

УДК 538.315:(546.55/.59+546.152+546.22+546.23)

В. С. Козак, П. В. Тищенко, І. Д. Алексеюк, І. А. Івашенко, Л. Д. Гулай
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$

Встановлено існування нових тетрарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$, їх кристалічна структура досліджена методом порошку. Сполуки проіндексовані у тетрагональній сингонії, просторова група $I-4$ з параметрами комірок: $a=0.3311(2)$ нм, $c=1.04411(5)$ нм (для $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$), $a=0.55821(3)$ нм, $c=1.0981(2)$ нм (для $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$). У структурах тетрарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ атоми Ga займають дві правильні системи точок ($2a$ і $2c$) і мають тетраедричне оточення $[\text{Ga}_14\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{Ga}_24\text{S}(\text{Se})_1]$; положення Ga_1 ($2a$) і Ga_2 ($2c$) заповнені на 80 %. Статистичні суміші M_1 (Cu + Ga) і M_2 (Cu + Ga) займають дві правильні системи точок ($2b$ і $2d$) і оточені тетраедрами $[\text{M}_14\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{M}_24\text{S}(\text{Se})_1]$. Статистичні суміші M_1 ($2b$) і M_2 ($2d$) мають такий склад: 50 % Cu і 20 % Ga, 30 % позицій не заповнені.

Ключові слова: кристалічна структура, халькогалогеніди.

Одним з напрямку пошуку нових матеріалів є ускладнення компонентного складу сполук. Тому отримання нових тетрарних халькогалогенідів і дослідження їх кристалічної структури стали об'єктом такого пошуку. Тернарні та тетрарні халькогеніди та халькогалогеніди з тетраедрично координованими катіонами відносяться до класів сполук, які викликають значний інтерес в дослідників [1,2]. Згідно з літературними даними [3] було виявлено, що у системах $\text{Cu}(\text{Ag})\text{Cl}(\text{Br},\text{I}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se},\text{Te})$, утворюються тетрарні сполуки складу $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (де А – Cu, Ag; В–In; X–S, Se, Te; Y–Cl, Br, I), термодинамічні властивості яких досліджено в роботі [4]. Інших робіт, де в якості металічного компонента В окрім In виступає Ga, нами не виявлено. Все це зосередило нашу увагу на сполуках типу $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (де А – Cu; В–Ga; X–S, Se; Y–I).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки стехіометричного складу масою 1 г готували сплавлянням розрахованих і зважених на вагах моделі ВЛР – 200 простих Ga, S, Se та свіжоотриманої бінарної CuI чистотою не менше 99,99 мас.% у вакуумованих до залишкового тиску 0.1 Па і запаяних кварцевих ампулах в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури. Сірка попередньо очищувалася двохразовою вакуумною перегонкою. Максимальна температура синтезу становила 1170 К, витримка 4 години, охолодження до 770 К проводили зі швидкістю 20 К/год, витримка 300 годин, після чого проводили гартування взірців у 20%-ний водний розчин NaCl.

Дослідження кристалічної структури тетрарної фази здійснювали методом порошку. Масиви експериментальних інтенсивностей зразків отримували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, інтервал зйомки

$10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок сканування 0.05° , час експозиції 20 сек.). Розрахунки та уточнення кристалічної структури проводили з використанням комплексу програм WinCSD [5].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено існування нових тетраарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$. Аналіз hkl індексів рефлексів вказав на тетрагональну сингонію, пр. гр. $I-4$, у якій проведено розшифровку та уточнення структури. У таблиці 1 наведено умови рентгєнівського експерименту та результати розрахунку кристалічних структур.

