УДК 546.548.232.6(546.664+546.73+546.74+546.28+546.22)

© Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д., 2016
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, (м. Луцьк)
E-mail: Oleg_M_1974@i.ua

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетрарних сполук $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ (структурний тип $La_3Mn_{0.5}SiS_7$, просторова група $P6_3$). $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$: a = 0,97874(1) нм, c = 0,56567(1) нм, R_I = 0,0609, R_P = 0,1643. $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$: a = 0,97696(1) нм, c = 0,56950(1) нм, R_I = 0,0916, R_P = 0,1695. У структурі тетрарних сполук $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ атоми Dy розміщені у тригональних призмах з двома додатковими атомами [$Dy3S_14S_21S_3$], атоми Co та Ni – у центрах октаедрів [$Co6S_2$] і [$Ni6S_2$] відповідно, а атоми Si – у тетраедрах [$Si3S_11S_3$].

Ключові слова: *кристалічна структура, рентгенівський метод порошку, халькогеніди РЗМ.*

Вступ

Синтез халькогенідних сполук із наростаючим компонентним вмістом і встановлення їх кристалічної структури – один із шляхів пошуку нових матеріалів для задоволення потреб напівпровідникових технологій [1]. Серед досліджуваних халькогенідних систем практичний інтерес становлять системи, які у своєму складі містять рідкісноземельні метали (РЗМ). Отримувані сполуки володіють комплексом специфічних теплових, електричних, магнітних та інших властивостей. Представлені результати є одним із етапів систематичного вивчення квазіпотрійних систем Co(Ni)S – R_2S_3 – $D^{IV}S_2$ (R – РЗМ, D^{IV} – Si, Ge, Sn) та кристалічної структури сполук, що в них утворюються [2], [3], [4] та ін.

Експериментальна частина

Зразки стехіометричного складу $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$ та $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$ готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованих кварцевих контейнерах за кімнатної температури. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 K, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 K.

Розрахунок кристалічної структури нових тетрарних сполук здійснювали за дифрактограмами, отриманими на дифрактометрі ДРОН 4-13 у межах 2Θ = 10 - 100° (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0.02°, експозиція у кожній точці – 20 с).

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сполук $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$

Сполука	**$Dy_3Co_{0.5}SiS_7$**	**$Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$**
a, (нм)	0,97874(1)	0,97696(1)
c, (нм)	0,56567(1)	0,56950(1)
Об'єм комірки (нм^3)	0,46928(2)	0,47074(3)
Кількість атомів у комірці	23,0	23,0
Густина (обрахована) (г/см^3)	5,4451(3)	5,4274(3)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1302,03	1242,38
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185	
Дифрактометр	ДРОН 4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для розрахунку	WinCSD	
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	19	20
2Θ та sinΘ/λ (макс.)	99,11; 0,494	99,11; 0,494
R_I	0,0609	0,0916
R_P	0,1643	0,1695
Фактор шкали	0,6646(6)	0,5538(3)
Вісь текстури і параметр	[110] 0,49(1)	[111] 1,86(3)

Обробку даних і визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакета програм WinCSD [5]. Отримані порошкограми проіндексовані в гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$). У таблиці 1 наведено умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри синтезованих сполук.

Комплекс проведених досліджень дозволив нам констатувати приналежність структури сполук $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ до структурного типу (СТ) $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ [6]. Для уточнення структури диспрозійвмісних сполук положення атомів La сполуки $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ заселяли атомами Dy а положення атомів Mn – атомами Co або Ni. Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (таблиця 2 і таблиця 3) у такій моделі приводило до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальні, розраховані та різницеві між ними дифрактограми сполук $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$, при цих параметрах атомів, наведені на рисунку 1.

У таблиці 4 наведено результати розрахунку міжатомних відстаней (δ, нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполук $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$ і $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$. Розраховані міжатомні відстані добре корелюють із сумами відповідних іонних радіусів [7].

