

УДК 544.22

Блашко Н.М.¹, асп.; Марчук О.В.¹, к.х.н., доц.;
Федорчук А.О.², д.х.н., проф.; Олексеюк І.Д.¹, д.х.н., проф.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ ТА $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

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

² Кафедра неорганічної та органічної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 м. Львів, Україна
e-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

ВСТУП

Розвиток різних галузей напівпровідникового матеріалознавства вимагає від науковців пошуку нових сполук та створення нових матеріалів на основі яких можна було б виготовляти прилади, що по своїх характеристиках мають значні переваги над вже існуючими. Одним з методів розв'язання цієї проблеми є синтез багатокомпонентних сполук, оскільки їх властивості можна цілеспрямовано змінювати за рахунок заміни компонентів, співвідношення між ними, а також за рахунок зміни умов їх синтезу.

У роботі вперше представлено результати дослідження кристалічної структури нових тетрарних сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Зразки стехіометричного складу $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованих кварцевих контейнерах. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К.

Розрахунок кристалічної структури тетрарних сполук здійснювали за дифрактограмами, які були отримані на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\theta = 10 -$

100° (CuK α – випромінювання, крок сканування – 0.02° , експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD [1].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Кристалічна структура сполук $\text{Ce}(\text{Pr})_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ вивчалася рентгенівським методом порошку. Відповідні дифрактограми були проіндексовані у гексагональній сингонії (ПГ $R\bar{6}_3$). Умови одержання масивів дифракційних даних та кристалографічні параметри тетрарних сполук наведені у табл. 1.

Аналіз hkl-індексів дозволив нам констатувати приналежність структури сполук $\text{Ce}(\text{Pr})_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ до структурного типу (СТ) La_3CuSi_7 [2]. Для синтезованих сполук координати та ізотропні параметри зміщення атомів наведено у табл. 2 та 3. Експериментальні, розраховані та різницеві між ними дифрактограми сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ наведені на рис. 1 та 2.

У табл. 4 представлено результати розрахунку міжатомних віддалей (δ , нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполук $\text{Ce}(\text{Pr})_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$. Розраховані міжатомні віддалі добре корелюють із сумами відповідних іонних радіусів [3].

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

Параметри	$\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$	$\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$
<i>a</i> , (нм)	1.00930(4)	1.00134(2)
<i>c</i> , (нм)	0.60458(3)	0.60518(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0.53336(6)	0.52551(3)
Кількість атомів в комірці	23.9	23.9
Густина (обрахована) (г/см ³)	4.9772(6)	5.0675(3)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1156.49	1208.41
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	WinCSD	WinCSD
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	19	19
2 θ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100.02; 0.497	99.94; 0.497
R_I	0.0728	0.0885
R_P	0.1843	0.1494
Фактор шкали	0.21905(1)	0.19400(0)

У структурі тетрарних сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ (рисунок 3) атоми Ce і Pr координують навколо себе по сім атомів Сульфуру та утворюють відповідні тригональні призми з

одним додатковим атомом, атоми Ga координують по шість атомів Сульфуру, утворюючи октаедри, а атоми M (Ag, Ga) розміщені у центрах тетраедрів.

Таблиця 2. Параметри атомів для сполуки $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

Атоми	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$V_{130} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	6 <i>c</i>	0.3745(1)	0.2327(1)	0.2392(5)	0.99(4)
M	2 <i>b</i>	1/3	2/3	0.1634(6)	1.77(11)
Ga	2 <i>a</i>	0	0	-0.058(2)	1.1(3)
S1	6 <i>c</i>	0.0953(6)	0.2353(6)	0.2792(12)	1.6(3)
S2	6 <i>c</i>	0.5190(10)	0.1123(8)	0.5039(12)	1.5(4)
S3	2 <i>b</i>	1/3	2/3	0.5237(14)	0.4(3)

M – 0.522 Ga + 0.45Ag

Таблиця 3. Параметри атомів для сполуки $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

Атоми	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$V_{130} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	6 <i>c</i>	0.3756(1)	0.23288(9)	0.2223(4)	0.94(4)
M	2 <i>b</i>	1/3	2/3	0.1582(5)	1.23(9)
Ga	2 <i>a</i>	0	0	0.0507(8)	2.30(14)
S1	6 <i>c</i>	0.0847(5)	0.2301(5)	0.240(2)	1.9(2)
S2	6 <i>c</i>	0.5152(6)	0.0954(5)	0.4948(7)	0.5(2)
S3	2 <i>b</i>	1/3	2/3	0.4932(12)	0.7(3)

