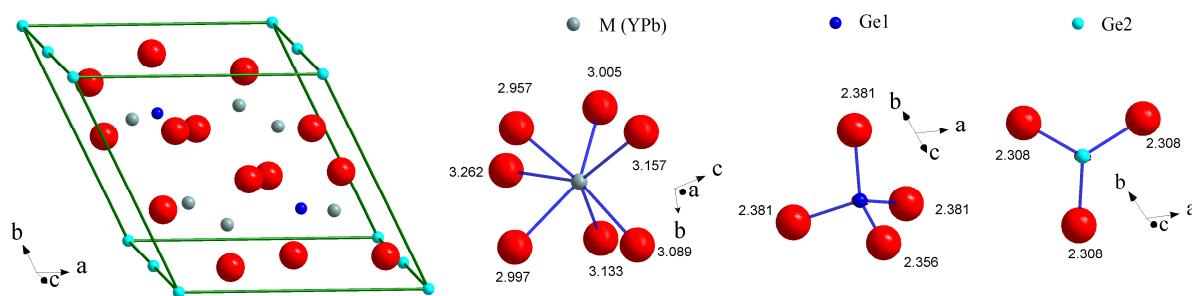
**Результати та їх обговорення**

Кристалічна структура сполук  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  ( $R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$  і  $Ho$ ) вивчалась рентгенівським методом порошку. Відповідні дифрактограми були проіндексовані у гексагональній сингонії (ПГ  $R\bar{6}_3$ , символ Пірсона  $hP23,34$ ). У табл. 1 представлено кристалографічні характеристики серії ізоструктурних сполук [5].

Елементарну комірку та координаційне оточення атомів  $M(Y, Pb)$  та Ge у структурі сполуки  $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  зображено на рисунку 1. Кристалічна структура сполуки  $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  сформована тригональними призмами (із одним додатковим атомом,  $KЧ = 7$ )  $[M(0,44 Y + 0,56 Pb)Se_7]$ , тетраедрами  $[Ge1Se_4]$  і трикутниками  $[Ge2Se_3]$ .

**Таблиця 1.** Кристалографічні характеристики сполук  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  ( $R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$  і  $Ho$ )

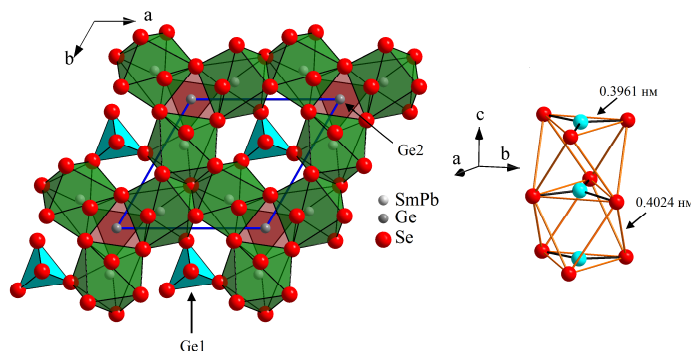
Сполука	Структурний тип	Параметри комірки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	$Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0394(1)	–	0,66361(5)
$La_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0590(5)	–	0,6612(4)
$Ce_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0542(6)	–	0,6604(4)
$Pr_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0520(6)	–	0,6623(4)
$Nd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0499(5)	–	0,6640(4)
$Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0442(5)	–	0,6627(4)
$Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0428(2)	–	0,6638(2)
$Tb_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0406(1)	–	0,66384(9)
$Dy_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0389(4)	–	0,6647(3)
$Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	– // –	1,0381(1)	–	0,6646(1)



**Рис. 1.** Елементарна комірка та координаційне оточення атомів M (Y + Pb), Ge1 та Ge2 у структурі сполуки  $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ .

