УДК 546:548.3:543.442.2:548.24:
(546.56+546.665+546.666.667+549.252)

І. П. Руда – аспірант хімічного факультету Волинського державного університету імені Лесі Українки;
О. В. Марчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки;
Л. Д. Гулай – кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського державного університету імені Лесі Українки;
І. Д. Олексеюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки

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)

Роботу виконано у ВДУ ім. Лесі Українки

Рентгенівським методом полікристалу досліджено кристалічну структуру сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R= Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) (структурний тип $Dy_3Ge_{1,25}S_7$, просторова група $P6_3$, символ Пірсона *hP*23,34). Для атомів статистичної суміші M(R + Pb) многогранниками є тригональні призми з одним додатковим атомом. Атоми Ge1 і Ge2 мають тетраедричне і трикутне оточення відповідно. Атоми Se1 оточені тетраедрами, центрованими ззовні, а Se2 і Se3 – тетраедрами.

Ключові слова: халькогеніди, сполуки РЗМ, сполуки Pb, сполуки Ge, кристалічна структура, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Ruda I. P., Marchuk O. V., Gulay L. D., Olekseyuk I. D. Crystal Structure of the $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) Compounds. Crystal structure of the $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) ($Dy_3Ge_{1,25}S_7$ structure type, space group $P6_3$, Pearson symbol hP23,34) compounds were investigated using X-ray powder diffraction. The atoms of the statistical mixture M(R + Pb) are surrounded by trigonal prisms with one additional atom. The Ge_1 and Ge_2 atoms are surrounded by tetrahedra and triangles respectively. The Se1 atoms are surrounded by centered outside tetrahedra, the Se_2 and Se_3 by tetrshedra.

Key words: chalcogenides, rare earth compounds, Pb compounds, Ge compounds, crystal structur, X-ray powder diffraction.

Вступ

Наша робота є частиною систематичного дослідження взаємодії халькогенідів рідкісноземельних металів і плюмбуму. Кристалічна структура тетрарних сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er і Tm) (структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$, просторова група $Pmc2_1$) досліджена нами в роботах [1; 2]. Результати дослідження кристалічної структури сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) є предметом нашого дослідження.

Експериментальна частина

Зразки готувалися методом прямого сплавляння високочистих елементів у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1420 K. Гомогенізуючий відпал проводився при температурі 770 K протягом 500 год. Відпал здійснювався в муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами. Відпалені сплави загартовувались у 25%-му водному розчині NaCl. Дифрактограми зразків отримані з допомогою дифрактометра ДРОН-4-13 (CuK_α-випромінювання, $10° \le 2\Theta \le 80°$, крок зйомки 0,05°, час відліку в точці – 20 с). Визначення кристалічної структури проводилися з допомогою програми DBWS-9411 [3].

Результати дослідження та їх обговорення

При дослідженні ізотермічного перетину системи Y_2Se_3–PbSe–$GeSe_2$ при температурі 770 K виявлено існування невідомої тетрарної сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$. Однофазного зразка цієї сполуки ми не отримали, тому для дослідження використовували кількафазний. На дифрактограмі зразка, крім *hkl* рефлексів нової сполуки, були присутні рефлекси сполук Pb_2GeSe_4 [4], Y_2Se_3 [5] та $Y_{1,84}Se_{3,17}$ [6]. Аналіз індексів *hkl* рефлексів невідомої сполуки та їх інтенсивностей вказав на приналежність її

© Руда І. П., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д., 2007

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

структури до структурного типу $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ [7]. У табл. 1 наведено умови рентгенівського дослідження та кристалографічні параметри сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$.

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Формула	$Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$
Число формульних одиниць	2
Просторова група	$P6_3$
a (нм)	1,0394(1)
c (нм)	0,66361(5)
Об'єм комірки (нм^3)	0,6209(2)
Кількість атомів у комірці	23,34
Розрахована густина (г/см^3)	6,092
R_I, R_P	0,0988 0,0359
Вісь текстури і параметр	[011] 0,16(3)

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у цій моделі привело до задовільних значень фактору розбіжності (табл. 2), що вказує на правильність вибраної моделі. З метою збереження електронейтральності зарядів, склад статистичної суміші M(Y+Pb) та коефіцієнт заповнення положення Ge2 зафіксовано при складах, близьких до обрахованих. Обрахований склад тетрарної сполуки – $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$. На рис. 1 представлено експериментальну, розраховану та різницеву між ними дифрактограми для зразка $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$.

