

УДК 546.548.232.6

¹Мельничук Х.О., асп.; ¹Марчук О.В., к.х.н., доц.; ²Гулай Л.Д., д.х.н., проф.**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_7$** ¹Кафедра неорганічної та фізичної хімії; ²Кафедра екології та охорони навколишнього середовища; Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025, м. Луцьк, Україна
e-mail: Oleg_M_1974@i.ua

Невпинний прогрес науки вимагає постійного пошуку і впровадження у промисловість нових багатофункціональних матеріалів. Одним із напрямів розвитку сучасного матеріалознавства є ускладнення досліджуваних систем і проміжних фаз, що в них утворюються. Вивчення кристалічної структури РЗМ-вмісних тетрарних сполук та їх магнітних властивостей є одним із напрямків наукових досліджень, що проводяться на хімічному факультеті СХУ імені Лесі Українки [1-3] та ін.

Зразок стехіометричного складу $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_7$ готували сплавленням елементарних компонентів напівпровідникової чистоти у кварцевому контейнері. Попередньо контейнер вакуумували до залишкового тиску 10^{-3} Па і герметизували його на киснево-газовому пальнику. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-

30. Максимальна температура синтезу – 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К.

Розрахунок кристалічної структури нової тетрарної сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_7$ здійснювали за дифрактограмою, яка була отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\Theta = 10 - 100^\circ$ (CuK α – випромінювання, крок сканування – 0.02° , експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [4].

Дифрактограма складу $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_7$ проіндексована в гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$) з періодами ґратки $a = 0,97293(1)$ нм і $c = 0,56740(1)$ нм. У табл. 1 наведені умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри цієї сполуки.

Таблиця 1. Результати дослідження кристалічної структури тетрарної сполуки

| | |
|---|-----------------|
| Просторова група | $P6_3$ (173) |
| a , (нм) | 0,97293(1) |
| c , (нм) | 0,56740(1) |
| Об'єм комірки (нм ³) | 0,46514(2) |
| Кількість атомів в комірці | 23 |
| Густина (обрахована) (г/см ³) | 5,5448(2) |
| Адсорбційний коефіцієнт (1/см) | 616,65 |
| Випромінювання і довжина хвилі (нм) | Cu 0.154185 |
| Дифрактометр | ДРОН 4-13 |
| Спосіб обрахунку | Повнопрофільний |
| Програма для обрахунку | CSD |
| Кількість атомних позицій | 6 |
| Кількість вільних параметрів | 19 |
| 2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.) | 99,76; 0,496 |
| R_I | 0,0767 |
| R_p | 0,1599 |
| Фактор шкали | 0,4857(1) |
| Вісь текстури і параметр | [101] 2,50(2) |

Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на приналежність структури сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$ до структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{SiS}_7$ (ПГ $R\bar{3}$, символ Пірсона $hP24$, [5]). Для уточнення структури був вибраний варіант, в якому положення атомів La сполуки $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{SiS}_7$ зайняте атомами Ho, положення атомів Mn зайняте атомами Ni; інші положення атомів є

еквівалентними. Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 2) у цій моделі привело до задовільних значень фактора розбіжності, що вказує на правильність нашого вибору. Експериментальна, теоретична та різницєва між ними дифрактограма сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$, при цих параметрах атомів, наведена на рис. 1.

