

УДК 546.548.232.6:(546.656+546.681+546.289+546.23)

Н. М. Блашко¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹, І. Д. Олексюк¹¹Кафедра хімії та технологій,²Кафедра екології та охорони навколишнього середовища,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua**СИСТЕМА $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$**

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу вивчено фізико-хімічну взаємодію компонентів селєнвмісної системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ та кристалічну структуру тетрарної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ (просторова група $P6_3$). В структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ атоми Pr центрують тригональні призми з одним додатковим атомом, ці призми сформовані атомами Se. Атоми статистичної суміші M1(0,333 Ga + 0,167 Ge) розміщені практично у центрах октаєдрів з атомів Se. Атоми M2(0,667 Ga + 0,333 Ge) розміщені у тетраєдрах із атомів Se.

Ключові слова: сполуки РЗМ, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

Інтерес до вивчення халькогенідних систем зумовлений пошуком нових матеріалів для інфрачервоної та нелінійної оптики. Вивчення системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ є одним із етапів з'ясування природи та закономірностей хімічної взаємодії компонентів у системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{C}^{\text{III}}\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – РЗМ; C^{III} – Ga, In; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і умов утворення та існування нових тетрарних фаз [1], [2], [3] та ін.

Інформація про характер взаємодії між компонентами РЗМ-вмісних квазіпотрійних систем та кристалічну структуру складних халькогенідних фаз, що в них утворюються, може бути використана як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства та для розширення баз кристалографічних даних і пошуку нових матеріалів. Вихідними компонентами системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ є тернарні сполуки (табл. 1), що кристалізуються у структурному типі $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ (ПГ $P6_3$, $a = 1,028$ нм, $c = 0,575$ нм [4]).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Table 1

Crystallographic characteristics of ternary compounds

Сполука	Структурний тип	ПГ	Параметри комірки, нм			Лі-ра
			a	b	c	
$\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	1,038	—	0,617	[5]
$\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	1,059	—	0,606	[6]

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез сплавів системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1320 К. Гомогенізуючий відпал проводили за температури 770 К протягом 500 годин.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН 4-13 у межах $2\theta = 10 - 80^\circ$ (CuK_α -випромінювання, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці – 4 с). Рентгеноструктурні дослідження фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ здійснювали за дифрактограмою, яка була отримана в межах $2\theta = 10 - 100^\circ$ (крок сканування – $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Система $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$.

Комплекс проведених досліджень дає підстави стверджувати, що у системі $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів. За температури 770 К в межах твердого розчину параметр a гексагональної комірки змінюється від 1,0354(3) нм до 1,0620(3) нм., параметр c змінюється від 0,6391(2) нм до 0,6057(1) нм, а параметр V від 0,59336 нм³ до 0,59163 нм³ (рис. 1).

Кристалічна структура фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$. Кристалічна структура нової тетравної фази вивчена рентгеновським методом порошку. Результати розрахунку структури, координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів, міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ подано у табл. 2-4.

Кристалічна структура тетравної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ характеризується утворенням трьох видів многогранників: атоми Празеодиму, координуючи сім атомів Селену утворюють тригональні призми із одним додатковим атомом $[\text{Pr}_3\text{Se}_1\text{Se}_2\text{Se}_3]$, атоми статистичної суміші М1 ($0,333 \text{ Ga} + 0,167 \text{ Ge}$) координують навколо себе по шість атомів Селену, утворюючи октаедри $[\text{M}_1\text{Se}_6]$ а атоми

