

- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868, (1996)
[5] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B: Solid State. 13(12), 5188-5192, (1976)

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Блашко Н.М., Марчук О.В.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, 43025,
e-mail: blashko.nazarii@vnu.edu.ua

Багатокомпонентні халькогеніди на основі *f*-елементів систематично вивчаються на предмет дослідження кристалічної структури та фізичних властивостей. Перспективним напрямком розвитку матеріалознавства є введення у структуру халькогенідів атомів кількох РЗМ. У роботі вперше представлено результати експериментального дослідження кристалічної структури складної сульфідної фази $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ методом рентгенівської дифрактометрії.

Зразок $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ синтезували сплавленням шихти, що була приготовлена із простих речовин із високим ступенем чистоти (99,99 %) у вакуумованому (10^{-2} Па) кварцевому контейнері. Максимальна температура синтезу становила 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К. Фазовий аналіз здійснювали за рентгенограмою, яка була отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\Theta = 10 - 100^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, крок сканування – 0.02° , експозиція у кожній точці – 20 с). Розрахунок кристалічної структури виконано методом Рітвельда, який дозволяє отримати точні параметри структури шляхом аналізу дифракційних даних. Для цього використовували програмний пакет WinCSD [1], який забезпечує автоматизовану обробку та інтерпретацію результатів рентгенівської дифракції. Для візуалізації та детального аналізу структури використовували програму VESTA [2].

Теоретично розрахована, експериментально отримана та різниці між ними дифрактограми представлено на рисунку 1.

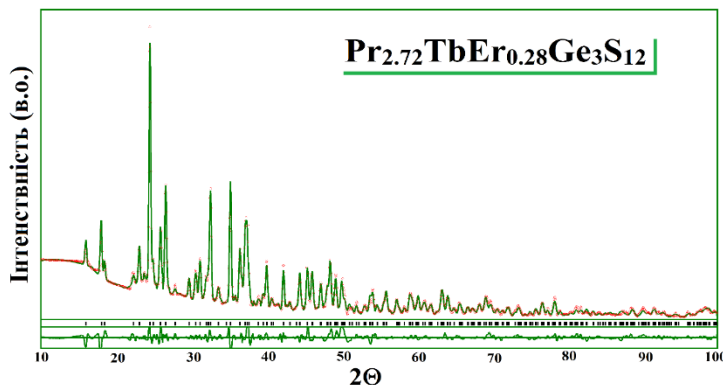


Рис. 1. Теоретична (—), експериментальна (000) та різниці між ними дифрактограми для $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ [$\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1.54185 \text{ \AA}$)].

Сульфід складу $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ синтезували на основі сполуки $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($a = 19.2856(1) \text{ \AA}$; $c = 7.98049(3) \text{ \AA}$). Він утворюється шляхом ізоморфного заміщення атомів Pr1 у ПСТ 6a атомами Er та атомів Pr2 у ПСТ 18b атомами Tb (таблиця 1), що мають менші радіуси $r_{\text{Pr}^{3+}}/r_{\text{Er}^{3+}}=1.097$ (для КЧ=9), $r_{\text{Pr}^{3+}}/r_{\text{Tb}^{3+}}=1.073$ (для КЧ=8).

На рисунку 2 представлено укладку поліедрів у структурі $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ [ПГ $R3c$ (No 161); СТ $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($a = 19.40(3) \text{ \AA}$; $c = 8.10(3) \text{ \AA}$); СП $hR114$; $a = 19.231(2) \text{ \AA}$; $c = 7.925(1) \text{ \AA}$ та $V = 2538.2(8) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0790$, $R_P = 0.1778$] а також координаційні поліедри для атомів M1 (Pr + Er), M2

(Pr + Tb) та Ge. У структурі синтезованої фази ПСТ 6a заселена сумішшю атомів Pr + Er (0.720 : 0.280), а ПСТ 18b атомами статистичної суміші M2 (Pr + Tb) у співвідношенні 0.667 : 0.333. Для атомів статистичної суміші M1 (Pr + Er) характерним є КЧ = 9, для атомів статистичної суміші M2 (Pr + Tb) характерним є КЧ = 8, а атом Ge має тетраедричне оточення із атомів S. Статистичні суміші M1 та M2 характеризуються високим вмістом Pr. Введення у структуру **Pr₄Ge₃S₁₂** рідкісноземельних металів різної природи сприяє тому, що параметри елементарної комірки зменшуються: *a* від 19.2856(1) Å до 19.231(2) Å, *c* від 7.98049(3) Å до 7.925(1) Å.