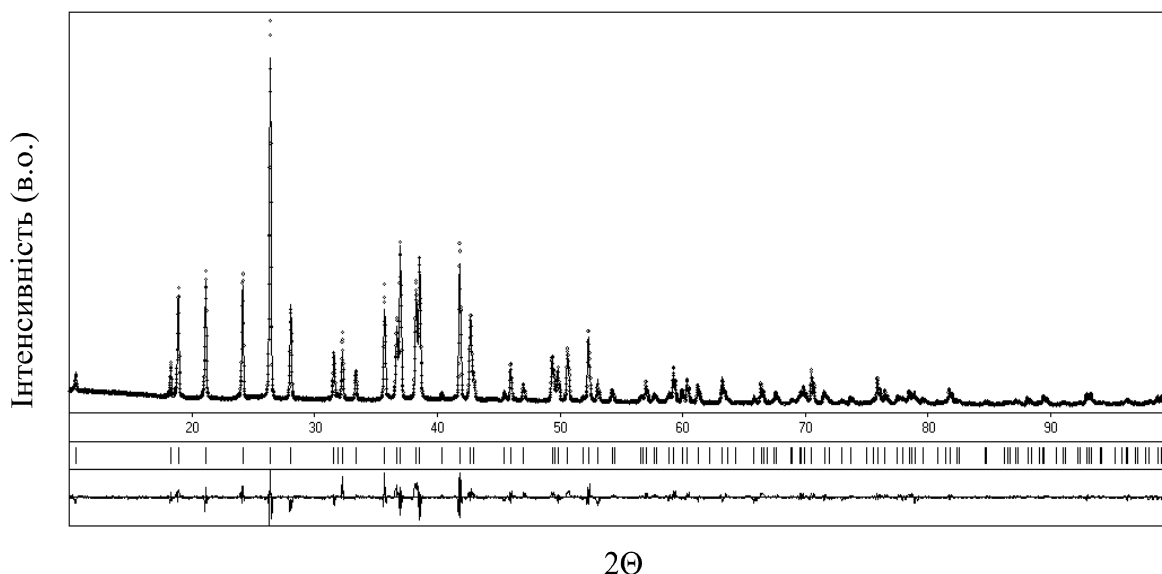


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$ та їх різницєва.

Таблиця 2. Параметри атомів для сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$

| Атоми | ПСТ | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²) |
|-------|------|------------|------------|------------|---|
| Ho1 | $6c$ | 0,64154(9) | 0,86681(9) | 0,0715(6) | 1,10(1) |
| Si1 | $2a$ | 1/3 | 2/3 | 0,4533(12) | 0,99(2) |
| Ni1 | $2b$ | 1 | 1 | 0,2900* | 1,09(2) |
| S1 | $2b$ | 0,4762(5) | 0,5849(4) | 0,3333(8) | 0,46(2) |
| S2 | $6c$ | 0,9038(4) | 0,1583(3) | 0,0942(10) | 0,81(2) |
| S3 | $6c$ | 1/3 | 2/3 | 0,8392(13) | 0,92(2) |

* – зафіксовано; Ni1 – 0,500 Ni

У структурі сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$ (рис. 2) атоми Ho розміщені у тригональних призмах з двома додатковими атомами $[\text{Ho}_3\text{S}_14\text{S}_21\text{S}_3]$, атоми Ni – у центрах октаєдрів $[\text{Ni}_6\text{S}_2]$, а атоми Si – у тетраєдрах

$[\text{Si}_3\text{S}_11\text{S}_3]$. У табл. 3 представлено міжатомні відстані (d , нм) та координаційні числа атомів Ho, Ni та Si у структурі сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$.

Таблиця 3. Міжатомні відстані (δ , нм) та КЧ атомів Ho, Ni та Si

| Атоми | | δ , нм | КЧ |
|-------|-------|---------------|----|
| Ho | - 1S1 | 0,2764(5) | 8 |
| | - 1S1 | 0,2812(4) | |
| | - 1S1 | 0,2994(5) | |
| | - 1S2 | 0,2850(7) | |
| | - 1S2 | 0,2708(3) | |
| | - 1S2 | 0,2739(4) | |
| | - 1S2 | 0,3096(7) | |
| | - 1S3 | 0,2946(4) | |
| Ni | - 3S2 | 0,2434 | 6 |
| | - 3S2 | 0,2770 | |
| Si | - 3S1 | 0,2034(5) | 4 |
| | - 1S3 | 0,2190(10) | |