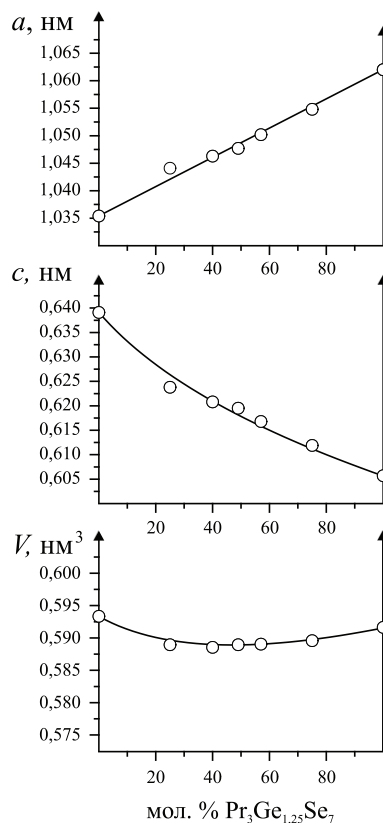


Рис. 1. Зміна параметрів гексагональної комірки в межах твердого розчину за температури 770 К.

Fig. 1. Variation of the hexagonal cell parameters within the solid solution range at 770 K

M2 (0,667 Ga + 0,333 Ge) координують навколо себе по чотири атоми Селену, утворюючи тетраедри $[M_23Se_21Se_3]$ (рис. 3).

Таблиця 2

**Результати розрахунку кристалічної структури окремого складу
неперервного твердого розчину**

Table 2

**The results of the calculation of the crystal structure
of the individual composition of the continuous solid solution series**

Склад	$Pr_3GaGe_{0,5}Se_7$
Просторова група	$P6_3$ (173)
a , (нм)	1,04661(3)
c , (нм)	0,62067(3)
Об'єм комірки (нм ³)	0,58879(5)
Кількість атомів в комірці	23,0
Густина (обрахована) (г/см ³)	6,0995(6)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1192,57
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку та програма	Повнопрофільний, WinCSD
Кількість атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	20
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	99,73; 0,496
R_I	0,1235
R_p	0,2776
Фактор шкали	0,35143(7)
Вісь текстури і параметр	[111] 3,02(5)

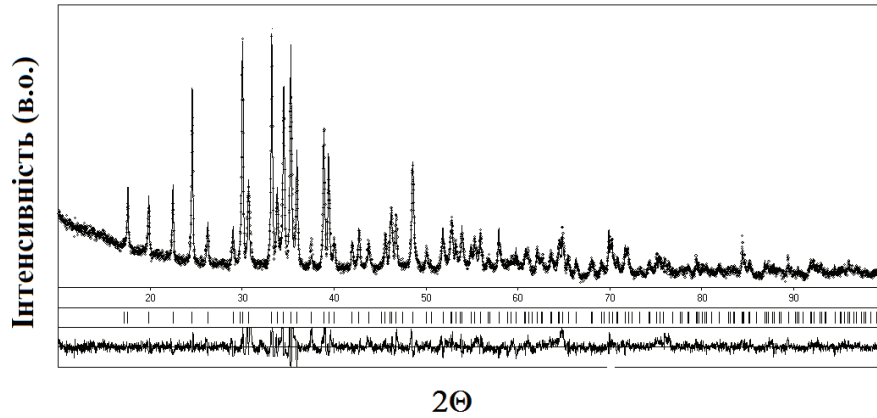


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$.

Fig. 2. Experimental and calculated diffraction patterns of the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ sample and their difference.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$

Table 3

Coordinates of atoms and isotropic thermal displacement parameters in the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ structure

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2 \text{ (nm}^2\text{)}$
Pr1	$6c$	0,1413(2)	0,3686(2)	0,2412(6)	0,88(4)
M1	$2a$	0	0	0*	1,10(9)
M2	$2b$	1/3	2/3	0,6654(11)	0,74(8)
Se1	$6c$	0,0921(4)	0,2417(4)	0,7834(8)	0,69(6)
Se2	$6c$	0,4236(4)	0,5160(5)	0,5166(7)	0,58(7)
Se3	$2b$	1/3	2/3	0,0470(12)	0,49(8)

* – зафіксовано; M1 – 0,333 Ga + 0,167 Ge; M2 – 0,667 Ga + 0,333 Ge.