Таблиця 2

Координати атомів та теплові параметри для сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Атом	*ПСТ*	*x/a*	*y/b*	*z/c*	Заповнення	$B_{ізо.}\cdot 10^2$ (нм^2)
M	6*c*	0,3843(7)	0,1631(8)	0,402(6)	0,44Y+0,56Pb	2,3(1)
Ge1	2*b*	1/3	2/3	0,324(7)	1	2,3(1)
Ge2	2*a*	0	0	0,000*	0,67	2,3(1)
^{S}e^1	6*c*	0,255(1)	0,106(1)	0,986(6)	1	2,3(1)
Se2	6*c*	0,529(1)	0,441(1)	0,692(6)	1	2,3(1)
^{S}e^3	2*b*	1/3	2/3	0,679(7)	1	2,3(1)

* Зафіксовано.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

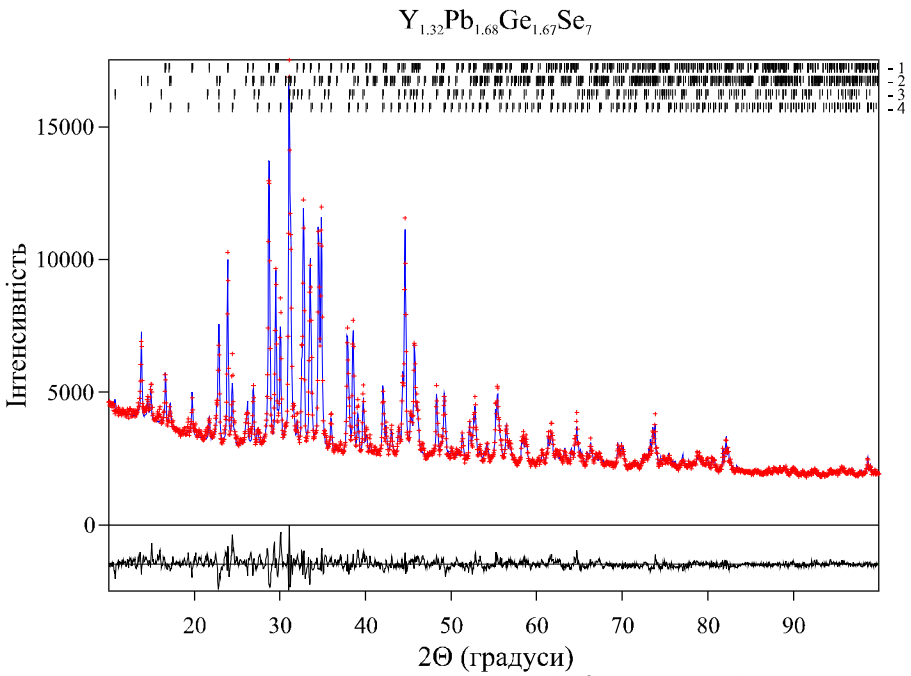

Рис. 1. *Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми для сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (1 – $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$, 2 – Y_2Se_3, 3 – $Y_{1,84}Se_{3,17}$, 4 – Pb_2GeSe_4)*

Нами також встановлено існування серії ізоструктурних сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) (табл. 3).

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho)

Сполука	*a*, нм	*c*, нм	*V*, нм^3	*ρ*, г/см^3
$La_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0590(5)	0,6612(4)	0,6421(4)	6,23
$Ce_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0542(6)	0,6604(4)	0,6356(5)	6,31
$Pr_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0520(6)	0,6623(4)	0,6347(5)	6,32
$Nd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0499(5)	0,6640(4)	0,6339(4)	6,35
$Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0442(5)	0,6627(4)	0,6257(4)	6,48
$Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0428(2)	0,6638(2)	0,6250(3)	6,53
$Tb_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0406(1)	0,66384(9)	0,6225(2)	6,57
$Dy_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0389(4)	0,6647(3)	0,6212(4)	6,61
$Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	1,0381(1)	0,6646(1)	0,6202(2)	6,64

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів M(Y + Pb), Ge1 та Ge2 у структурі сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ наведено в табл. 4. Міжатомні відстані добре узгоджуються з сумами відповідних іонних радіусів [8]. Елементарна комірка сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ і координаційні многогранники атомів у структурі цієї сполуки представлено на рис. 2. Для атомів статистичної суміші M(Y + Pb) многогранниками є тригональні призми з одним додатковим атомом. Атоми Ge1 і Ge2 мають тетраедричне і трикутне оточення відповідно; атоми Se1 оточені тетраедрами, центрованими ззовні, атоми Se2 і Se3 – тетраедрами.