Особливості розташування катіонних поліедрів у структурному типі  $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  можна розглянути на прикладі сполуки  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  (ПГ  $P6_3$ ,  $a = 1,0442$ ,  $c = 0,6627$  нм). Її кристалічна структура побудована із тригональних призм (із одним додатковим атомом, КЧ = 7)

$[M(0,44 Sm + 0,56 Pb)Se_7]$ , тетраедрів –  $[Ge1Se_4]$  і трикутників –  $[Ge2Se_3]$  (рис. 2). У структурі сполуки  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  атом Ge2 лежить всередині октаедра. Оскільки він знаходиться поблизу від однієї із граней цього октаедра, то реальним координаційним многогранником для Ge2 є трикутник.



**Рис. 2.** Укладка катіонних поліедрів у структурі сполуки  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ .

Із літературного джерела [6] відомо, що у потрійній системі Sm – Ge – Se утворюється тернарна сполука  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$  (ПГ  $P6_3$ ,  $a = 1,04419$  нм і  $c = 0,60283$  нм).

Кристалічна структура сполуки  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$  аналогічно сформована із тригональних призм  $[SmSe_7]$ , тетраедрів  $[Ge1Se_4]$  і октаедрів  $[Ge2Se_6]$  (рис. 3). Обидві

структури  $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  та  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$  мають подібні структурні елементи. Атоми Ge2 в структурі сполуки  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$  розташовані майже в центрах октаєдрів, утворених атомами Se, а атоми Ge2 в структурі  $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  розташовані

поруч з однією з трикутних граней, таких октаєдрів. Структура сполуки  $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  може бути отримана зі структури  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$  шляхом часткової заміни атомів Sm, що займають ПСТ б(с), атомами Pb.

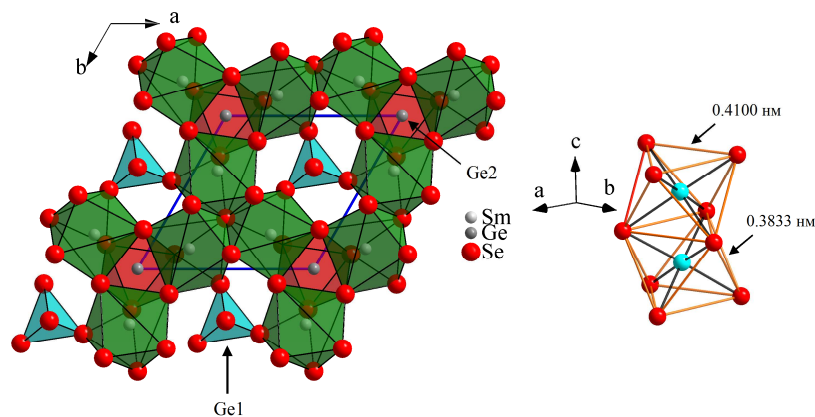


Рис. 3. Катіонні поліедри у структурі сполуки  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ .

Об'єм елементарної комірки сполуки  $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  дорівнює  $0,6257 \text{ nm}^3$  і є більшим, ніж для  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$  ( $0,5692 \text{ nm}^3$ ). Параметри решітки  $a$  для обох сполук мають приблизно однакові значення, тоді як параметр  $c$  для  $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  значно більший, ніж для  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ . Розмір елементарної комірки збільшується в напрямку осі  $z$  за рахунок заповнення позиції, яку займають атоми РЗМ, атомами Pb. Аналогічні закономірності простежуються в тернарних  $\text{R}_3\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ;  $x = 0,43\text{--}0,49$ ) і тетрарних сполуках  $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  і Ho).

Збільшення співвідношення  $c/a$  для тетрарних сполук  $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  в порівнянні з тернарними сполуками  $\text{R}_3\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_7$  пов'язане з існуванням у їх структурі великих за розміром іонів  $\text{Pb}^{2+}$ . Як результат, у структурі сполук  $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  і Ho) спостерігається видовження октаєдра  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]$  вздовж осі  $z$ .

