

УДК 548.315:(546.663+546.655+546.655+546.289+546.22)

О. В. Смітюх¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹¹Кафедра 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: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Тетрарні сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ утворюються у квазіпотрійних системах $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{R}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ($\text{R} - \text{Ce}, \text{Pr}$) за температури 770 К. Рентгенівським методом порошку встановлено, що ці сполуки кристалізуються у *структурному туні* – $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (*просторова група P6₃*). У структурі тетрарних сполук атоми статистичної суміші ($\text{Er} + \text{R}$) утворюють тригональні антипризми $[(\text{Er} + \text{R})7\text{S}]$, які вкладаються сферично навколо октаєдрів $[\text{Ge}_2\text{S}]$, наступна сфера навколо цих антипризм складається з $[\text{Ge}_4\text{S}]$ -тетраєдрів.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

ВСТУП

Багатокомпонентні халькогеніди, до складу яких входять рідкісноземельні метали (РЗМ), завдяки своїм перспективним магнітним характеристикам систематично вивчаються протягом останніх десятиліть [1 - 3]. Тому аргументовано можна стверджувати, що цілеспрямований пошук та синтез нових матеріалів на основі халькогенідних РЗМ-вмісних сполук та вивчення їх кристалічної структури є необхідним для цілеспрямованого розвитку сучасної матеріалознавчої науки та кристалохімії в цілому. До переліку багатокомпонентних систем, у яких існує висока ймовірність утворення тетрарних сполук, відносяться системи типу $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{R}'_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{R}, \text{R}' - \text{РЗМ}; \text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}$) [4], [5] і ін.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки для досліджень стехіометричного складу масою 1,0 г готували сплавленням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах. Сплавлення здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно технологічного режиму: нагрів до температури 1150 °С із швидкістю 12 °С/год; витримка за температури 1150 °С (4 години); охолодження до температури 500 °С із швидкістю 12 °С/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °С (500 годин); гартування у холодну воду без розбивання контейнерів.

Порошкограми сплавів були отримані на рентгенівському дифрактометрі DRON 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок зйомки 0.05° , експозиція у кожній точці 20 с).

Обрахунок кристалічної структури тетрарних сполук проводили використовуючи комплекс програм WinCSD [6].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Кристалічна структура сполук $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ і $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ вивчена рентгенівським методом порошку та встановлена її приналежність до гексагональної сингонії (просторова група $P6_3$). У таблиці 1 наведено умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики структури синтезованих сполук. Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на приналежність структур сполук $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ до структурного типу $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ (ПГ $P6_3$; $a = 0,975$ нм, $c = 0,570$ нм) [7]. Ці сполуки утворюються шляхом заміщення атомів Dy атомами статистичних сумішей (2,34 Er + 0,66 Ce) або (2,34 Er + 0,66 Pr): $r(Dy^{+3}) = 0,0910$ нм, усереднений радіус $r(Er^{+3} + Ce^{+3}) = 0,0916$ нм, $r(Er^{+3} + Pr^{+3}) = 0,0912$ нм (розраховувався на основі вмісту РЗМ у статистичній суміші).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики
та деталі структурних досліджень сполук

Емпірична формула	$Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,28}S_7$	$Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$
Просторова група	$P6_3$ (No 173)	
a (нм)	0,97386(5)	0,97281(5)
c (нм)	0,58698(5)	0,58459(4)
V (нм ³)	0,48211(9)	0,48109(8)
Число формульних одиниць	1	1
Число атомів в комірни	22,5	22,5
Розрахована густина (г/см ³)	5,507(1)	5,5218(9)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	767,68	777,45
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK α 1,54185	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Число атомних положень	6	6
2θ і $\sin T/l$ (max)	100,02 0,497	100,02 0,497
R_I	0,0844	0,0992
R_p	0,2019	0,2500
Фактор шкали	0,19016(1)	0,18107(1)