Таблиця 4

Міжатомні відстані d (нм) і координаційні числа (к. ч.) атомів M та Ge в структурі сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Атоми		*d*, нм	к. ч.
M	–1Se3	0,296(3)	7
	–1Se2	0,300(4)	
	–1Se1	0,300(5)	
	–^{1}Se^{1}	$^{0,3}09^{(2)}$	

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

	$-^{1S}e^{1}$	$^{0,3}13^{(2)}$,	
	$-^{1S}e^{2}$	$^{0,3}19^{(4)}$	
	$-^{1S}e^{2}$	$^{0,3}25^{(3)}$	
Ge1	−1Se3	0,236(7)	4
	$-^{3S}e^{2}$	$^{0,242(3)}$,	
Ge2	−3Se1	0,2300	3

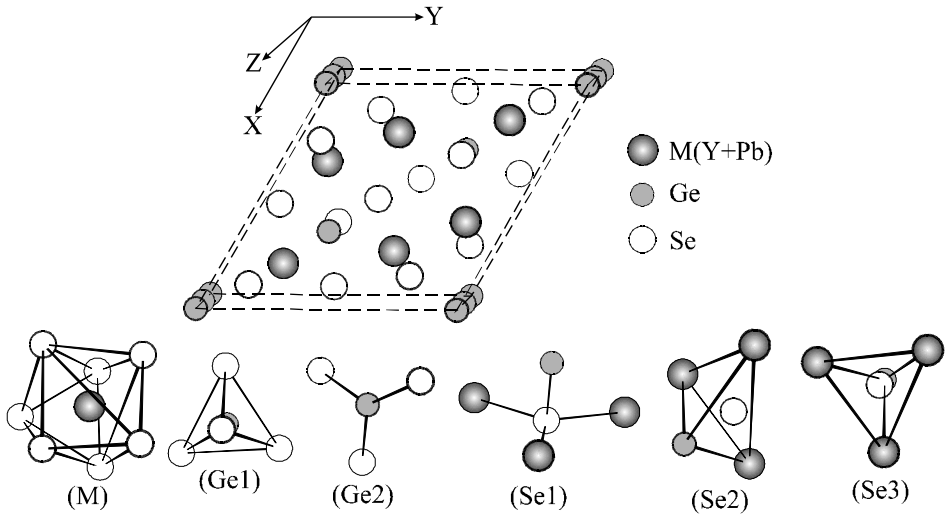

Рис. 2. *Елементарна комірка сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ та координаційні многогранники атомів*

Укладку центрованих атомами M(Y + Pb), Ge1 та Ge2 многогранників у структурі сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ показано на рис. 3. Три тригональні призми, центровані атомами M, формують блок. Центровані атомами Ge2 трикутники розташовані в цих блоках. У той же час тетраедри, центровані атомами Ge1, розташовані в кільцях із шести тригональних призм.

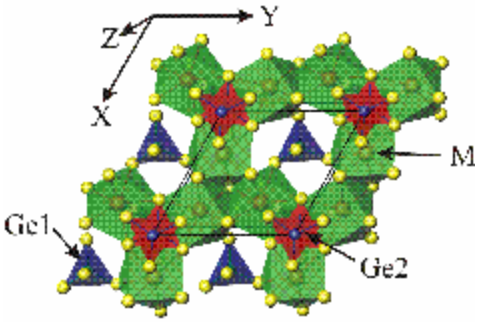

Рис. 3. *Укладка центрованих атомами M (Y+Pb), Ge1 та Ge2 многогранників у структурі*

Залежність значень періодів комірок (*a* і *c*) та об'ємів комірок (*V*) від іонних радіусів РЗМ для сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y і Ho) показана на рис. 4. Цей рисунок ілюструє ефект лантаноїдного стиску в ряду від La до Ho. Зменшення об'ємів комірок та періоду *a* добре узгоджується зі зменшенням іонних радіусів РЗМ. Зміна періоду *c* є незначною і не носить систематичного характеру.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