У структурі тетрарних сполук $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ (рисунок 2) атоми Dy координують навколо себе вісім атомів Сульфуру й утворюють тригональні призми з двома додатковими атомами [$Dy3S_14S_21S_3$], атоми Co та Ni координують по шість атомів Сульфуру, утворюючи відповідні октаедри [$Co6S_2$] і [$Ni6S_2$], а атоми Si розміщені у центрах тетраедрів [$Si3S_11S_3$].

Таблиця 2

Параметри атомів для сполуки $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}\times10^2$ (нм^2)
Dy1	6*c*	0,6426(1)	0,8695(1)	0,0088(9)	0,34(2)
Co1	2*a*	0	0	0,29000*	0,97(3)
Si1	2*b*	1/3	2/3	0,434(2)	0,92(3)
S1	6*c*	0,4826(7)	0,5860(6)	0,2653(11)	0,75(3)
S2	6*c*	0,9053(5)	0,1538(5)	0,032(2)	0,81(3)
S3	2*b*	1/3	2/3	0,802(2)	0,82(3)

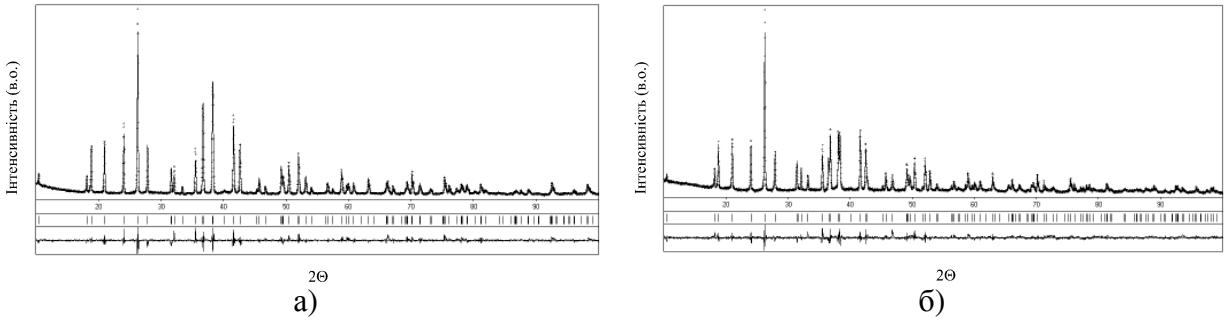
* – зафіксовано; Co1 – 0,500 Co

Таблиця 3

Параметри атомів для сполуки $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}\times10^2$ (нм^2)
Dy1	6*c*	0,6415(1)	0,8676(1)	0,0036(8)	0,25(2)
Ni1	2*a*	0	0	0,29000*	1,10(3)
Si1	2*b*	1/3	2/3	0,433(2)	0,99(3)
S1	6*c*	0,4777(8)	0,5800(7)	0,2843(11)	0,79(3)
S2	6*c*	0,9123(6)	0,1631(6)	0,0361(14)	0,98(3)
S3	2*b*	1/3	2/3	0,780(2)	1,10(3)

* – зафіксовано; Ni1 – 0,500 Ni



а) б)

Рис. 1. Експериментальні, теоретичні дифрактограми тетрарних сполук та їх різницеві (а – $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$, б – $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$).

Таблиця 4

Міжатомні відстані (δ, нм) і КЧ атомів Dy, Co, Ni та Si у сполуках $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$

Атоми		δ, нм	КЧ	Атоми		δ, нм	КЧ
Dy	– 1S1	0,2788(7)	8	Dy	– 1S1	0,2821(8)	8
	– 1S1	0,2813(6)			– 1S1	0,2918(6)	
	– 1S1	0,2951(7)			– 1S1	0,2925(7)	
	– 1S2	0,2686(5)			– 1S2	0,2688(6)	
	– 1S2	0,2761(5)			– 1S2	0,2780(5)	
	– 1S2	0,2856(10)			– 1S2	0,2816(9)	
	– 1S2	0,3107(10)			– 1S2	0,3168(9)	
	– 1S3	0,2908(4)			– 1S3	0,2937(5)	
Co	– 3S2	0,2529	6	Ni	– 3S2	0,2569	6
	– 3S2	0,2578			– 3S2	0,2594	
Si	– 3S1	0,2196(7)	4	Si	– 3S1	0,2149(9)	4
	– 1S3	0,2081(13)			– 1S3	0,1979(14)	

