

УДК 544.015.3

Смітюх О.В.<sup>1</sup>, асп.; Марчук О.В.<sup>1</sup>, к.х.н., доц.; Олексюк І.Д.<sup>1</sup>, д.х.н., проф.;  
Федорчук А.О.<sup>2</sup>, д.х.н., проф.

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{Er}_{1.5}\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$

<sup>1</sup>Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна;  
<sup>2</sup>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

Одним із пріоритетних завдань неорганічного напівпровідникового матеріалознавства є одержання нових речовин із широким спектром властивостей. Вивчення кристалічних структур сполук, до складу яких входять рідкісноземельні метали є перспективним з огляду на те, що вони проявляють напівпровідникові властивості, а також є термічно стійкими. Крім того, сполуки такого складу володіють електричними та магнітними властивостями [1].

Представлена робота є одним із етапів систематичного дослідження квазіпотрійних систем  $\text{SiSe}_2 - \text{R}_2\text{Se}_3 - \text{R}'_2\text{Se}_3$  (R, R' – РЗМ [2-5] і ін.). Завданням дослідження є отримання складних РЗМ-вмісних халькогенідів з метою пошуку перспективних матеріалів з наперед заданими функціональними властивостями.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Наважки зразків для дослідження були підготовлені з високочистих компонентів у кварцевих ампулах. Синтез сплавів проводили у вакуумованих контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно наступного режиму: нагрів до температури 1150°C із швидкістю 12°C/год; витримка за температури 1150°C протягом 4 годин; охолодження до температури 500°C із швидкістю 12°C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500°C протягом 500 годин; гартування у воду кімнатної температури.

Порошкограми з рентгенівськими відбиттями отримували на дифрактометрі DRON 4-13 (CuK $\alpha$  - випромінювання,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0.05^\circ$ , експозиція у кожній точці 20 с). Обрахунок кристалічної структури проводили за допомогою пакету програм CSD [6].

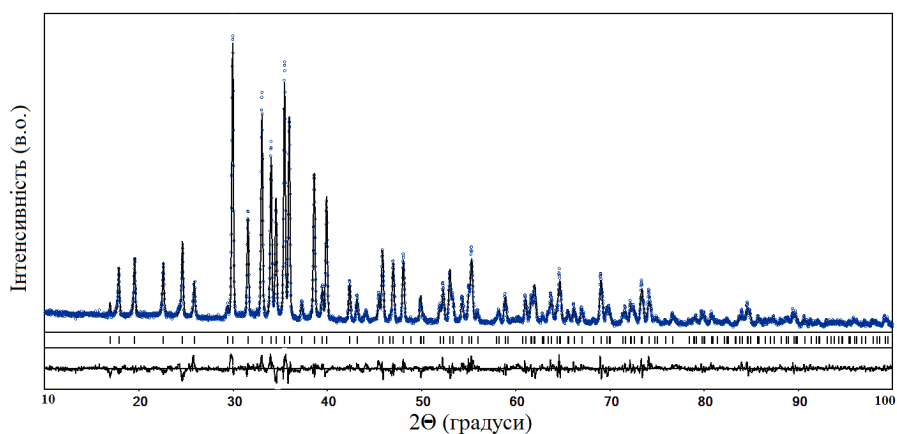
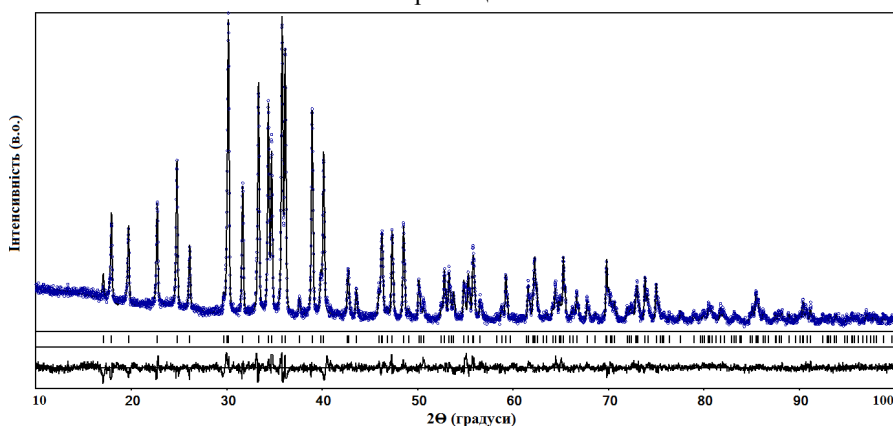
### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Кристалічна структура сполук  $\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  та  $\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  вивчалася рентгенівським методом порошку. Дифрактограми відповідних складів були проіндексовані в гексагональній сингонії (ПГ  $R\bar{6}_3$ ). Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри тетрарних сполук наведені у табл. 1. На рис. 1 та 2 представлені експериментальні і теоретичні дифрактограми сполук  $\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  та  $\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  та різниці між ними. В табл. 2 подано уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурах сполук  $\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  і  $\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$ .

