

УДК 546.548.232.6:(546.656+546.571+546.289+546.23)

Н. М. Блашко¹, О. В. Марчук¹, О. В. Смітюх¹, А. О. Федорчук²¹ Кафедра хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна² Кафедра неорганічної та органічної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 м. Львів, УкраїнаE-mail: Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$
($x = 0,10; 0,15$)**

Зразки стехіометричних складів $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$, масою один грам кожен, отримані спіканням елементарних компонентів у вакуумованих кварцевих контейнерах (10^{-2} Па) за максимальної температури синтезу 1150°C . Кристалічна структура селенідів $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,4}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ ($a = 1,06466(4)$ нм, $c = 0,60552(3)$ нм, $R_1 = 0,0511$, $R_p = 0,2455$) та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,6}\text{Ge}_{1,1}\text{Se}_7$ ($a = 1,06556(2)$ нм, $c = 0,60583(2)$ нм, $R_1 = 0,0618$, $R_p = 0,2068$) вивчена рентгенівським методом порошку. Досліджені структури належать до структурного типу (СТ) $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ (ПГ $P6_3$; СП $hP24$). У цих структурах атоми празеодиму розташовані в ПСТ $6c$ і разом з атомами селену формують тригональні призми з двома додатковими атомами $[\text{PrSe}_4\text{Se}_2\text{Se}_3]$ (КЧ = 8). Атоми статистичних сумішей M1 ($0,15\text{Ge} + 0,40\text{Ag}$) та M2 ($0,10\text{Ge} + 0,60\text{Ag}$), що займають ПСТ $2a$, розташовані в трикутниках $[\text{M}3\text{Se}_2]$. Атоми Ge, що локалізовані в ПСТ $2b$, мають тетраедричне оточення $[\text{GeSe}_3\text{Se}_3]$ з атомів селену. При збільшенні вмісту аргентуму спостерігається збільшення параметрів елементарної комірки за рахунок розмірного фактору. Германійвмісні селеніди $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ на основі празеодиму є перспективними халькогенідними фазами на основі яких можуть бути створені матеріали для нелінійної оптики.

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

ВСТУП

Перспективним напрямком розвитку напівпровідникових технологій на сьогодні є дослідження халькогенідних систем у структурі яких є лантаноїди. Атоми кольорових металів, зазвичай, мають велике координаційне оточення. Їх присутність у комірки створює відповідну кристалохімічну впорядкованість, у якій такі атоми займають внутрішньо-об'ємні ПСТ. Таким чином, об'єми їхніх поліедрів відіграють ключову роль у приналежності структури до нижчої та середньої категорії сингоній. У більшості випадків, елементарна комірка таких структур є видовженою в одному з напрямків, наприклад, відносно осі c . І тому характерно, що для сполук за участю лантаноїдів притаманна гексагональна або тригональна сингонії [1–4]. У таких системах є висока ймовірність існування нових сполук, складних фаз і твердих розчинів, що мають перспективу практичного використання [6–7]. Вивчення кристалічної структури РЗМ-вмісних тетраарних сполук є важливим,

оскільки такі матеріали не забруднюють навколишнього середовища і володіють напівпровідниковими властивостями [8–9]. Окрім того, як було зазначено вище, структури є нецентросиметричними (ПГ $P6_3$, СП $hP24$), а це в свою чергу збільшує можливість їх використання у приладах нелінійної оптики.

У роботі вперше представлені результати експериментального дослідження кристалічної структури селенідів $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$ ($x = 0,10; 0,15$), що кристалізуються у структурному типі $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ (ПГ $P6_3$, СП $hP24$).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез сплавів (загальна маса кожного становила 1,0 г) для дослідження кристалічних структур селенідів $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг.% в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Сплавлення простих речовин здійснювали у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах згідно технологічного режиму: нагрів до температури 600 °C зі швидкістю 30 °C/год; витримка за температури 600 °C (10 години); нагрів до температури 1150 °C зі швидкістю 12 °C/год; витримка за температури 1150 °C (2 години); охолодження до температури 500 °C зі швидкістю 6 °C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °C (240 годин); гартування контейнерів із синтезованим матеріалом у воду кімнатної температури без розвакуування.

Рентгеноструктурні розрахунки фаз $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$ ($x = 0,10; 0,15$) здійснювали за дифрактограмами, які були отримані в межах $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ на рентгеновському апараті ДРОН 4–13 (CuK_α -випромінювання; крок сканування – $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с).

