

СЕЛЕНІД $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ La_3CuSi_5

Блашко Назарій Миколайович¹, Марчук Олег Васильович¹,
Кордан Василь Михайлович²

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки

²Львівський національний університет імені Івана Франка

e-mail: blashko.nazarii@vnu.edu.ua

Розвиток сучасних напівпровідникових технологій потребує цілеспрямованого синтезу матеріалів із наперед заданими фізичними властивостями [1-3]. Перспективними об'єктами в цьому напрямі є халькогенідні сполуки, леговані d-елементами, зокрема на основі лантаноїдів, для яких характерне поєднання впорядкованої кристалічної структури та багатофункціональних властивостей [4-5].

Селенід $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ для дослідження кристалічної структури синтезували з простих речовин чистотою не менше 99.99 мас. % в електричній муфельній печі МП-30 з програмним керуванням технологічними процесами. Синтез здійснювали у вакуумованому до 10^{-2} Па кварцевому контейнері відповідно до такого температурного режиму: нагрівання до 700 °C зі швидкістю 40 °C/год з подальшою витримкою протягом 10 год; подальше нагрівання до 1100 °C зі швидкістю 12 °C/год і витримка за цієї температури протягом 2 год; охолодження до 500 °C зі швидкістю 6 °C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °C протягом 240 год. Завершальним етапом було гартування зразка у воду за кімнатної температури без розгерметизації кварцевого контейнера.

Елементний склад синтезованого селеніду було підтверджено методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з використанням скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU, оснащеного енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments. СЕМ-зображення та карти розподілу елементів наведено на рис. 1.

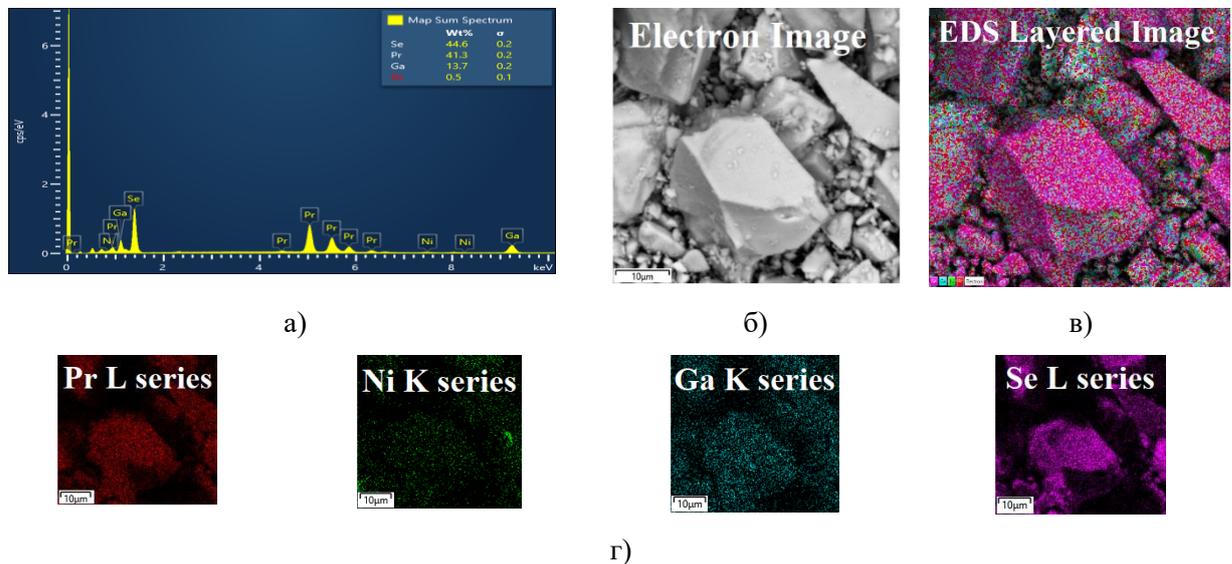


Рис. 1. Елементний вміст (а), СЕМ-зображення (б) та розподіл елементів по поверхні (в-г) селеніду $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Розрахований стехіометричний склад селеніду $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ (ат. %) відповідає значенням: Pr – 25,64; Ni – 0,85; Ga – 13,68; Se – 59,83, тоді як експериментально визначений елементний склад становить відповідно 27.58; 0.77; 18.48 та 53.17 ат. %.