Тригональні призми [M1(Pr + Er) 9S] та [M2(Pr + Tb) 8S] стають більш деформовані в порівнянні з призмами [Pr1 9S] та [Pr2 8S]. Їх об'єми зменшуються від 55.3807 Å³ до 54.4295 Å³ (для КЧ=9), та від 46.9984 Å³ до 46.5881 Å³ (для КЧ=8). Тетраедри [Ge1 4S] майже не зазнають деформації. Середня довжина зв'язків δ (Pr1(M1) – S) зменшується від 3.0442 Å (для **Pr₄Ge₃S₁₂**) до 3.0282 Å (для **Pr_{2.72}TbEr_{0.28}Ge₃S₁₂**), а δ (Pr2(M2) – S) від 3.0159 Å (для **Pr₄Ge₃S₁₂**) до 3.0074 Å (для **Pr_{2.72}TbEr_{0.28}Ge₃S₁₂**). Параметри поліедрів у структурах **Pr₄Ge₃S₁₂** та **Pr_{2.72}TbEr_{0.28}Ge₃S₁₂** представлено в таблиці 2.

Нецентросиметричні матеріали на основі таких проміжних фаз можуть бути перспективними для нелінійної оптики.

Табл. 1. Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів
 у структурі **Pr_{2.72}TbEr_{0.28}Ge₃S₁₂**

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{iso} × 10 ² (Å ²)
M1	6a	0	0	0.00000*	0.40(5)
M2	18b	0.0032(2)	0.2316(2)	0.2037(6)	0.92(3)
Ge1	18b	0.1993	0.1863(3)	0.1541(8)	0.57(6)
S1	18b	0.1547(7)	0.3793(7)	0.162(2)	1.56(7)
S2	18b	0.1223(6)	0.0645(8)	0.2442(15)	1.75(7)
S3	18b	0.1178(8)	0.2035(8)	0.9925(15)	0.59(7)
S4	18b	0.3959(7)	0.0591(7)	0.1835(15)	2.34(7)

*—зафіксовано; M1– 0.720 Pr + 0.280 Er ; M2– 0.667 Pr + 0.333 Tb

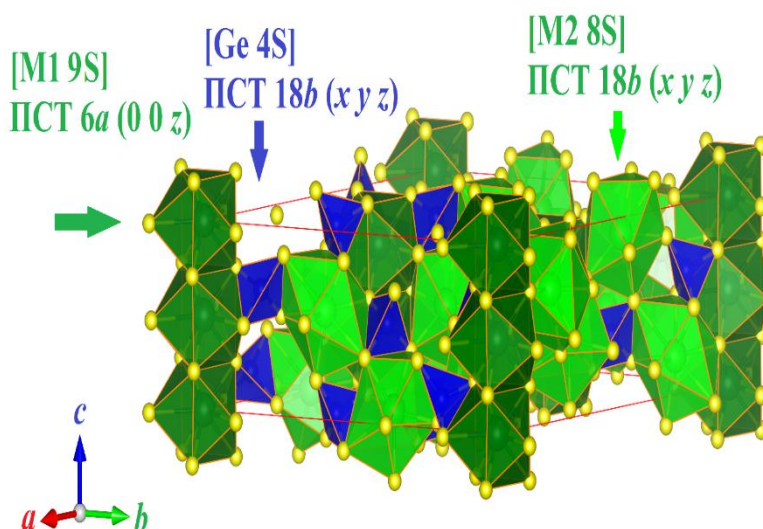
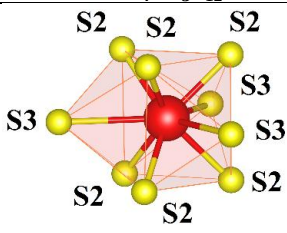
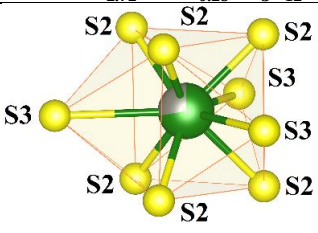
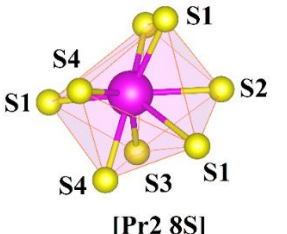
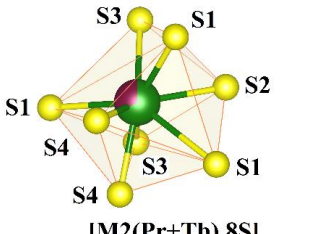
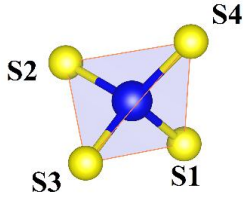