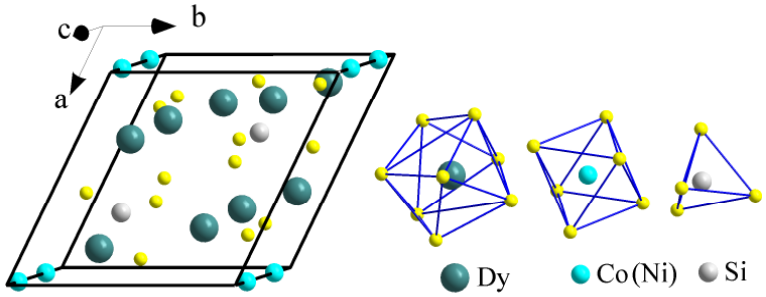


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Dy, Co, Ni та Si у структурі сполук $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$

Висновки

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетрарних сполук $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$ та $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$. Установлено, що вони кристалізується в гексагональній сингонії (СТ La_3MnSiS_7, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарних комірок: $a = 0{,}97874(1)$ нм, $c = 0{,}56567(1)$ нм (для сполуки $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$) та $a = 0{,}97696(1)$ нм, $c = 0{,}56950(1)$ нм (для сполуки $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$).

Список літератури

1. Eliseev A. A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements / A. A. Eliseev, G. M. Kuzmichyeva // Elsevier Science Publishers B. V. – 1990. – V.13(89). – P.191-281.
2. Марчук О. В. Система CoS – Er_2S_3 – SiS_2 за температури 770 К та кристалічна структура сполуки $Er_3Co_{0.5}SiS_7$ / В. Я. Шемет, О. В. Смітюх , Л. Д. Гулай // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки" – Випуск № 41. Частина 2. – 2013. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2013. – С.78-82.
3. Crystal structure of the $R_3Ni_{0.5}GeS_7$ (R = rare earth element) compounds / [Pashynska Y., Daszkiewicz M., Marchuk O., Gulay L.] // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 22-26 September, 2013. – P.53.
4. Crystal structure of $La_3Co_{0.5}SnS_7$ / [Daszkiewicz M., Melnychuk Kh., Marchuk V., Gulay L.] // Collected Abstracts of the 57st Polish Crystallographic Meeting. Wroclaw (Poland), 25-26 June, 2015. – B.64.
5. CSD-Universal program package for single crystal and powder structure data treatment / [L. G. Aksel′rud, Yu. N. Grin′, P. Yu. Zavalii and others] // Collected Abstracts 12th European Crystallogr. Meet., Moscow, USSR, 20-28 August, – 1989. – V.3. – P.155.
6. Collin G. Structure cristalline de $La_6MnSi_2S_{14}$ / G. Collin, P. Laruelle // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques. – 1970. – V.270. – P.410-412.
7. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V.39. – P.751-767.

Summary

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

THE CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOUND $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$

The crystal structures of quaternary $Dy_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ compounds (structure type $La_3Mn_{0.5}SiS_7$, space group $P6_3$), $a = 0{,}97874(1)$ nm, $c = 0{,}56567(1)$ nm, R1 = 0,0609 for $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$; $a = 0{,}97696(1)$ nm, $c = 0{,}56950(1)$ nm, R1 = 0,0916 for $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$ were determined by means of X-ray powder diffraction. The Dy atoms occupy trigonal prisms capped by two additional atoms. The Co(Ni) atoms are located in octahedra and the Si atoms are located in tetrahedra.

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