Розрахунок кристалічних структур $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [10]). Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Селеніди стехіометричних складів $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ синтезовані на основі халькогеніду $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ [12] шляхом часткового заміщення атомів германію в ПСТ $2a$ атомами аргентуму. За температури відпалу (500 °C) із збільшенням вмісту аргентуму параметр a гексагональної комірки синтезованих селенідів зростає від 1,06466 до 1,06556 нм, параметр c зростає від 0,60552 до 0,60583 нм, а параметр V – від 0,59440 до 0,59571 нм³. Для детального вивчення кристалічних структур $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ застосовано X-променевий метод порошку та на основі комплексу проведених розрахунків встановлено приналежність цих структур до гексагональної сингонії (ПГ $P6_3$; СП $hP24$). У таблиці 1 наведено умови проведеного експерименту та кристалографічні характеристики структури синтезованих селенідів. Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав

Таблиця 1

Результати розрахунку кристалічних структур
 $Pr_3Ag_xGe_{1,25-x}Se_7$ ($x = 0,10; 0,15$)

Table 1

The results of the calculation of the crystal structures
of the $Pr_3Ag_xGe_{1,25-x}Se_7$ ($x = 0,10; 0,15$)

Склад	$Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$	$Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$
a , (нм)	1,06466(4)	1,06556(2)
c , (нм)	0,60552(3)	0,60583(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,59440(7)	0,59571(4)
Кількість атомів в комірни	23	23
Густина (обрахована) (г/см ³)	6,1571(7)	6,2435(4)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1227,34	1249,31
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185	
Дифрактометр	ДРОН 4–13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	WinCSD	
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	19	18
2θ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100,02; 0,497	100,00; 0,497
R_f	0,0511	0,0618
R_p	0,2455	0,2068
Фактор шкали	0,26881(2)	0,29082(2)

на приналежність структур $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$ та $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$ до структурного типу La_3CuSiS_7 (ПГ $P6_3$; СП $hP24$), [13].

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 2) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми при цих параметрах атомів представлені на рис. 1 та рис. 2.

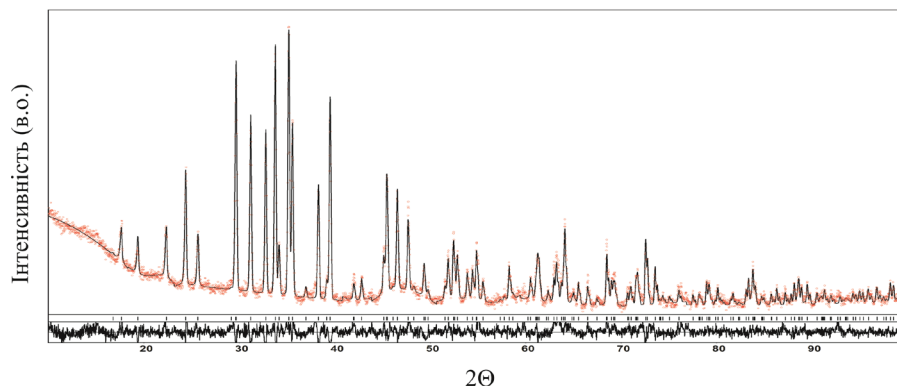


Рис. 1. Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми селеніду $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$.

Fig. 1. Observed, calculated and difference diffraction patterns of $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ selenide.

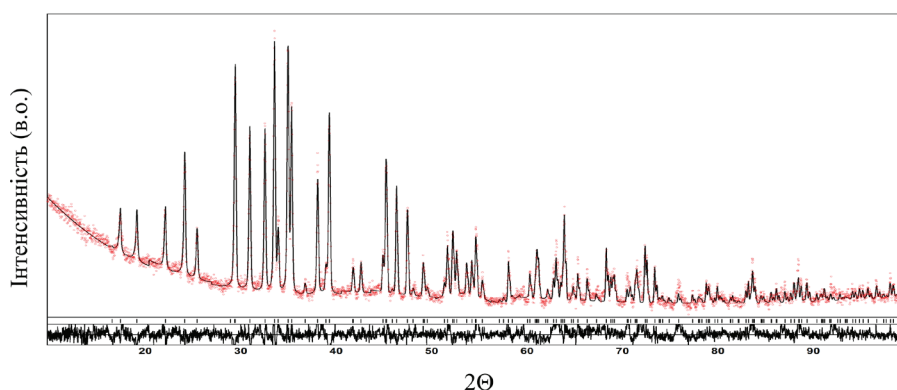


Рис. 2. Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми селеніду $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$.