M – 0.549(9) Ga + 0.449(5) Ag ; Ga – 0.975(7)Ga

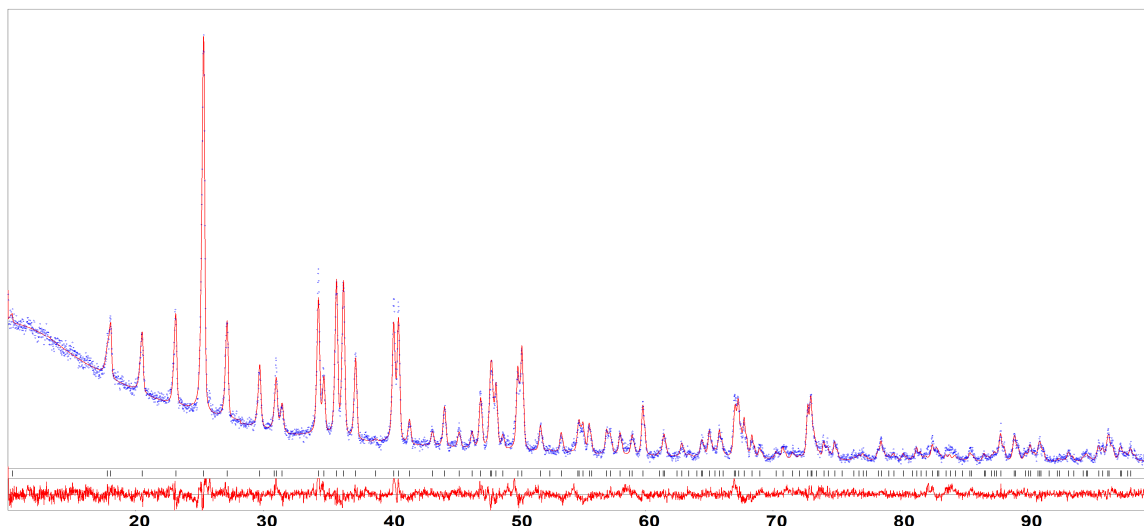


Рис. 1. Теоретична, експериментальна та різницева дифрактограми сполуки $Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$.

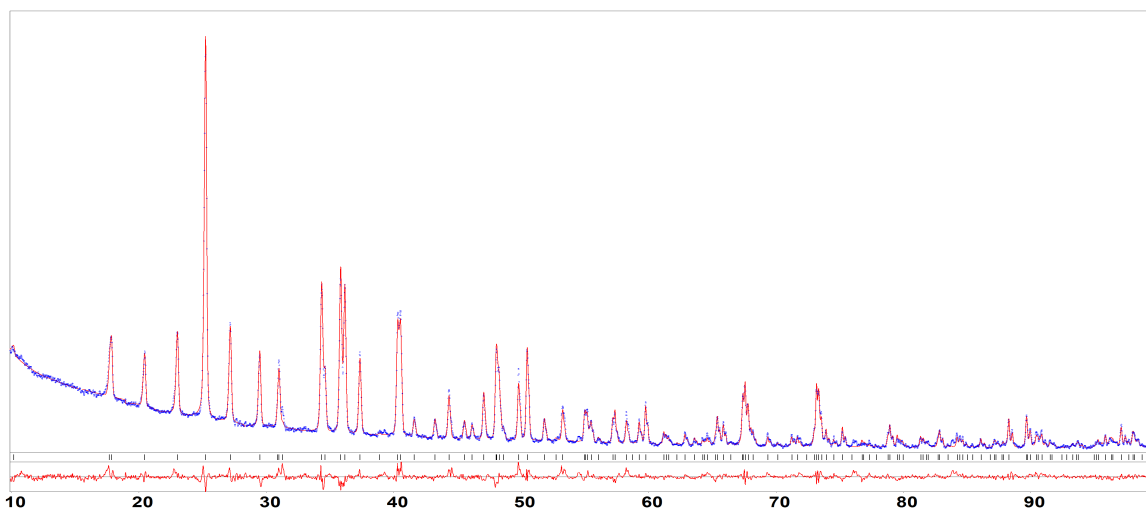


Рис. 2. Теоретична, експериментальна та різницева дифрактограми сполуки $Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$.