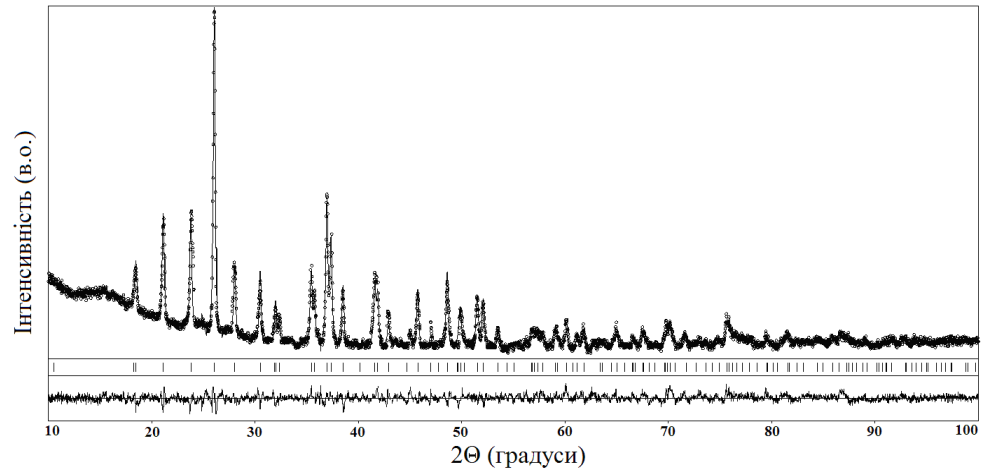


Рис. 1. Теоретична та експериментальна дифрактограми і їх різницєва для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 2) і (табл. 3) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальні та розраховані дифрактограми сполук при цих параметрах атомів, а також різницєві між ними, представлені на рис. 1 та рис. 2.

Таблиця 2

Координати атомів та ізотропні параметри для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Атом	x/a	y/b	z/c	B(is/eq), нм ²
M*	0,3573(3)	0,1419(3)	0,2814(10)	0,62(14)
Ge1	1/3	2/3	0,2003(14)	0,9(4)
Ge2	0	0	0,046(3)	0,7(15)
S1	0,245(2)	0,1086(11)	0,814(3)	0,9(8)
S2	0,5577(13)	0,469(2)	0,508(2)	0,8(10)
S3	1/3	2/3	0,575(3)	0,9(9)

M* – 0,22(3) Ce + 0,78(2) Er; Ge2 – 0,28 Ge

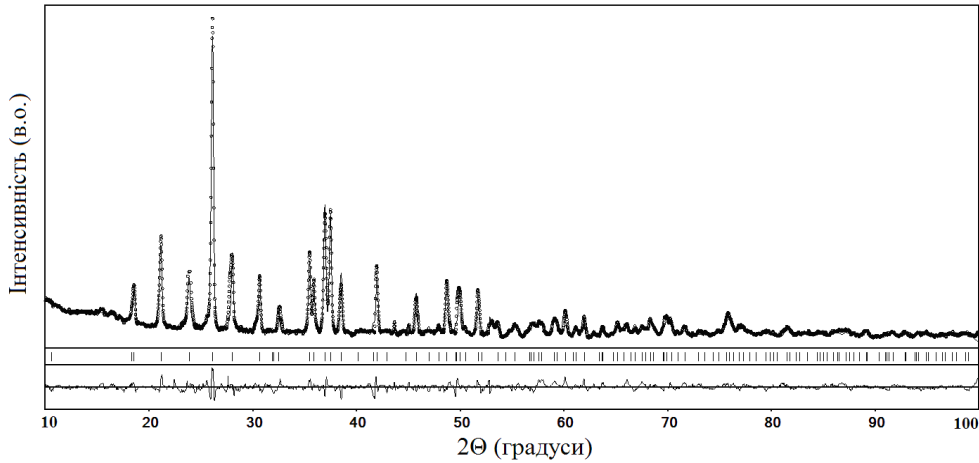


Рис. 2. Теоретична та експериментальна дифрактограми і їх різниця для сполуки $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$.