Fig. 2. Observed, calculated and difference diffraction patterns of $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ selenide.

Елементарну комірку та координаційні поліедри у структурі синтезованих фаз зображено на рисунку 3. Параметри цих поліедрів у структурах $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ представлено у таблиці 3. Кристалічні структури $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ сформовані тригональними призмами $[\text{PrSe}_4\text{Se}_2\text{Se}_3]$, що мають два додаткових атоми селену (КЧ = 8). Тригональні призми між собою утворюють спільні вершини і ребра. Із за незначного індексу спотворення (розрахований за довжинами зв'язків) ефективно координаційне число атомів празеодиму становить $\approx 7,81$.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів
у структурі $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$

Table 2

Coordinates and isotropic parameters of atomic displacement
in the structure of $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
Pr	0,1275(2)	0,3566(2)	0,0699(7)	0,66(4)
M1	0	0	0 *	2,2(3)
Ge	1/3	2/3	0,6624(10)	0,6(2)
Se1	1/3	2/3	0,2742(14)	0,9(2)
Se2	0,2674(3)	0,1706(4)	0,0625(10)	0,70(8)
Se3	0,5166(5)	0,0984(5)	0,3114(8)	0,74(9)

* – зафіксовано; M1–0,15 Ge + 0,40 Ag.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів
у структурі $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$

Table 3

Coordinates and isotropic parameters of atomic displacement
in the structure of $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
Pr	0,1269(2)	0,3574(2)	0,0727(6)	0,97(7)
M2	0	0	0 *	1,7(2)
Ge	1/3	2/3	0,6558(10)	1,3(2)
Se1	1/3	2/3	0,2741(12)	1,0(2)
Se2	0,2681(3)	0,1747(3)	0,0626(9)	0,85(13)
Se3	0,5202(4)	0,1014(4)	0,3091(6)	0,9(2)

* – зафіксовано; M2–0,10 Ge + 0,60 Ag.

Варто відзначити, що введення у структуру $Pr_3Ge_{1,48}Se_7$ атомів аргентуму сприяє тому, що тригональна призма [Pr 8Se] стає більш симетричною. У структурі $Pr_3Ge_{1,48}Se_7$ [12] індекс спотворення тригональної призми [Pr 8Se] становить 0,0256, а для атомів празеодиму ефективне координаційне число становить $\approx 7,71$.

Ще більш спотворені призми [Pr 8Se] є у структурі $Pr_3Ge_{1,5}Se_7$. Відповідно до розрахунків, що проведені авторами дослідження [14], індекс спотворення для центрованих атомами празеодиму тригональних призми [Pr 8Se] становить 0,0258, а ефективне координаційне число для атомів празеодиму становить $\approx 7,64$.

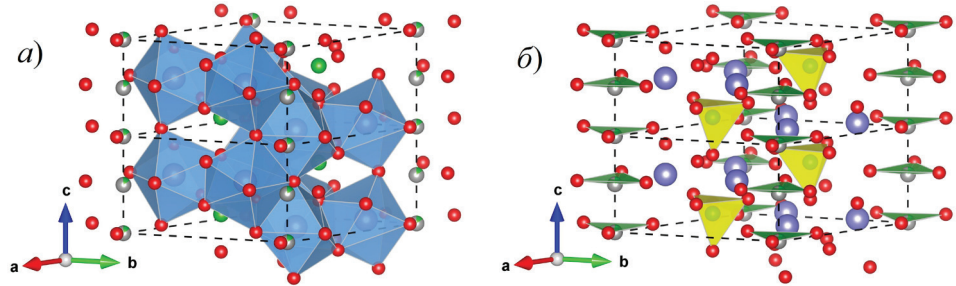


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі селенідів $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$ ($x = 0,10; 0,15$); а) $[\text{Pr Se}_1 4\text{Se}_2 3\text{Se}_3]$, б) $[\text{M } 3\text{Se}_2]$ і $[\text{Ge Se}_1 3\text{Se}_3]$.

Fig. 3. The unit cell and coordination polyhedra in the structure of $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$ ($x = 0,10; 0,15$) selenides; а) $[\text{Pr Se}_1 4\text{Se}_2 3\text{Se}_3]$, б) $[\text{M } 3\text{Se}_2]$ and $[\text{Ge Se}_1 3\text{Se}_3]$.