Таблиця 4
Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$

Table 4
Interatomic distances (δ) and coordination numbers (C.N.)
of atoms in the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ structure

Атоми		d, нм	КЧ
Pr	– 1 Se1	0,2972(5)	7
	– 1 Se1	0,2984(5)	
	– 1 Se1	0,3069(6)	
	– 1 Se2	0,3109(6)	
	– 1 Se2	0,3005(5)	
	– 1 Se2	0,3078(6)	
	– 1 Se3	0,2993(4)	
M1	– 3 Se1	0,2588	6
	– 3 Se1	0,2826	
M2	– 3 Se2	0,2392(5)	4
	– 1 Se3	0,2368(10)	

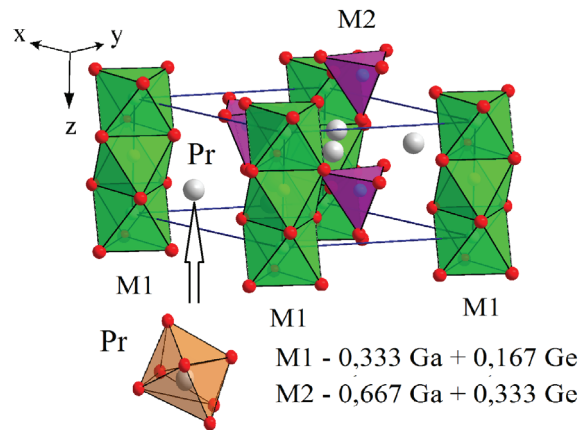


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$.

Fig. 3. Unit cell and coordination polyhedra of atoms in the $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ structure.

ВИСНОВКИ

У роботі досліджено взаємодію компонентів системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$. Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нової тетраарної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$. Встановлено, що ця фаза кристалізується у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарної комірки $a = 1,04661(3)$ нм та $c = 0,62067(3)$ нм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Блашко Н.М., Олексюк І.Д., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3 - (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ за температури 770 К // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 28-29 жовтня 2016, м. Луцьк. – Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2016. – С. 5-8.
2. Блашко Н.М., Марчук О.В., Олексюк І.Д., Гулай Л.Д. Система $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ за температури 770 К // Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (20-22 квітня 2016, м. Київ) – 279 с.
3. Блашко Н.М., Мицук Н.В., Олексюк І.Д. Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$ і $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe}$ та кристалічна структура $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$ // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (РНАОПМ-2016). – Луцьк-Світязь, 1-4 червня 2016 р. – Луцьк: Вежа – Друк, 2016. – С. 76-79.
4. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1972. – N. 1972(6). – P. 2207-2209.
5. Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{3,33}\text{S}_{14}$ // C. R. Seances Acad. Sci. – 1969. – Vol. 268. – P. 1136-1138.
6. Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1990. – Vol. 13, Ch. 89. – P. 191-281.
7. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – N 47. – P. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

Стаття надійшла до редакції 23.10.2019

Н. Н. Блашко¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹, И. Д. Олексюк¹

¹ Кафедра хімії і технологій

² Кафедра екології і охорони навколишнього середовища

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,

пр. Воли 13, 43025 м. Луцьк, Україна

E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

СИСТЕМА $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$

Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу вивчено фізико-хімічне взаємодія компонентів селеновмісної системи $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ і кристалічну структуру тетраарної фази $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0,5}\text{Se}_7$ (ПГ $P6_3$). Атоми Pr центрують тригональні призми з одним додатковим атомом. Ці призми сформовані атомами Se. Атоми статистичної суміші M1 (0,333 Ga + 0,167 Ge) розміщені в центрах октаєдрів з атомів Se. Атоми M2 (0,667 Ga + 0,333 Ge) розміщені в тетраєдрах з атомів Se.

Ключевые слова: соединения РЗЭ, кристаллическая структура, рентгеновский метод порошка.