Таблиця 3

Координати атомів та ізотропні параметри для сполуки $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$

Атом	x/a	y/b	z/c	$B(is/eq), \text{nm}^2$
M*	0,3557(4)	0,1452(4)	0,2482(7)	0,0(2)
Ge1	1/3	2/3	0,225(6)	0,5(7)
Ge2	0	0	0,047(2)	0,4(3)
S1	0,252(2)	0,1021(5)	0,818(2)	0,9(8)
S2	0,5231(4)	0,4242(6)	0,5051(9)	0,7(2)
S3	1/3	2/3	0,5942(12)	1,1(11)

M* – 0,22(3) Pr + 0,78(2) Er; Ge2 – 0,28 Ge

У структурі досліджених сполук атоми статистичної суміші (Er + R) координують навколо себе по сім атомів Сульфуру утворюючи гексагональні призми з одним додатковим атомом (рис. 4). Для атомів Ge1 характерною є тетраедрична координація (к.ч. = 4), а для атомів Ge2 – октаедрична (к.ч. = 6). Розраховані між-атомні віддалі (табл. 3) у структурах синтезованих сполук добре узгоджуються з відповідними сумами іонних радіусів компонентів [8].

Таблиця 4

Міжатомні відстані (d , нм) та КЧ атомів
у структурі сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}(\text{Ce})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

$\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$			$\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$			
Атом	δ (нм)	КЧ	Атом	δ (нм)	КЧ	
M1*	– S2	0,2400(2)	7	M1*	– S1	0,2664(10)
	– S1	0,2583(13)			– S1	0,2713(11)
	– S1	0,2800(13)			– S1	0,2728(11)
	– S3	0,2898(9)			– S3	0,2794(4)
	– S1	0,2913(15)			– S2	0,2806(6)
	– S2	0,3080(2)			– S2	0,2834(6)
	– S2	0,3275(15)			– S2	0,3117(6)
Ge1	– S3	0,2200(2)	4	Ge1	– S3	0,2160(3)
	– 3S2	0,2350(2)			– 3S2	0,2370(2)
Ge2	– 3S1	0,2477(15)	6	Ge2	– 3S1	0,2524(12)
	– 3S1	0,2600(2)			– 3S1	0,2663(12)
S1	– Ge2	0,2477(15)	4	S1	– Ge2	0,2524(12)
	– M1*	0,2583(13)			– Ge2	0,2663(12)
	– Ge2	0,2600(2)			– M1*	0,2664(10)
	– M1*	0,2800(13)			– M1*	0,2713(11)
S2	– Ge1	0,2350(2)	4	S2	– Ge1	0,2370(2)
	– M1*	0,2400(2)			– M1*	0,2806(6)
	– M1*	0,3080(2)			– M1*	0,2834(6)
	– M1*	0,3275(15)			– M1*	0,3117(6)
S3	– Ge1	0,2200(2)	4	S3	– Ge1	0,2160(3)
	– 3M1*	0,2898(9)			– 3M2*	0,2794(4)

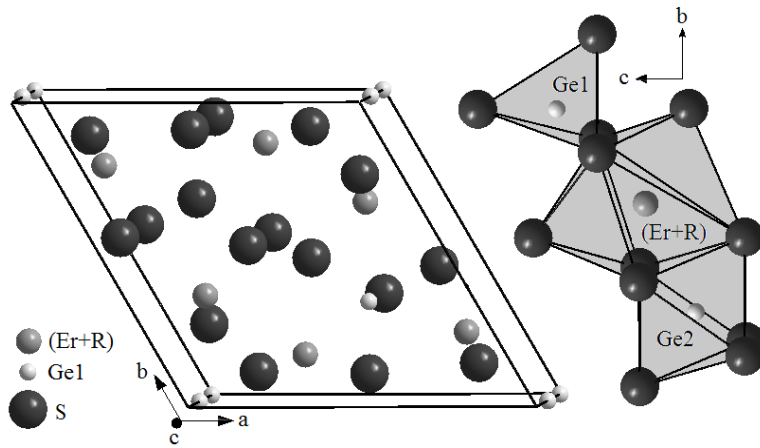


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполук $Er_{2,34}Ce(Pr)_{0,66}Ge_{1,28}S_7$

Особливістю сполук $Er_{2,34}Ce(Pr)_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ є існування у їх кристалічній структурі двовимірних сіток утворених атомами Сульфуру (рис. 4.). Ці сітки є паралельними площині *ab*.