Рис. 2. Укладка поліедрів у структурі **Pr_{2.72}TbEr_{0.28}Ge₃S₁₂**

(M1: 0.720Pr+0.28Er) (M2: 0.667 Pr + 0.333 Tb)

Табл. 2. Параметри поліедрів у структурах $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ та $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Параметри	$\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	$\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
	 [Pr1 9S] Тригональна призма з трьома додатковими атомами	 [M1(Pr+Er) 9S] Тригональна призма з трьома додатковими атомами
$\delta(\text{Pr1}(\text{M1}) - \text{S})_{\text{мін-макс}}, \text{\AA}$	2.835(7) 3.409(7)	2.808(14) – 3.402(13)
$\delta(\text{Pr1}(\text{M1}) - \text{S})_{\text{сєр}}, \text{\AA}$	3.0442	3.0282
Індекс дисторсії та $\text{KЧ}_{\text{єф}}$	0.07980 (7.00)	0.08238 (5.89)
$V, \text{\AA}^3$	55.3807	54.4295
	 [Pr2 8S] Тригональна призма з двома додатковими атомами	 [M2(Pr+Tb) 8S] Тригональна призма з двома додатковими атомами
$\delta(\text{Pr2}(\text{M2}) - \text{S})_{\text{мін-макс}}, \text{\AA}$	2.832(8) – 3.546(8)	2.823(14) – 3.502(15)
$\delta(\text{Pr2}(\text{M2}) - \text{S})_{\text{сєр}}, \text{\AA}$	3.0159	3.0074
Індекс дисторсії та $\text{KЧ}_{\text{єф}}$	0.04490 (7.08)	0.04273 (7.13)
$V, \text{\AA}^3$	46.9984	46.5881
		 [Ge 4S] Тетраєдр
$\delta(\text{Ge} - \text{S2}), \text{\AA}$	2.179(9)	2.174(14)
$\delta(\text{Ge} - \text{S1}), \text{\AA}$	2.197(10)	2.175(18)
$\delta(\text{Ge} - \text{S3}), \text{\AA}$	2.186(11)	2.175(19)
$\delta(\text{Ge} - \text{S4}), \text{\AA}$	2.202(8)	2.186(15)
$\delta(\text{Ga} - \text{S})_{\text{сєр}}, \text{\AA}$	2.1911	2.1775
$\angle \text{S4} - \text{Ge} - \text{S1}, (^\circ)$	102.6(4)	102.4(6)
$\angle \text{S4} - \text{Ge} - \text{S3}, (^\circ)$	124.3(4)	124.3(7)
$\angle \text{S4} - \text{Ge} - \text{S2}, (^\circ)$	114.1(4)	114.2(7)
$V, \text{\AA}^3$	5.2556	5.1540
Індекс дисторсії та $\text{KЧ}_{\text{єф}}$	0.00396 (3.99)	0.00201 (3.99)

За результатами проведеного дослідження вперше вивчено кристалічну структуру сульфідної фази $\text{Pr}_{2.72}\text{TbEr}_{0.28}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$. Синтезований сульфід має структуру, подібну до