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічних структур

Table 1

Results of the refinement of the crystal structures

Емпірична формула	$\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$	$\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$
Просторова група	$I-4$	$I-4$
Z	2	2
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0.3311(2)$, $c = 1.04411(5)$	$a = 0.55821(3)$, $c = 1.0981(2)$
V , нм ³	0.29674(4)	0.34216(8)
Кількість атомів в комірці	14	14
Розрахована густина ($\rho/\text{см}^3$)	4.7680(6)	5.501(1)
Коефіцієнт абсорбції ($\mu/\text{см}$)	657.00	696.74
Випромінювання, Довжина хвилі (нм)	$\text{CuK}\alpha$; 0.154185	$\text{CuK}\alpha$; 0.154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	повнопрофільний	повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	10	10
$R_r; R_p$	0.0505; 0.1927	0.0555; 0.2634
Шкальний фактор	0.859(8)	0.907(7)
Вісь текстури і параметр	[1 1 0]; 2.0(1)	[1 0 0]; 1.14(5)

Експериментальні та розраховані дифрактограми сполук, а також різниці між ними, представлені на рис. 1–2.

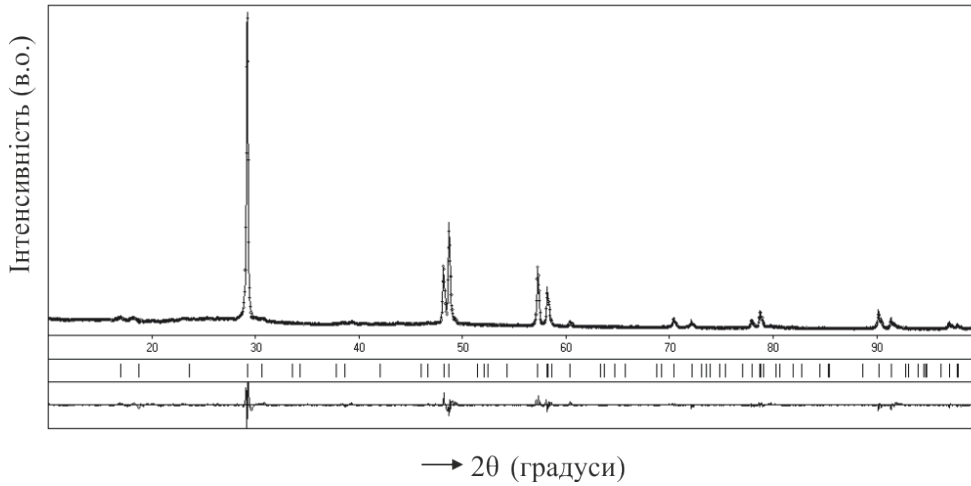


Рис. 1. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограми сполуки $CuGa_2S_3I$

Fig. 1. Experimental (dotted) and calculated (solid) diffraction patterns and their difference (bottom scale) of the $CuGa_2S_3I$ compound.

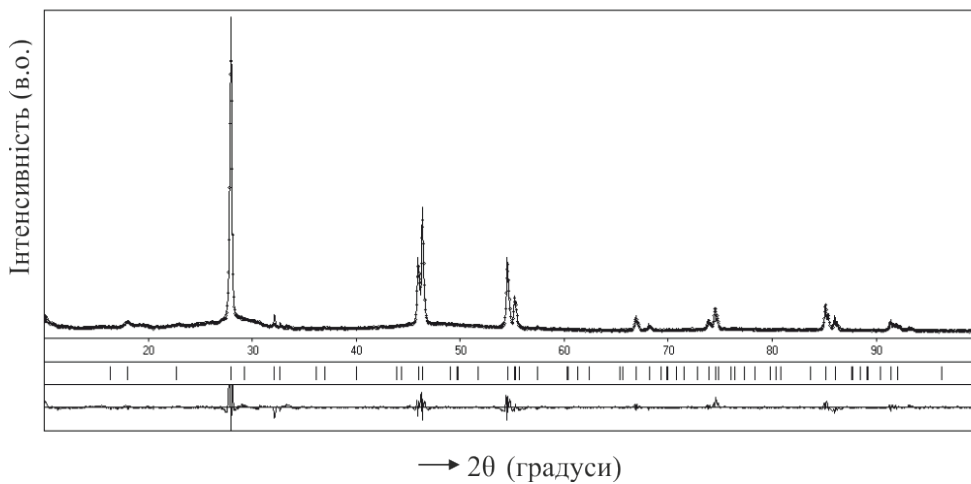


Рис. 2. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі сполуки $CuGa_2Se_3I$

Fig. 2. Experimental (dotted) and calculated (solid) diffraction patterns and their difference (bottom scale) of the $CuGa_2Se_3I$ compound.