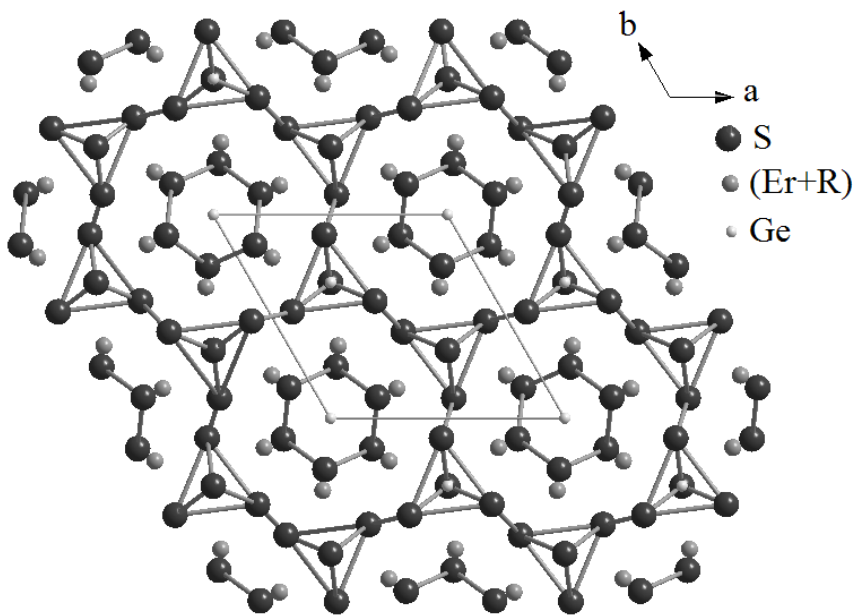


Рис. 4. Двовимірні сітка утворена атомами Сульфуру у структурі сполук $Er_{2,34}Ce(Pr)_{0,66}Ge_{1,28}S_7$

Розташування атомів Сульфуру в сітках дозволяє відслідкувати певні закономірності: на одну октаедричну пустоту припадає дві тетраедричних, які заповнені атомами Ge2 та Ge1 відповідно; атоми статистичної суміші (Er + R) формують шестикутники навколо атомів Германію.

ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетраарних сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ та $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$. Встановлено, що ці сполуки кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарних комірок: $a = 0,97386(5)$ нм, $c = 0,58698(5)$ нм (для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$) та $a = 0,97281(5)$ нм, $c = 0,58459(4)$ нм (для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Lytovchenko V.G., Strikha M.V. 100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution // Europhysics News – 2014. – Vol. 45, N 1. – P. 15-18. <https://doi.org/10.1051/eprn/2014101>
2. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Marchuk O.V. Quaternary $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{ZX}_3$ (X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn) Chalcogenides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2015. – Vol. 48. – P. 109-162. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8>
3. Марчук О.В., Гулай Л.Д. Квазіпотрійні халькогенідні системи $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – P3M; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) : монографія. Вежа-Друк, 2018. – 132 с.
4. Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. Crystal Structure of $\text{Er}_{2,355}\text{La}_{0,645}\text{Ge}_{1,285}\text{S}_7$ // Konferencja Krystalograficzna Warsztaty, wręczenie nagrody i walne zebranie PTK Wrocław, 28 – 30 VI 2017 r. – P. 314.
5. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V. Marchuk O.V., Gulay L.D. The crystal structure of $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ and the $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ phases (R – Tb, Dy, Ho and Er) // J. Alloys compounds. – 2018. – Vol. 738. – P. 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207>
6. 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>
7. Michelet A., Mazurier A., Collin G. Etude structurale des systemes $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 13. – P. 65-76. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90082-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90082-1)
8. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 39. – P. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Стаття надійшла до редакції 01.03.2018

А. В. Смитюх¹, Л. Д. Гулай², О. В. Марчук¹

¹ Кафедра неорганической и физической химии,

² Кафедра экологии и охраны окружающей среды,

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,

пр. Воли 13, 43025 м. Луцк, Украина

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ

$\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Тетраарные соединения $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ образуются в квазитройных системах $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{R}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (R – Ce, Pr) при температуре 770 К. Рентгеновским методом порошка установлено, что эти соединения кристаллизуются в структурном типе – $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (пространственная группа $P6_3$). В структуре соединений атомы статистической смеси

(Er + R) образуют тригональные антипризмы [(Er + R)7S], которые укладываются сферически вокруг октаэдров [Ge₂6S], следующая сфера вокруг этих антипризм состоит из [Ge₁₄S]-тетраэдров.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, кристаллическая структура, рентгеновский метод порошка.