Розрахунок основних структурних параметрів синтезованого селеніду здійснювали на основі дифрактограми, отриманої в інтервалі $2\Theta = 10 - 100^\circ$ на рентгенівській установці ДРОН 4-13. Зйомку проводили з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання за таких параметрів: крок

сканування 0.05° , час експозиції в кожній точці 10 с. Уточнення кристалічної структури виконували методом Рітвельда з використанням програмного пакета WinCSD [6], а візуалізацію структури здійснювали за допомогою програми VESTA [7].

Теоретична, експериментальна та різниці між ними дифрактограми для $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ представлені на рисунку 2.

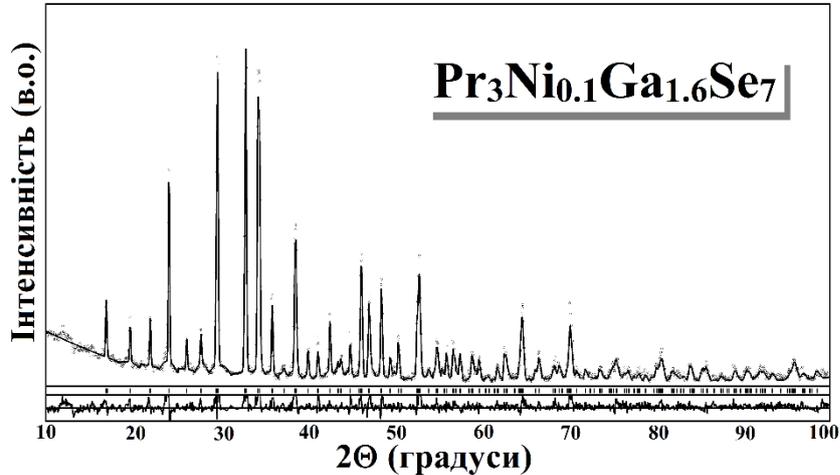


Рис. 2. Теоретична (—), експериментальна ($^{\circ\circ}$) та різниці між ними дифрактограми для $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ [CuK $_{\alpha}$ -випромінювання ($\lambda = 1.54185 \text{ \AA}$)].

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у структурі синтезованого селеніду наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
Pr	6c	0.3814(8)	0.2247(7)	0.272(2)	1.14(11)
M	2a	0	0	0.087(6)	0.9(2)
Ga	2b	1/3	2/3	0.179(4)	1.3(2)
Se1	6c	0.098(2)	0.2443(15)	0.338(2)	1.1(2)
Se2	6c	0.520(2)	0.0829(15)	0.548(2)	0.09(15)
Se3	2b	1/3	2/3	0.561(4)	0.6(2)

Елементарну комірку та координаційні поліедри $[\text{Pr Se}_7]$, $[\text{M Se}_6]$ і $[\text{Ga Se}_4]$ у структурі селеніду представлено на рисунку 3.