У структурі тетрарної фази  $\text{Er}^{3+}_{1.5}\text{La}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.67}\text{Si}^{2+}_{0.67}\text{Se}^{2-}_7$  ПСТ бс заселяли статистичною сумішшю із атомів Er і La. Координаційне оточення катіонів наступне: R1\* (Er + La) центрований в тригональній призмі з двома додатковими атомами  $[\text{R}_1(\text{Er} + \text{La})_4\text{Se}_1_3\text{Se}_2_1\text{Se}_3]$  (рис. 3); Si(II) скоординований в октаедрі  $[\text{Si}(\text{II})_6\text{Se}_1]$ , а атом Si(IV) має тетраедричне оточення із атомів Селену:  $[\text{Si}(\text{IV})_3\text{Se}_2_1\text{Se}_3]$ . Довжини зв'язків R – Se є адитивними величинами, оскільки атоми Er і La перебувають у статистичному розподілі.

**Таблиця 1.** Кристалохімічні параметри сполук  $\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  та  $\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$ 

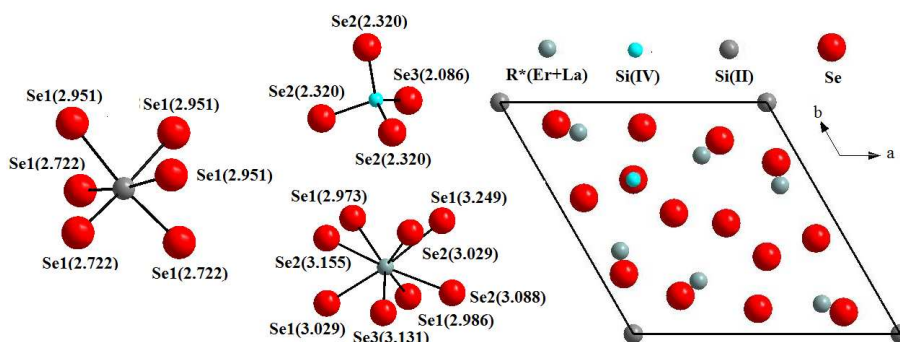
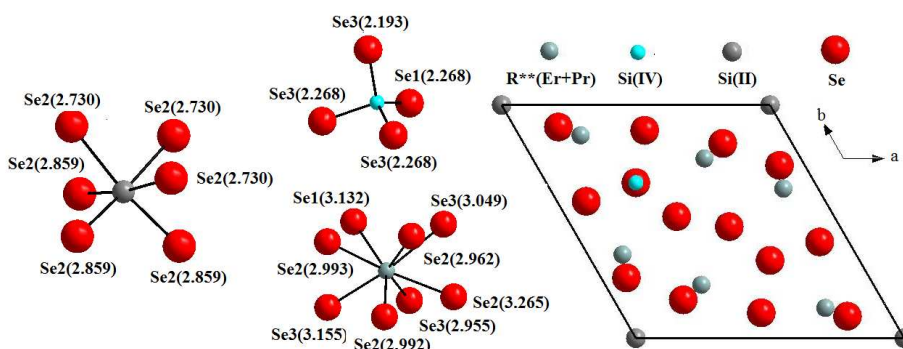
Параметри	$\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$	$\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$
Число формульних одиниць (Z)	2	2
Просторова група	$P6_3$ (no. 173)	$P6_3$ (no. 173)
a, (нм)	1.05890(4)	1.04790(3)
c, (нм)	0.59952(3)	0.59735(2)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	0.58216(6)	0.56807(5)
Кількість атомів в комірки	23.3	23.3
Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> )	6.0402(7)	6.2075(5)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	901.406	956.99
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	CSD	CSD
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	17	13
$2\theta$ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100.02; 0.497	100.02; 0.497
$R_I$	0.0552	0.0447
$R_P$	0.1703	0.1549
Фактор шкали	0.2300(1)	0.17602(0)
Вісь текстури і параметр	[111] 1.2(2)	[111] 1.2(2)

**Рис. 1.** Теоретична та експериментальна дифрактограми сполуки  $\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  та їх різницєва.**Рис. 2.** Теоретична та експериментальна дифрактограми сполуки  $\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  та їх різницєва.