O. V. Smitiukh¹, L. D. Gulay², O. V. Marchuk¹

¹ Department of Inorganic and Physical Chemistry

² Department of Ecology and Protection of Environment

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

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

CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS

$Er_{2.34}Ce(Pr)_{0.66}Ge_{1.28}S_7$

Quaternary compounds $Er_{2.34}Ce(Pr)_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ are formed in the quasi-ternary systems Er_2S_3 – R_2S_3 – GeS_2 (R–Ce, Pr) at 770 K. The structure of these compounds was determined from data sets obtained from homogeneous samples weighing 0.8 g recorded at a DRON 4-13 X-ray diffractometer, CuK α radiation, in the range of $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, scan step 0.05° , 20 s exposure at each point. The computation of the crystal structure of the quaternary compounds $Er_{2.34}Ce(Pr)_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ was performed using WinCSD software package.

It was determined by powder method that these compounds crystallize in the $Dy_3Ge_{1.25}S_7$ structure type (space group $P6_3$). The new compounds are formed by substituting Dy atoms in the $Dy_3Ge_{1.25}S_7$ structure with atoms of the statistical mixture (2.34 Er + 0.66 Ce) or (2.34 Er + 0.66 Pr): $r(Dy^{+3}) = 0.0910$ nm, averaged radius $r(Rr^{+3} + Ce^{+3}) = 0.0916$ nm, $r(Er^{+3} + Pr^{+3}) = 0.0912$ nm (was calculated on the basis of the REM content of the statistical mixture). The replacement of Ce atoms with Pr atoms leads to a decrease in the unit cell parameters which is explained mainly by a corresponding decrease in the atomic radii of the above elements. The unit cell contains 22.5 atoms. The coordinates of the atoms and the isotropic displacement parameters have satisfactory values. The 2a site contain Ge2 atoms with 0.28 occupation ratio.

The atoms of the statistical mixture (Er + R) form in the structure of the quaternary compounds trigonal antiprisms [(Er + R)7S] that are spherically embedded around the [Ge₂6S] octahedral; the next sphere around these antiprisms is composed of the [Ge₁4S] tetrahedra. One of the features of such crystal structure is the formation of two-dimensional networks of sulfur atoms parallel to *ab* plane. The $Er_{2.34}Ce(Pr)_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ compounds have mixed covalent ionic nature. The closest packing of sulfur atoms in the $Er_{2.34}Ce(Pr)_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ structure contains one octahedral void and two tetrahedral voids per unit cell; these are occupied by Ge2 and Ge1 atoms, respectively. A row of prismatic voids that are occupied by the mixture (Er + R) is located between the rows of octahedral and tetrahedral voids. This arrangement of atoms in the structure forms the particular properties of these materials that will be a promising object for the study of physical properties.

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

REFERENCES

1. Lytovchenko V.G., Strikha M.V. *100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution*. Europhysics News. 2014, vol. 45, no 1, pp.15-18. <https://doi.org/10.1051/epn/2014101>
2. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Marchuk O.V. *Quaternary $R_2X_3 - PbX - ZX_2$ ($X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn$) Chalcogenides*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2015, vol. 48. – pp. 109-162. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8>
3. Marchuk O.V., Gulay L.D. *Kvazipotriyni khal'kohenidni systemy $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($R - RZM; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$): monohrafiya*. Vezha-Druk, 2018, 132 p. (in Ukrainian)
4. Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. *Crystal Structure of $Er_{2.353}La_{0.645}Ge_{1.285}S_7$* . Konwersatorium Krystalograficzne Warsztaty, wręczenie nagrody i walne zebranie PTK Wrocław, 28 – 30 VI 2017 r, p. 314.
5. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Gulay L.D. *The crystal structure of $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ and the $La_xR_yGe_zS_{12}$ phases ($R - Tb, Dy, Ho$ and Er)*. J. Alloys and compounds, 2018, vol. 738, pp. 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207>
6. Grin Y., Aksehrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst, 2014, no 47, pp. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
7. Michelet A., Mazurier A., Collin G. *Etude structurale des systemes $Ln_2S_3 - GeS_2$* . J. Solid State Chem, 1975, vol. 13, pp. 65-76. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90082-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90082-1)
8. Shannon R.D. *Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst, 1976, vol. 39, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.