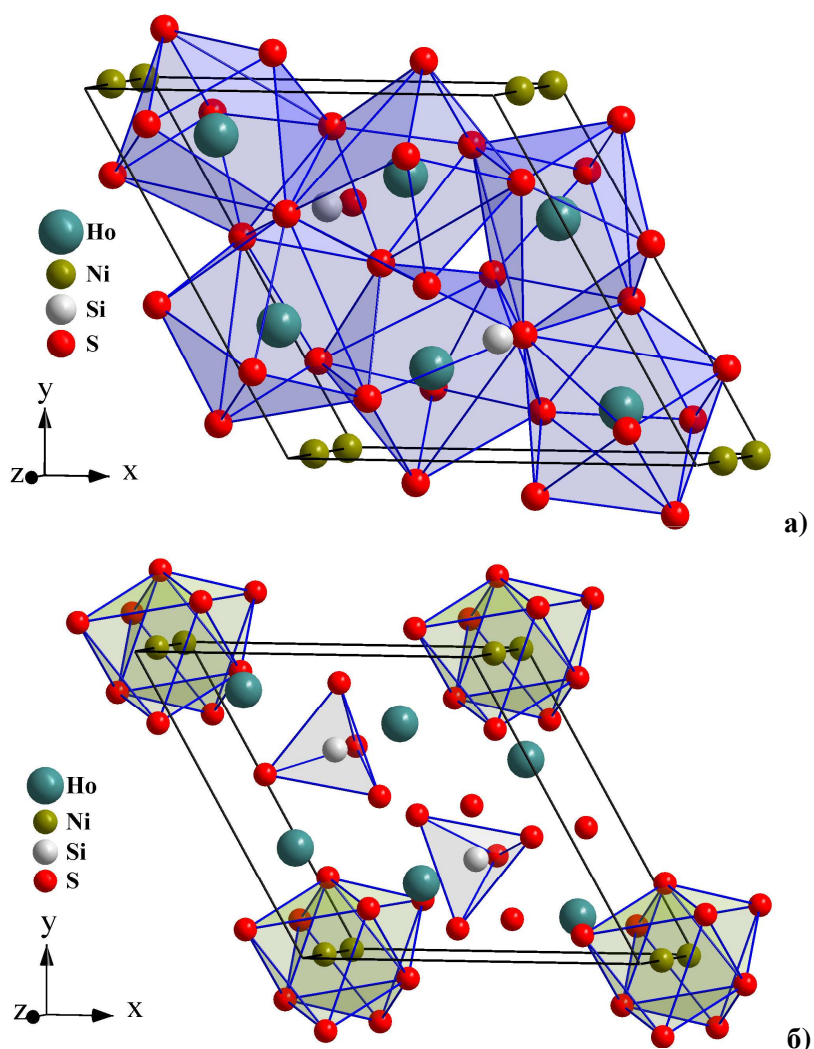


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ho (а), Ni та Si (б) у структурі сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Si}_7$.

Висновки

Рентгенівським методом порошку вперше вивчено кристалічну структуру нової тетравної сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$. Тетравна сполука кристалізується у гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$) з параметрами елементарної комірки $a = 0,97293(1)$ нм та $c = 0,56740(1)$ нм.

Список використаних джерел

1. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $\text{R}_3\text{Mn}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) *J. Alloys and compounds*. 2014, 610, 258–263.

2. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $\text{R}_3\text{Fe}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm) *J. Alloys and compounds*. 2014, 616, 243–249.

3. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $\text{R}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm) and $\text{R}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm) *J. Alloys and compounds*. 2015, 647, 445–455.

4. Akselrud L., Grin Y. *WinCSD*: software package for crystallographic calculations (Version 4) (pages 803–805) *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805.

5. Collin G., Laruelle P. Structure cristalline de $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*. 1970, 270, 410–412.

Стаття надійшла до редакції: 16.11.2016.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOUND $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$

Melnychuk Kh.O., Marchuk O.V., Gulay L.D.

The $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$ compound crystallize with $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{SiS}_7$ structure type (space group $P6_3$, $a = 0,97293(1)$ nm, $c = 0,56740(1)$ nm). The Ho atoms occupy trigonal prisms capped with two additional atoms, the Ni atoms are located inside octahedra, the Si atoms are located in tetrahedra. The $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$ compound is a new member of the series of the $\text{R}_3\text{M}_{0.5}\text{ZX}_7$ compounds, where R – lanthanide element; M – di-valent element (for example, Mg or Ni), Z – Si, Ge, Sn and X – S, Se.