N. M. Blashko¹, L. D. Gulay², O. V. Marchuk¹, I. D. Olekseyuk¹

¹ Department of Chemistry and Technology

² Department of Ecology and Environment Protection

Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine

E-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

THE $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$ SYSTEM

Interaction of the components in $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$ system and crystal structure of the quaternary phase $\text{Pr}_3\text{GaGe}_{0.5}\text{Se}_7$ have been investigated using X-ray phase analysis.

The alloys were synthesized from elementary substances of at least 99.99 wt. % purity in quartz containers in an MP-30 programmable electric muffle furnace. Containers were evacuated to a residual pressure of 10^{-2} Pa and soldered in oxygen-gas burner flame. The alloys were synthesized by: 1) heating the mixture to 870 K at the rate of 30 K/h; 2) exposure for 100 h; 3) heating to 1370 K at the rate of 12 K/h; 4) exposure for 2 h; 5) cooling to 770 K at the rate of 12 K/h; 6) homogenizing annealing for 500 h. After reaching the equilibrium state, the synthesized alloys were quenched into room-temperature water.

The diffraction patterns for X-ray phase analysis were recorded at a DRON 4-13 diffractometer for 2Θ range of $10-80^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ radiation, scan step 0.05° , 4 s exposure in each point). Data processing and the determination of the crystal structure utilized WinCSD software package. A continuous solid solution series is formed in the $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7 - \text{Pr}_3\text{Ge}_{1.25}\text{Se}_7$ system. At 770 K, the parameter a of the hexagonal cell varies within the solid solution from 1,0354(3) nm to 1,0620(3) nm. The parameter c varies from 0,6391(2) nm to 0,6057(1) nm, and the cell volume from 0,59336 nm³ to 0,59163 nm³.

The Pr atoms are centered on trigonal prisms with one additional atom. These prisms are formed by Se atoms. The atoms of the statistical mixture M1 (0,333 Ga + 0,167 Ge) are located practically in the centers of the octahedra of Se atoms ($[\text{M}_1\text{Se}_6]$). Atoms M2 (0,667 Ga + 0,333 Ge) are located in tetrahedra of Se atoms ($[\text{M}_2\text{Se}_4]$).

Keywords: rare earth compounds, crystal structure, X-ray powder diffraction method.

REFERENCES

1. Blashko N.M., Olekseyuk I.D., Marchuk O.V., Gulay L.D. *Systemy $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3 - (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ za temperatury 770 K*. Fizika i khimiya tverdogo tila. stan, dosyagnenna i perspektivy: Materialy IV Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii mologikh vchenykh i studentiv, 28-29.10. 2016., m. Lutsk. RVV Lutskogo NTU, 2016, pp. 5-8. (in Ukrainian)
2. Blashko N.M., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D. *Systema $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ za temperatury 770 K*. Zbirka tez dopovidey VI Mizhnarodnoi konferentsii studentiv, aspirantiv ta mologikh vchenykh z khimiy ta khimichnoi tekhnologii (20-22.04.2016, m. Kyiv), 279 p. (in Ukrainian)
3. Blashko N.M., Mischuk N.V., Olekseyuk I.D. *Phasovy rivnovagy v systemakh $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$ i $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe}$ ta krystalichna struktura $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$* . Mat. VIII Mizhnarodnoi naukovo konferentsii «Relaksatsiyni, neliniyni, akustooptychny protsesy i materialy» (RNAOPM-2016). Lutsk-Svityaz, 1-4.06.2016 p. Lutsk: Vezha – Druk, 2016, pp. 76-79. (in Ukrainian)
4. Guittard M, Julien-Pouzol M. *Les composes hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSi}_2\text{S}_7$* . Bulletin de la Societe Chimique de France, 1972, no 1972(6), pp. 2207-2209.
5. Patrie M, Guittard M. *Chimie minerale. Sur les composes du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$* . C. R. Seances Acad. Sci., 1969, vol. 268, pp. 1136-1138.
6. Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. *Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths., 1990, vol. 13, ch. 89, pp. 191-281.
7. Grin Y., Akselrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst, 2014, no 47, pp. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>