Таблиця 4. Міжатомні відстані (δ , нм) та КЧ атомів Ce, Pr, M та Ga

$Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$			$Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$			
АТОМИ	δ , нм	КЧ	АТОМИ	δ , нм	КЧ	
Ce	- 1S1	0.2842(6)	Pr	- 1S1	0.2848(5)	
	- 1S1	0.2964(6)		- 1S1	0.2901(5)	
	- 1S1	0.3044(7)		- 1S1	0.3182(9)	
	- 1S2	0.2817(9)		- 1S2	0.2848(5)	7
	- 1S2	0.2861(9)		- 1S2	0.2914(5)	
	- 1S2	0.3089(9)		- 1S2	0.2972(5)	
	- 1S3	0.2903(4)		- 1S3	0.2915(4)	
Ga	- 3S1	0.2292(7)	Ga	- 3S1	0.2321(7)	6
	- 3S1	0.2904(9)		- 3S1	0.2757(8)	
M	- 3S2	0.2192(9)	M	- 3S2	0.2311(5)	4
	- 1S3	0.2178(9)		- 1S3	0.2028(7)	

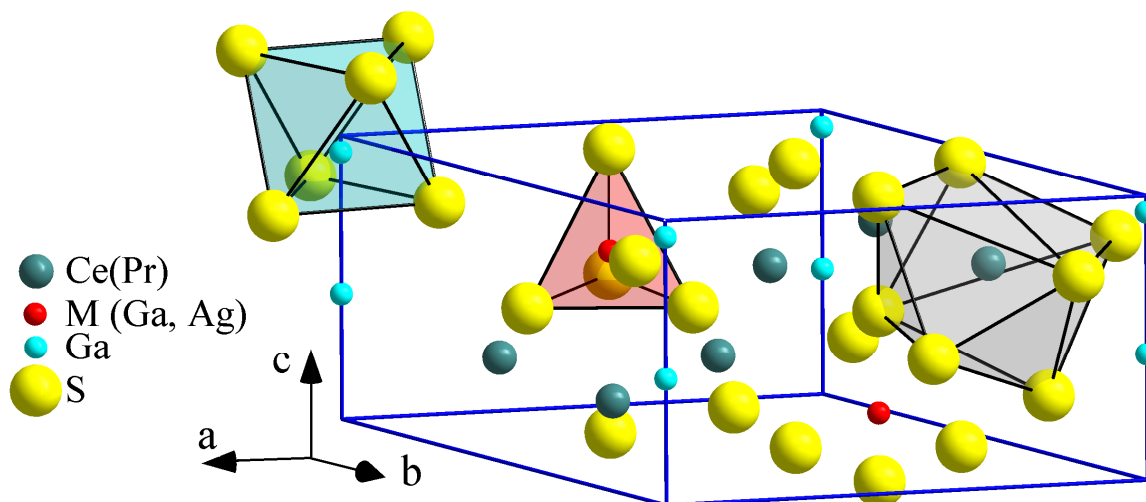


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ce(Pr), M(Ga, Ag) та Ga у структурі сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетраарних сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$. Встановлено, що ці сполуки кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарних комірок: $a = 1.00930(4)$ нм, $c = 0.60458(3)$ нм (для сполуки $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$) та $a = 1.00134(2)$ нм, $c = 0.60518(2)$ нм (для сполуки $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$).

Список використаних джерел

1. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805.
2. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bull. Soc. Chim. France.* 1972, 1972(6), 2207–2209.
3. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976, 39, 751–767.

Стаття надійшла до редакції: 25.05.2017.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ AND $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ COMPOUNDS

Blashko N.M., Marchuk O.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D.

The crystal structures of quaternary $\text{Ce}(\text{Pr})_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ compounds (structure type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, space group $P6_3$), $a = 1.00930(4)$ nm, $c = 0.60458(3)$ nm, $R_I = 0.0728$ for $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ and $a = 1.00134(2)$ nm, $c = 0.60518(2)$ nm, $R_I = 0.0885$ for $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ were determined by means of X-ray powder diffraction. The Ce(Pr) atoms occupy trigonal prisms capped by one additional atoms. The Ga atoms are located in octahedra and the M (Ag, Ga) atoms are located in tetrahedra.