### Висновки

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру десяти нових тетрарних сполук ( $\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) $_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ . Встановлено, що

ці сполуки кристалізуються у новому структурному типі  $\text{Y}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  (ПГ  $P6_3$ ). У роботі детально проаналізовано особливості розташування катіонних полієдрів у структурі сполук  $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  і Ho) і  $\text{R}_3\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ).

### Список використаних джерел

1. Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Elsevier Science Publishers B. 1990, 13(89), 191–281.
2. Marchuk O.V., Ruda I.P., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Investigation of the  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$  system at 770 K. Polish J. Chem. 2007, 81, 425–432.
3. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of  $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ),  $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) and  $\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$ ) compounds. J. Alloys Compd. 2012, 519, 85–91.
4. Young R.A., Sakathivel A., Moss T.S., Paiva-Santos C.O. "DBWS-9411, an upgrade of the DBWS\*. \*programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers". J. Appl. Crystallogr., 1995, 28, 366–367.
5. Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполук  $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  і Ho). Вісник ВДУ, серія "Хімічні науки". 2007, 13, 7–12.
6. Daszkiewicz M., Strok O.M., Gulay L.D.,

Kaczorowski D. Crystal structure of  $R_3Ge_{1+x}Se_7$  ( $R = La, Ce, Pr, Sm, Gd$  and  $Tb$ ,  $x = 0,43 - 0,49$ ) and magnetic properties of  $Ce_3Ge_{1,47}Se_7$ . *J. Alloys Compd.* 2010, 508, 258–261.

Стаття надійшла до редакції: 23.04.2018.

## STRUCTURE TYPE $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Marchuk O.V.

Structure type  $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  is realized for  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ . The crystal structure of the  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  compound is built by  $[M(Sm + Pb)Se_7]$  monocapped trigonal prisms,  $[Ge_1Se_4]$  tetrahedra, and  $[Ge_2Se_3]$  triangles which are connected by corners and faces. Similar structural motifs are observed in the crystal structure of  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$ . The differences are only for the occupations of octahedra located along the  $c$  axes. The structure of  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  can be obtained from the  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$  structure by random substitution of  $Sm$  atoms which occupy a single independent crystallographic position by  $Pb$  atoms. The substitution of  $Sm^{3+}$  in  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$  by  $Pb^{2+}$  with formation of  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  is supported by increasing of the  $Ge$  content in octahedra (position  $Ge_2$ ) to satisfy charge balance requirement.

The unit cell volume of the  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  compound equals  $0,6257 \text{ nm}^3$  and is larger than that for  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$ ,  $0,5692 \text{ nm}^3$ . The lattice parameter  $a$  for both compounds has approximately the same values, whereas the parameter  $c$  for  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  is significantly larger than the same for  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$ . Similar situation exist for both series of ternary chalcogenides  $R_3Ge_{1+x}Se_7$  ( $R$  – Lanthanide;  $x = 0,43 \div 0,49$ ) and quaternary compounds  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ . The differences of the lattice parameter  $a$  between ternary  $R_3Ge_{1+x}Se_7$  and quaternary  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  compounds is not significant in comparison with differences of lattice parameter  $c$ . The values of parameters  $c$  for quaternary  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  compounds are significantly larger than those for the ternary  $R_3Ge_{1+x}Se_7$  compounds.

Such increasing of the  $c/a$  ratio for quaternary  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  compounds when compared with ternary  $R_3Ge_{1+x}Se_7$  compounds is related to the existence of large  $Pb^{2+}$  ions in the quaternary chalcogenides. As a result, elongation of the  $[Ge_2Se_6]$  octahedron along the  $c$  axis in the structure of  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  compounds is observed.

Besides, an increase of the  $Se - Se$  distances in the  $c$  direction and a decrease of the  $Se - Se$  distances in the  $ab$  plane are observed for  $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  when compared to  $Sm_3Ge_{1,48}Se_7$ .

**Keywords:** crystal structure; X-ray powder method; rare-earth chalcogenides.