Таблиця 4

Параметри поліедрів $[\text{Pr } 8\text{S}]$ і $[\text{Ge } 4\text{S}]$ у структурах $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$

Table 4

Parameters of polyhedra $[\text{Pr } 8\text{S}]$ and $[\text{Ge } 4\text{S}]$ in the structures $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$

Параметр	$\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$	$\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$
$[\text{Pr Se}_1 4\text{Se}_2 3\text{Se}_3]$		
$\delta(\text{Pr} - \text{Se})$, нм	0,2991–0,3184	0,2992–0,3204
$\delta(\text{Pr} - \text{Se})_{\text{ср.}}$, нм	0,3089	0,30950
Індекс спотворення	0,02075	0,02255
V , нм ³	5,1320	5,15389
КЧ / КЧ _{сф}	8 / 7,81	8 / 7,82
$[\text{Ge Se}_1 3\text{Se}_3]$		
$\delta(\text{Ge} - \text{Se}3)$, нм	0,2374	0,2355
$\delta(\text{Ge} - \text{Se}1)$, нм	0,2349	0,2313
$\delta(\text{Ge} - \text{Se})_{\text{ср.}}$, нм	0,23676	0,23447
Індекс спотворення	0,00386	0,00687
$\Delta\delta(\text{Ge} - \text{Se})$, %	1,05	1,74
$\text{Se}1 - \text{Ge} - \text{Se}3$, (°)	112,40	113,24
$\text{Se}3 - \text{Ge} - \text{Se}3$, (°)	106,42	105,55
$V_{\text{тегр.}}$, нм ³	0,67862	0,65692

$$\delta(\text{Pr} - \text{Se})_{\text{ср.}} = 0,125 * \Sigma \delta(\text{Pr} - \text{Se});$$

$$\delta(\text{Ge} - \text{Se})_{\text{ср.}} = 0,25 * (3 * \delta(\text{Ge} - \text{Se}3) + \delta(\text{Ge} - \text{Se}1));$$

$$\Delta\delta(\text{Ge} - \text{Se}) = ((d(\text{Ge} - \text{Se}3) - d(\text{Ge} - \text{Se}1)) / d(\text{Ge} - \text{Se}3)) * 100.$$

Атоми статистичних сумішей M1 (0,15 Ge + 0,40 Ag) та M2 (0,10 Ge + 0,60 Ag) локалізовані всередині октаєдрів. Оскільки вони знаходяться поблизу від однієї із граней октаєдра, то реальними координаційними многогранниками для статистичних сумішей M1 та M2 можна вважати моноедри (трикутники) (рисунк 4).

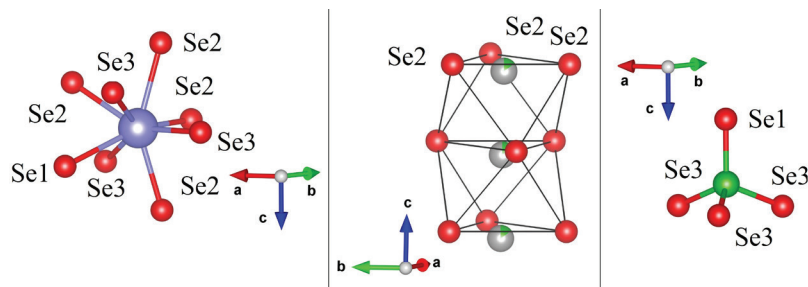


Рис. 4. Координаційне оточення у структурі полієдрів $[Pr Se_1 4Se_2 3Se_3]$, $[Ge Se_1 3Se_3]$ і $[M 3Se_2]$.

Fig. 4. The coordination surround in the structure of $[Pr Se_1 4Se_2 3Se_3]$, $[Ge Se_1 3Se_3]$ and $[M 3Se_2]$ polyhedra.

У структурах селенідів $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$ і $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$ (рис. 3) атоми Ge, що локалізовані в ПСТ $2b$, разом із атомами селену формують тетраєдри $[Ge 4Se]$. Ці тетраєдри орієнтовані в напрямку осі c та ізольовані один від одного. Незначний індекс спотворення (0,00687 (розрахований за довжинами зв'язків)) тетраєдрів $[Ge 4Se]$ свідчить про їх високу симетричність ($KЧ_{ef} = 3,99$).

ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових германійвмісних селенідів $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$ і $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$ на основі празеодиму. За результатами проведених досліджень встановлено, що ці селеніди кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ La_3CuSi_7 ; ПГ $P6_3$; СП $hP24$) з параметрами елементарних комірок: $a = 1,06466(4)$ і $c = 0,60552(3)$ нм (для $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$) та $a = 1,06556(2)$ і $c = 0,60583(2)$ нм (для $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Fedorchuk A. O., Grebenyuk A. G. Crystal structure of $R_3Si_{1,75}Se_7$ ($R = 1,5 Y + 1,5 La$) // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 765. – P. 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.025>
2. Melnychuk Kh., Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. Crystal structure of novel $R_3Fe(Co, Ni)_{0,5}Sn_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ and Ho) compounds // Struct. Chem. – 2020. – Vol. 31, N5. – P.1945–1957. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01558-0>
3. Kaczorowski D., Melnychuk Kh. O., Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure and magnetic properties of novel $La(Ce, Pr)R^xPbSi_zS_8$ ($R^x = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho$ and Er) compounds // J. Solid State Chem. – 2020. – Vol. 290. – P. 121565. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121565>
4. Marchuk O. V., Smitiukh O. V., Prots Yu., Fedorchuk A. O. Crystal structure of chalcogenides $R^xR^yR^zPbSi_2S_8$ ($R^x - La, R^y - Tb, R^z - Er$) // Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, N4. – P. 681–689. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.681-689>

5. Руда І. П., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексюк І. Д. Кристалічна структура сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) // Вісник ВДУ, серія "Хімічні науки". – 2007. – № 13. – С. 7–12.
6. Блашко Н. М., Марчук О. В., Федорчук А. О., Олексюк І. Д. Кристалічна структура сполук $Ce_3Ag_{0,45}Ga_{1,52}S_7$ та $Pr_3Ag_{0,45}Ga_{1,52}S_7$ // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2017. – № 1(37). – С. 24–27.
7. Blashko N. M., Smitiukh O. V., Marchuk O. V. The crystal structure of $La_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ and $Pr_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$ compounds // J. Phys. Chem. Solid State. – 2022. – Vol. 23, N1. – P. 96–100. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>.
8. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. Handbook on the physics and chemistry of rare earths // Elsevier Science Publishers B. – 1990. – Vol. 13, N89. – P. 191–281.
9. Lytovchenko V. G., Strikha M. V. 100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution // Europhys. News. – 2014. – Vol. 45, N1. – P. 15–18. <https://doi.org/10.1051/epn/2014101>.
10. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – Vol. 47, N2. – P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
11. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Cryst. – 2011. – Vol. 44, N6. – P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
12. Daszkiewicz M., Strok O. M., Gulay L. D., Kaczorowski D. Crystal structure of $R_3Ge_{1+x}Se_7$ (R = La, Ce, Pr, Sm, Gd and Tb, x = 0.43–0.49) and magnetic properties of $Ce_3Ge_{1,47}Se_7$ // J. Alloys. Compd. – 2010. – Vol. 508. – P. 258–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.097>.
13. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type La_3CuSiS_7 // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1972. – Vol. 6. – P. 2207–2209.
14. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type La_3CuSiS_7 // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1970. – Vol. 7. – P. 2467–2469.

Стаття надійшла до редакції 21.09.2022

N. M. Blashko¹, O. V. Marchuk¹, O. V. Smitiukh¹, A. O. Fedorchuk²

¹ Department of Chemistry and Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, Voly Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine

² Department of Inorganic and Organic Chemistry, Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, 50 Pekarska St., 79010 Lviv, Ukraine

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

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$ (x = 0,10; 0,15)

The samples of composition $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$ (x = 0,10; 0,15), weighing one gram, obtained by sintering elementary components in vacuumed quartz containers at a maximum temperature of 1150 °C.

The diffraction patterns for X-ray phase analysis were recorded at a DRON4–13 diffractometer for 2θ range of 10–100 ° (CuKα radiation, scan step 0,02 °, 20 s exposure in each point). For data processing and the determination of the crystal structure used WinCSD software package. Visualization of the crystal structure, stacking and coordination polyhedra was performed using VESTA program.