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у структурах тетраарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ наведені у табл. 2, 3.

Таблиця 2

**Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри
в структурах сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ та $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$**

Table 2

**Refined atom coordinates and isotropic temperature displacement parameters
in the $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ та $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ structure**

Параметри атомів у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$						
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізот.}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ga_1	$2a$	0	0	0	0.8	1.7(6)
Ga_2	$2c$	0	1/2	1/4	0.8	2.4(5)
M_1	$2b$	0	0	1/2	0.5 Cu + 0.2 Ga	1.3(6)
M_2	$2d$	0	1/2	3/4	0.5 Cu + 0.2 Ga	1.2(5)
X	$8g$	0.255(2)	0.2665(13)	0.1202(4)	0.75 S + 0.25 I	1.0(2)
Параметри атомів у структурі сполуки $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$						
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізот.}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ga_1	$2a$	0	0	0	0.8	0.87(6)
Ga_2	$2c$	0	1/2	1/4	0.8	0.86(6)
M_1	$2b$	0	0	1/2	0.5 Cu + 0.2 Ga	0.85(6)
M_2	$2d$	0	1/2	3/4	0.5 Cu + 0.2 Ga	0.86(6)
X	$8g$	0.240(3)	0.260(4)	0.1209(5)	0.75 Se + 0.25 I	1.38(5)

У структурах тетраарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ (рис.3) атоми Ga займають дві правильні системи точок ($2a$ і $2c$) і мають тетраедричне оточення $[\text{Ga}_14\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{Ga}_24\text{S}(\text{Se})_1]$; положення Ga_1 ($2a$) і Ga_2 ($2c$) заповнені на 80 %. Статистичні суміші M_1 (Cu + Ga) і M_2 (Cu + Ga) займають дві правильні системи точок ($2b$ і $2d$) і оточені тетраедрами $[\text{M}_14\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{M}_24\text{S}(\text{Se})_1]$. Статистичні суміші M_1 ($2b$) і M_2 ($2d$) мають такий склад: 50 % Cu і 20 % Ga, 30 % позицій не заповнені.

Таблиця 3

Міжатомні відстані (d, нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурах досліджених сполук

Table 3

Inter-atomic distances (d, nm) and coordination numbers of the atoms (C.N.) in the structures of the investigated compounds

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Cu, Ga у структурі сполуки $CuGa_2S_3I$		
Атоми	Міжатомні відстані, нм	К.Ч.
$Ga_1 - 4X$	0.23327	4
$Ga_2 - 4X$	0.22879	4
$M_1 - 4X$	0.21979	4
$M_2 - 4X$	0.23582	4
Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Cu, Ga у структурі сполуки $CuGa_2Se_3I$		
Атоми	Міжатомні відстані, нм	К.Ч.
$Ga_1 - 4X$	0.23799	4
$Ga_2 - 4X$	0.23663	4
$M_1 - 4X$	0.23799	4
$M_2 - 4X$	0.24945	4

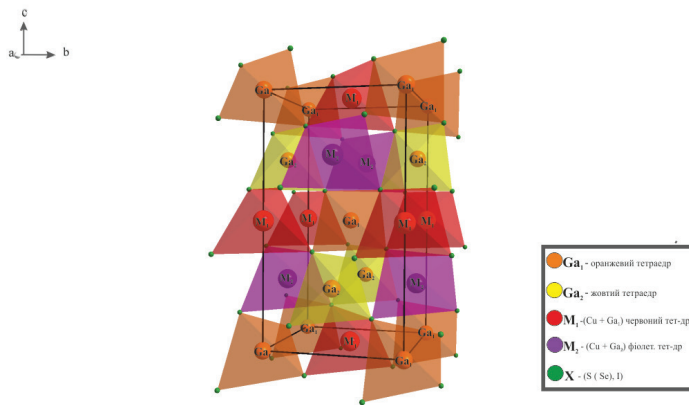


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ga та статистичних сумішей M_1 і M_2 у структурі сполук $CuGa_2S(Se)_3I$

