

УДК 546.548.232.6(546.663+546.681+546.22)

© Блашко Н. М.¹, Марчук О. В.¹, Олексеюк І. Д.¹, Федорчук А. О.², 2016¹ Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, (м. Луцьк)² Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій, (м. Львів)E-mail: Oleg_M_1974@i.ua**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ Tb₃Ga_{1.67}S₇**

Методом порошкової дифрактометрії уточнено кристалічну структуру тернарної сполуки Tb₃Ga_{1.67}S₇ (структурний тип La₃CuSiS₇, просторова група P6₃, a = 0,97273(2) нм, c = 0,58912(2) нм, R_I = 0,0846, R_P = 0,2598).

Ключові слова: кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз, халькогеніди рідкісноземельних елементів

Вступ

Пріоритетним напрямком сучасного напівпровідникового матеріалознавства є пошук нових багатокомпонентних сполук. Серед таких сполук значний інтерес викликають халькогеніди рідкісноземельних металів унаслідок своїх термічних, електричних, магнітних і оптичних властивостей [1]. У роботі представлені результати дослідження кристалічної структури тернарної сполуки Tb₃Ga_{1.67}S₇.

Експериментальна частина

Зразок стехіометричного складу Tb₃Ga_{1.67}S₇, загальною масою один грам готували сплавленням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованій до залишкового тиску 10⁻² Па кварцевій ампулі. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура

синтезу 1420 К. Для встановлення рівноважного стану синтезованого сплаву проводили гомогенізуючий відпал за температури 770 К тривалістю 500 годин. Після закінчення відпалу проводили гартування сплаву у воду кімнатної температури.

Рентгеноструктурні дослідження сполуки здійснювали за дифрактограмою, отриманою на дифрактометрії ДРОН 4-13 у межах 2Θ = 10 - 100° (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0.02°, експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [2].

Методом Рітвельда уточнена кристалічна структура тернарної сполуки Tb₃Ga_{1.67}S₇ у рамках просторової групи P6₃ (структурний тип La₃CuSiS₇ [3]). Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри наведено у таблиці 1 та 2 і на рисунку 1.

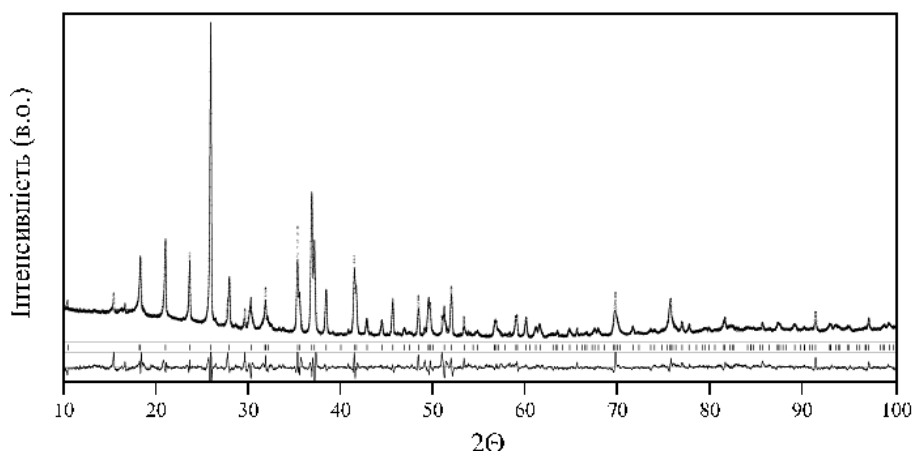
Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сполуки Tb₃Ga_{1.67}S₇

Просторова група	P6 ₃ (№ 173)
a, (нм)	0,97273(2)
c, (нм)	0,58912(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,48275(3)
Кількість атомів у комірці	23
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,6243(4)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1188,94
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб розрахунку	Повнопрофільний
Програма для розрахунку	WinCSD
Кількість атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	19
2Θ та sinΘ/λ (макс.)	100,30; 0,498
R _I	0,0846
R _P	0,2598
Фактор шкали	0,24408(1)
Вісь текстури і параметр	[101] 0,25453(1)