The crystal structure of the quaternary compound $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$ (a = 1,06466(4) nm, c = 0,60552(3) nm, $R_f = 0,0511$, $R_p = 0,2455$) and $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$ (a = 1,06556(2) nm, c = 0,60583(2) nm, $R_f = 0,0618$, $R_p = 0,2068$) was investigated by powder X-ray method. The structure of the compound belongs to the La_3CuSiS_7 structural type (space group $P6_3$, Pearson code $hP24$, a = 1,028 nm, c = 0,575 nm).

In this structure, the Pr atom is located in the 6c site and, together with selenium atoms, form trigonal prisms with two additional atoms [$PrSe_4Se_3Se_3$] (CN = 8). The atoms of the statistical mixture M1 (0,15 Ge + 0,40 Ag) and M2 (0,10 Ge + 0,60 Ag) occupying one site 2a are located in triangles [M_3Se_2] (CN = 3). The Ge atoms are localized in site 2b and have a tetrahedral surrounding of Selenium atoms [$GeSe_3Se_3$] (CN = 4). Atoms Se1 (site 2b) and Se3 (site 6c) also have a tetrahedral surrounding. Se2 atoms (site 6c) are surrounded

by five neighbors. Inter-atomic distances are consistent with the sum of the respective ionic radii. Germanium-containing $Pr_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ and $Pr_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ selenides based on praseodymium are promising chalcogenide phases on the basis of which materials for nonlinear optics can be created.

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

REFERENCES

1. Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Fedorchuk A. O., Grebenyuk A. G. *Crystal structure of $R_3Si_{1.75}Se_7$ ($R = 1,5 Y + 1,5 La$)*. J. Alloys Compd., 2018, vol. 765, pp. 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.025>
2. Melnychuk Kh., Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. *Crystal structure of novel $R_3Fe(Co, Ni)_{0.5}SnS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ and Ho) compounds*. Struct. Chem., 2020, vol. 31, no 5, pp. 1945–1957. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01558-0>
3. Kaczorowski D., Melnychuk Kh.O., Marchuk O.V., Gulay L.D., Daszkiewicz M. *Crystal structure and magnetic properties of novel $La(Ce, Pr)R'PbSi_7S_8$ ($R' = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho$ and Er) compounds*. J. Solid State Chem., 2020, vol. 290, p. 121565. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121565>
4. Marchuk O. V., Smitiukh O. V., Prots Yu., Fedorchuk A. O. *Crystal structure of chalcogenides $R'_xR''_yR'''_zPbSi_7S_8$ ($R' = La, R'' = Tb, R''' = Er$)*. Phys. Chem. Solid State., 2021, vol. 22, no 4, pp. 681–689. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.681-689>
5. Ruda I. P., Marchuk O. V., Gulay L. D., Olekseyuk I. D. *Krystalichna struktura spolk $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ i Ho)*. Visnyk VDU, serii “Khimichni nauky”, 2007, no 13, pp. 7–12. (in Ukrainian)
6. Blashko N. M., Marchuk O. V., Fedorchuk A. O., Olekseyuk I. D. *Krystalichna struktura spolk $Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ ta $Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$* . Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Serii “Khimiiia”, 2017, no 1(37), pp. 24–27. (in Ukrainian)
7. Blashko N. M., Smitiukh O. V., Marchuk O. V. *The crystal structure of $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ and $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ compounds*. J. Phys. Chem. Solid State., 2022, vol. 23, no 1.– pp. 96–100. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>
8. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier Science Publishers B., 1990, vol. 13, no 89, pp. 191–281.
9. Lytovchenko V. G., Strikha M. V. *100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution*. Europhys. News., 2014, vol. 45, no 1, pp. 15–18. <https://doi.org/10.1051/epn/2014101> (in Ukrainian)
10. 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>
11. Momma K., Izumi F. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. J. Appl. Cryst., 2011, vol. 44, no 6, pp. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
12. Daszkiewicz M., Strok O. M., Gulay L. D., Kaczorowski D. *Crystal structure of $R_3Ge_{1+x}Se_7$ ($R = La, Ce, Pr, Sm, Gd$ and $Tb, x = 0,43-0,49$) and magnetic properties of $Ce_3Ge_{1.47}Se_7$* . J. Alloys. Compd., 2010, vol. 508, pp. 258–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.097>
13. Guittard M., Julien-Pouzol M. *Les composes hexagonaux de type La_3CuSiS_7* . Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, vol. 6, pp. 2207–2209.
14. Guittard M., Julien-Pouzol M. *Les composes hexagonaux de type La_3CuSiS_7* . Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, vol. 7, pp. 2467–2469.