Fig. 3. Unit cell and coordination polyhedra of the Ga atoms and statistic mixtures M_1 and M_2 in the structures of $CuGa_2S(Se)_3I$ compounds

ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вперше вивчено кристалічні структури нових тетрарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$. Вони кристалізуються у тетрагональній сингонії, просторова група $I-4$. Параметри комірок $a=0.3311(2)$ нм, $c=1.04411(5)$ нм (для $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$), $a=0.55821(3)$ нм, $c=1.0981(2)$ нм (для $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$). У структурах тетрарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ атоми Ga займають дві правильні системи точок ($2a$ і $2c$) і мають тетрадричне оточення $[\text{Ga}_14\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{Ga}_24\text{S}(\text{Se})_1]$; положення Ga_1 ($2a$) і Ga_2 ($2c$) заповнені на 80 %. Статистичні суміші M_1 (Cu + Ga) і M_2 (Cu + Ga) займають дві правильні системи точок ($2b$ і $2d$) і оточені тетрадрами $[\text{M}_14\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{M}_24\text{S}(\text{Se})_1]$. Статистичні суміші M_1 ($2b$) і M_2 ($2d$) мають такий склад: 50 % Cu і 20 % Ga, 30 % позицій не заповнені.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parthe E. Cristallochimie des Structure Tetraedriques.—Gordon & Breach science, Paris, 1972. – 349 p.
2. Hahn H., Nickels W. Über die Umsetzung von In_2Se_3 mit Kupfer (I). – und Silberhalogeniden. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1960. – Vol. 303, N 1-2. – P. 107-112. <https://doi.org/10.1002/zaac.19603030116>
3. Range K.J., Huebner H.J., Teil B. Hochdrucksynthese quaternarer Chalkogenidhalogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (A-Cu, Ag; B-In; X-S, Se, Te; Y-Cl, Br, I). // Anorg. Chem. – 1983. – Vol. 38, N 2. – P. 155 -160. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-0207>
4. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Prokhorenko S.V., Yatskov M.V., Reshetnyak O.V. Thermodynamic Properties of $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ and $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, Determined by EMF Method // Rus. J. Phys. Chem. – 2018. – Vol. 92A, N 1. – P.19-23. <https://doi.org/10.1134/s0036024418010168>
5. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – Vol. 47, N 2. – P. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>

Стаття надійшла до редакції 22.09.2019

**В. С. Козак, П. В. Тищенко, І. Д. Алексеюк, І. А. Івашенко,
Л. Д. Гулай**

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки,
пр. Воли 13, 43025 г. Луцк, Украина
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$

При исследовании систем типа $\text{AY-B}_2\text{X}_3$ образуются тетрарные соединения состава $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (где А–Cu, Ag В–In; X–S, Se, Te; Y–Cl, Br, I). Наше внимание было сосредоточено на соединениях типа $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (где А–Cu; В–Ga; X–S, Se; Y–I). Методом рентгеноструктурного анализа было установлено существование новых тетрарных соединений $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ и методом порошка исследована их кристаллическая структура. Соединения синтезировались прямым одготемпературным методом из простых веществ меди, галлия, серы и свежеполученного йодида меди (I). Сера предварительно подвергалась двухразовой вакуумной перегонке. Соединения $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ проиндексированы в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I-4$ с параметрами ячеек: $a = 0.3311(2)$ нм, $c = 1.04411(5)$ нм для сульфурсодержащего соединения, $a = 0.55821(3)$ нм, $c = 1.0981(2)$ нм для селенсодержащего соединения. В структуре тетрарных соединений атомы галлия занимают две правильные системы точек ($2a$ и $2c$) и имеют тетрадрическое окружения $[\text{Ga}_14\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{Ga}_24\text{S}(\text{Se})_1]$. Положения Ga_1 ($2a$) и Ga_2 ($2c$) заполнены на 80%. Статистические смеси M_1 (Cu + Ga) и M_2 (Cu + Ga) занимают две правильные системы точек ($2b$ и $2d$) и окружены тетрадрами $[\text{M}_14\text{S}(\text{Se})_1]$,

$[\text{M}_1, 4\text{S}(\text{Se})_1]$. Статистические смеси M_1 (2b) и M_2 (2d) имеют следующий состав: 50% Cu и 20% Ga, 30% позиции не заполнены.