Параметри атомів для сполуки Tb₃Ga_{1,67}S₇

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{ізо}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
Tb1	6c	0,1456(2)	0,3650(2)	0,2435(6)	1,0
Ga1	2a	0	0	0,034(3)	1,0
Ga2	2b	1/3	2/3	0,6651(7)	1,0
S1	6c	0,1040(5)	0,2489(4)	0,8113(10)	1,0
S2	6c	0,4272(5)	0,5133(8)	0,4983(9)	1,0
S3	2b	1/3	2/3	0,0450(14)	1,0
Ga1 – 0,6700 Ga					

Рис. 1. Експериментальна, теоретична дифрактограми сполуки Tb₃Ga_{1,67}S₇ та їх різницєва

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Tb, Ga1 і Ga2 у структурі сполуки Tb₃Ga_{1,67}S₇ наведено у таблиці 3. Міжатомні відстані добре узгоджуються з сумами відповідних іонних радіусів [4].

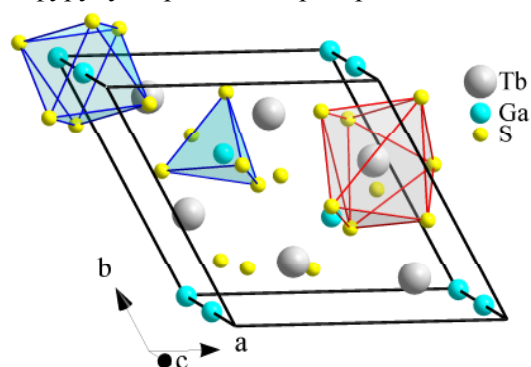
Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ , нм) та КЧ атомів Tb і Ga у сполуці Tb₃Ga_{1,67}S₇

Атоми	δ , нм	КЧ
Tb – 1S1	0,2709(6)	7
– 1S1	0,2733(5)	
– 1S1	0,2807(5)	
– 1S2	0,2807(7)	
– 1S2	0,2833(7)	
– 1S2	0,2953(7)	
– 1S3	0,2827(4)	
Ga1 – 3S1	0,2478(11)	6
– 3S1	0,2665(12)	
Ga2 – 3S2	0,2316(7)	4
– 1S3	0,2240(9)	

У структурі тернарної сполуки Tb₃Ga_{1,67}S₇ (рисунок 2) атоми Tb координують навколо

себе сім атомів Сульфуру та утворюють деформовані тригональні призми з одним додатковим атомом [Tb3S₁₃S₂1S₃]. Атоми Ga утворюють два види координаційних многогранників: Ga1 координує шість атомів Сульфуру, утворюючи октаедри [Ga16S₁], а атоми Ga2 координують по чотири атоми Сульфуру, утворюючи тетраедри [Ga23S₂1S₃].

Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Tb, Ga1 та Ga2 у структурі сполуки Tb₃Ga_{1,67}S₇

Висновки

Рентгенівським методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки

$Tb_3Ga_{1.67}S_7$. Установлено, що вона кристалізується в гексагональній сингонії (СТ La_3CuSiS_7 , ПГ $P6_3$) з параметрами елементарної комірки $a = 0,97273(2)$ нм. та $c = 0,58912(2)$ нм, $R_I = 0,0846$).

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. 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.

3. Collin G. Structure de $La_6Cu_2Si_2S_{14}$ / G. Collin, P. Laruelle // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. – 1971. – V.94. – P.175-176.
4. 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

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

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $Tb_3Ga_{1.67}S_7$ COMPOUND

The crystal structure of $Tb_3Ga_{1.67}S_7$ (La_3CuSiS_7 structure type, space group $P6_3$ $a = 0,97273(2)$ nm, $c = 0,58912(2)$ nm, $R_I = 0,0846$) compound has been determined by means of X-ray powder diffraction method.

Keywords: crystal structure, x-ray, chalcogenide rare-earth metals.