Таблиця 2. Параметри атомів для сполук  $\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$  та  $\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$ 

$\text{Er}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$					
Атоми	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
R1*	6(c)	0.1297(2)	0.3587(2)	0.0434(5)	1.19(4)
Si1	2(b)	1/3	2/3	0.599(2)	0.6(4)
Si2	2(a)	0	0	-0.262(3)	0.9(3)
Se1	6(c)	0.2587(2)	0.1645(3)	0.042(7)	0.40(10)
Se2	6(c)	0.5216(3)	0.1087(3)	0.2673(5)	0.34(10)
Se3	2(b)	1/3	2/3	0.2511(8)	0.52(9)
$\text{Er}_{1.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$					
Атоми	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
R1**	6(c)	0.1293(1)	0.3581(1)	0.0309(5)	1.047(2)
Si1	2(b)	1/3	2/3	0.616(3)	1.102(4)
Si2	2(a)	0	0	0.737(3)	0.461(3)
Se1	2(b)	1/3	2/3	0.2489(8)	0.695(7)
Se2	6(c)	0.2571(2)	0.1623(2)	0.0071(6)	1.080(9)
Se3	6(c)	0.5224(3)	0.1067(3)	0.2665(5)	1.002(10)

\* R1 – 0.5 Er + 0.5 La; Si1 – 0.67 Si                      \*\* R1 – 0.5 Er + 0.5 Pr; Si1 – 0.67 Si

Рис. 3. Елементарна комірка сполуки  $\text{Er}^{3+}_{1.5}\text{La}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.67}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$  та відстані між атомами в координаційних многогранниках для атомів Si(IV), Si(II) та R(Er + La).Рис. 4. Елементарна комірка сполуки  $\text{Er}^{3+}_{1.5}\text{Pr}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.67}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$  та відстані між атомами в координаційних многогранниках для атомів Si(IV), Si(II) та R(Er + Pr).

У структурі тетравної сполуки  $\text{Er}^{3+}_{1.5}\text{Pr}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.67}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$  ПСТ  $bc$  також заселена сумішшю атомів Er і Pr. ПСТ  $bc$  фіксувалася при розрахунках із метою збереження електронейтральності сполуки, а

також це стабілізувало теплові та анізотропні параметри. Координаційне оточення атомів наступне: R1\*\*(Er + Pr) центрований в тригональній призмі з двома додатковими атомами  $[\text{R}_1(\text{Er} + \text{Pr})_4\text{Se}_2_3\text{Se}_3_1\text{Se}_1]$  (рис. 4);

Si(II) скоординований в октаедрі  $[M_16Se_2]$ , а атом Si(IV) має тетраедричне оточення із атомів Селену:  $[Si(IV)3Se_31Se_1]$ . Заміна атома La на Pr призводить до зменшення параметрів елементарної комірки, що пояснюється зменшенням радіусу атома при переході від La до Pr.

### ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вперше вивчено кристалічну структуру нових тетрарних сполук. Тетрарні сполуки  $Er_{1.5}La_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  та  $Er_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  кристалізуються у гексагональній сингонії (ПГ  $P6_3$ ) з параметрами елементарних комірок:  $a = 1.05890(4)$  нм і  $c = 0.59952(3)$  нм та  $a = 1.04790(3)$  нм і  $c = 0.59735(2)$  нм. Вивчення кристалічної структури сполук  $Er_{1.5}La_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  та  $Er_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  має перспективу, що пов'язана із статистичним розподілом у їх структурі двох типів атомів Si(II) та Si(IV). У перспективі плануються дослідження електричних та магнітних властивостей отриманих тетрарних сполук.

Стаття надійшла до редакції: 20.05.2017.

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$ COMPOUNDS

Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Fedorchuk A.O.

The existence of new quaternary compounds  $Er_{1.5}La_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  (space group  $P6_3$ , Pearson code  $hP23$ ,  $a = 10.5890(4)$  Å,  $c = 5.9952(3)$  Å,  $R_I = 0.0552$ ) та  $Er_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  (space group  $P6_3$ , Pearson code  $hP23$ ,  $a = 10.4790(3)$  Å,  $c = 5.9735(2)$  Å,  $R_I = 0.0447$ ). The method of powder studied their crystal structure. Atoms  $R^*(Er+La)$  and  $R^{**}(Er+Pr)$  located in trigonal prisms with two additional atoms,  $Si^{II}$  localized in the octahedron, and the atoms  $Si^{IV}$  are localized in tetrahedrons.

### Список використаних джерел

1. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of  $R_3Co_{0.5}GeS_7$  ( $r = \text{rare earth}$ ). *C. A. 55<sup>st</sup> P. Cryst. M.*. 27-29 June, 2013, Wroclaw, Poland. 2013, A. 47.
2. Смітюх О.В., Савчук Р.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки  $Y^{3+}_{1.5}Pr^{3+}_{1.5}Si^{4+}_{0.75}Si^{2+}Se^{2-}_7$ . *Збірник тез доповідей XVIII Наук. молод. конф. «Проблеми та досягнення сучасної хімії» 17–20 травня 2016 року, м. Одеса, ТОВ НВП «Інтерсервіс», м. Київ. 2016. С. 132.*
3. Смітюх О.В., Савчук Р.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д. Система  $SiSe_2 - Er_2Se_3 - Pr_2Se_3$ . *Збірник тез доповідей XIX Наук. молод. конф. «Проблеми та досягнення сучасної хімії» 26–28 квітня 2017 року, м. Одеса. 2017. С. 104.*
4. Смітюх О.В., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполук  $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  та  $Du_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$ . *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2016, 2(36), 18–21.
5. Akselrud L., Grin Y. Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805.