Ключевые слова: кристаллическая структура, халькогалогениды.

**V. S. Kozak, P. V. Tyshchenko, I. D. Olekseyuk, I. A. Ivashchenko,
L. D. Gulay**

Eastern European National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine
E-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS $\text{CuGa}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{I}$

One of the directions for finding new materials is to complicate the component composition of the compounds. Therefore, the acquisition of new tetrachloride halogens and the study of their crystalline structure have become the object of this search. Ternary and quaternary chalcogenides and chalcogenohalogenides with tetrahedral coordination cations are among the classes of compounds that are of great interest to researchers.

The tetrahedral compounds of the composition $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ are formed in the systems $\text{AY} - \text{B}_2\text{X}_3$ (where A – Cu, Ag; B – In; X – S, Se, Te; Y – Cl, Br, I). Our attention was focused on the compounds where A is Cu, B is Ga; X is S, Se; Y is I). By the X-ray phase analysis method, the existence of new quaternary compounds $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ have been established and their crystal structures have been studied by the powder method. Compounds were synthesized by a direct single-temperature method from simple substances of copper, galium, sulfur, and freshly obtained copper (I) iodide. Sulfur had been previously cleaned by a two-time vacuum distillation method. The crystal structures of these compounds were determined from data sets obtained on the 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 sec. exposure at each point). The computation of the crystal structure of the quaternary compounds $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ was performed using WinCSD software package. Compounds $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$ have been indexed in tetragonal syngony, space group *I-4* with cell parameters: $a = 0.3311$ (2) nm, $c = 1.04411$ (5) nm for the sulfur-containing compound, $a = 0.55821$ (3) nm, $c = 1.0981$ (2) nm for the selenium-containing compound. The unit cell contains 14 atoms. The coordinates of the atoms and the isotropic displacement parameters have satisfactory values. In the structures of the compounds, the galium atoms occupy two regular point positions (2a and 2c) and have tetrahedral environments $[\text{Ga}_1, 4\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{Ga}_2, 4\text{S}(\text{Se})_1]$. The positions of Ga_1 (2a) and Ga_2 (2c) are 80% filled. The statistical mixtures M_1 (Cu + Ga) and M_2 (Cu + Ga) occupy two regular point systems (2b and 2d) and are surrounded by the tetrahedra $[\text{M}_1, 4\text{S}(\text{Se})_1]$, $[\text{M}_2, 4\text{S}(\text{Se})_1]$. The statistical mixtures M_1 (2b) and M_2 (2d) have the following composition: 50% Cu and 20% Ga, 30% of the position is not filled.

Keywords: crystalstructure, chalcogenohalogenides.

REFERENCES

1. Parthe E. *Cristallochimie des Structure Tetraedriques*. Gordon & Breach science, Paris, 1972, 349 pp.
2. Hahn H., Nickels W. *Über die Umsetzung von In_2Se_3 mit Kupfer (I) – und Silberhalogeniden*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1960, vol. 303, no 1-2, pp. 107-112. <https://doi.org/10.1002/zaac.19603030116>
3. Range K.J., Huebner H.J., Teil B. *Hochdrucksynthese quaternärer Chalkogenidhalogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ (A-Cu, Ag; B-In; X-S, Se, Te; Y-Cl, Br, I)*. Anorg. Chem., 1983, vol. 38, no 2, pp. 155 -160. <https://doi.org/10.1515/znbr-1983-0207>
4. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Prokhorenko S.V., Yatskov M.V., Reshetnyak O.V. *Thermodynamic Properties of AgIn_2Te_3 and $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, Determined by EMF Method*. Rus. J. Phys. Chem., 2018, vol. 92A, no 1, pp.19-23. <https://doi.org/10.1134/s0036024418010168>
5. Grin Y., Akselrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst., 2014, vol. 47, no 2, pp. 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>