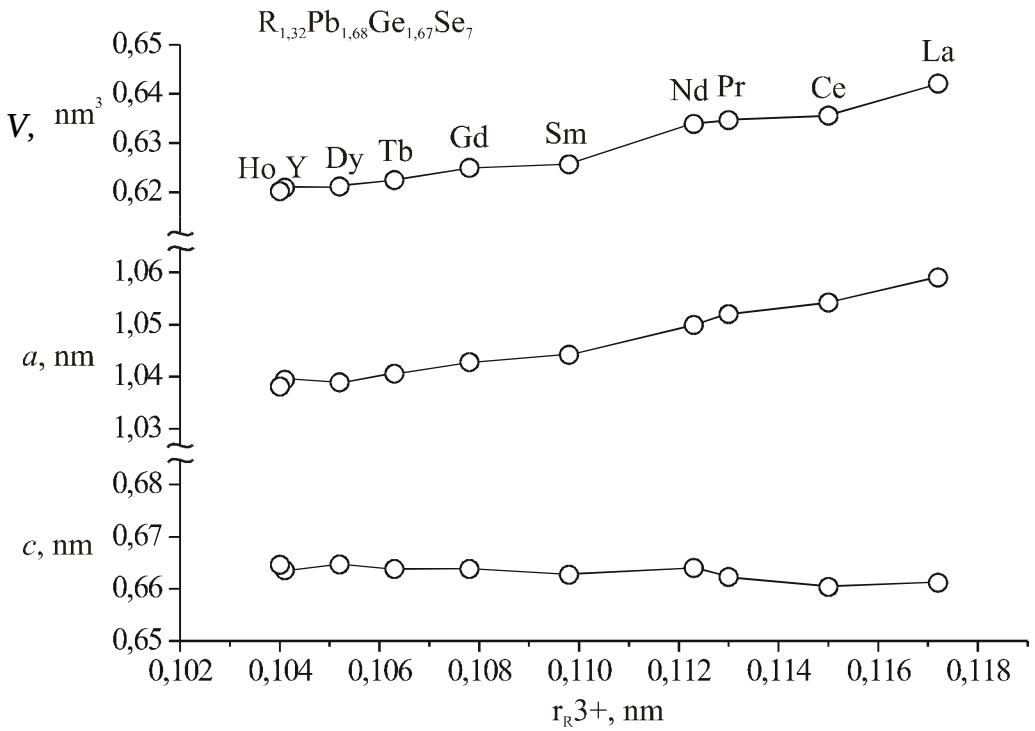

Рис. 4. *Залежність значень періодів комірок (a і c) та об'ємів комірок (V) від іонних радіусів РЗМ для сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y і Ho)*

Висновки

Рентгенівським методом полікристалу досліджено кристалічну структуру сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) (структурний тип $Dy_3Ge_{1,25}S_7$, просторова група $P6_3$, символ Пірсона *hP*23,34).

Для атомів статистичної суміші M(R + Pb) многогранниками є тригональні призми з одним додатковим атомом. Атоми Ge1 і Ge2 мають тетраедричне і трикутне оточення відповідно. Атоми Se_1 оточені тетраедрами, центрованими ззовні, атоми Se2 і Se3 – тетраедрами.

Література

1. Marchuk O. V., Ruda I. P., Gulay L. D., Olekseyuk I. D. Investigation of the Y_2S_3–PbS–SnS_2 System at 770 K // Polish J. Chem.– 2007.– Vol. 81.– P. 425–432.
2. Gulay L. D., Ruda I. P., Marchuk O. V., Olekseyuk I. D. Crystal structures of the $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm) compounds // J. Alloys Comp.– У друці.
3. Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paria-Santos C. O. Program DBWS-9411 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 1995.
4. Poduska K. M., Cario L., DiSalvo F. J., Min K., Halasyamani P. S. Structural studies of a cubic, high-temperature (α) polymorph of Pb_2GeS_4 and the isostructural $Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y$ solid solution // J. Alloys Compd.– 2002.– Vol. 335– P. 105–110.
5. Flahaut J., Laruelle P., Pardo M. P., Guittard M. N°206.– Les sulfures, selenides et tellurures L_2X_3 de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhombiques du type Sc_2S_3 // Bull. Soc. Chim. Fr.– 1965– P. 1399–1404.
6. Kim S. J., Oh H. J. Structure and physical properties of $YSe_{1,83}$ // Bull. Kor. Chem. Soc.– 1995.– Vol. 16.– P. 515–518.
7. Michelet A., Mazurier A., Collin G., Laruelle P., Flahaut J. Etude structurale des systemes Ln_2S_3–GeS_2 // J. Solid State Chem.– 1975.– Vol. 13.– P. 63–76.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst.– 1976.– Vol. A39.– P. 751–767.

Статтю подано до редколегії
18.10.2007 р.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com