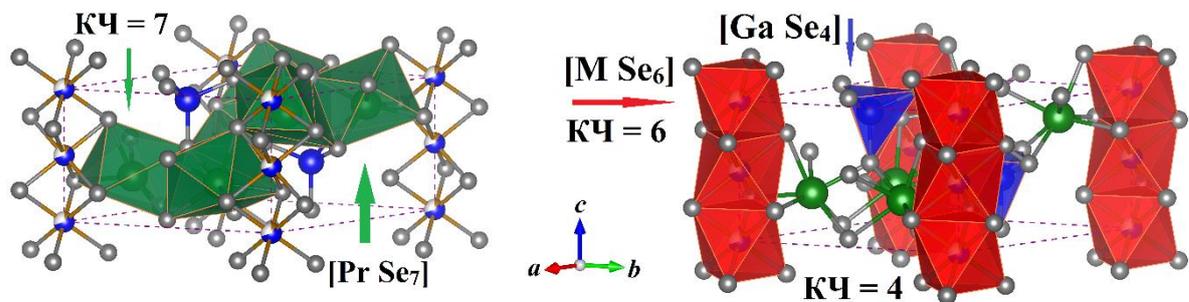


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

У структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ [8]; ПГ $P6_3$; СП $hP23.4$; $a = 10.3544(4)$ Å, $c = 6.3884(5)$ Å, $R_1 = 0.0776$; $R_p = 0.2072$) атоми Pr займають правильну систему точок (ПСТ) $6c$ та центрують тригональні призми з одним додатковими атомами [Pr Se₇]. Атоми статистичної суміші M (0.10 Fe + 0.60 Ga), які локалізовані в ПСТ $2a$, центрують октаедри [M Se₆]. Для атомів Ga характерна тетраедрична орієнтація [Ga Se₄].

Міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів Pr, M(Ni+Ga) та Ga у структурі сполуки наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Міжатомні віддалі (δ , Å) та КЧ атомів у сполуці $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Атоми		δ , Å	КЧ	Атоми		δ , Å	КЧ
Pr	- 1Se1	3.02(3)	7	M	- 3Se1	2.71(4)	6
	- 1Se1	3.035(19)			- 3Se1	2.73(4)	
	- 1Se1	3.07(3)		Ga	- 1Se3	2.44(4)	4
	- 1Se2	2.95(3)			- 3Se2	2.415(19)	
	- 1Se2	3.07(3)			M - 0.10 Ni + 0.60 Ga		
	- 1Se2	3.149(18)					
	- 1Se3	2.914(15)					

Координаційні поліедри характеризуються високою симетрією. Розраховані параметри поліедрів у структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ представлено у таблиці 3.

Таблиця 3

Параметри поліедрів у структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Параметри	Тригональна призма [Pr Se ₇]	Октаедр [M Se ₆]	Тетраедр [Ga Se ₄]
Середня довжина зв'язку, Å	3.0297	2.7203	2.4213
Об'єм поліедра, Å ³	38.6554	26.8275	7.2817
Коефіцієнт дисторсії (χ)	0.01920	0.0276	0.00395
Ефективне координаційне число	6.83	5.99	3.99

У структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ відстані між атомами Pr та селену в тригональних призмах [Pr Se₇] знаходяться в межах від $\delta(\text{Pr-Se})_{\min} = 2.914(15)$ Å до $\delta(\text{Pr-Se})_{\max} = 3.149(18)$ Å. Відстані між атомами M {0.10 Ni + 0.60 Ga} та селену в октаедрах [M Se₆] знаходяться в межах від $\delta(\text{M-Se})_{\min} = 2.71(4)$ Å до $\delta(\text{M-Se})_{\max} = 2.73(4)$ Å. Відстані між атомами Ga та селену в тетраедрах [Ga Se₄] знаходяться в межах від $\delta(\text{Ga-Se})_{\min} = 2.415(19)$ Å до $\delta(\text{Ga-Se})_{\max} = 2.44(4)$ Å.

Висновки

У результаті проведених досліджень синтезовано та детально охарактеризовано селенід $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що сполука кристалізується в гексагональній структурі типу $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ (просторова група $P6_3$) зі статистичним розподілом атомів Ni та Ga в октаедричних позиціях. Уточнені параметри елементарної комірки, координати атомів і теплові параметри свідчать про високу структурну впорядкованість синтезованої фази.

Проаналізовані міжатомні відстані, координаційні числа та параметри координаційних поліедрів [Pr Se₇], [M Se₆] і [Ga Se₄] вказують на незначну дисторсію поліедрів і добру кристалохімічну узгодженість структури. Отримані результати узгоджуються з літературними даними для споріднених халькогенідних систем і підтверджують можливість стабілізації частково заміщених тетрарних селенідів даного структурного типу.

Селенід $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ може розглядатися як перспективний об'єкт для подальших досліджень фізичних властивостей, зокрема електронних, магнітних та транспортних

характеристик, а також як модельна система для аналізу впливу часткового заміщення *d*-елементами на кристалохімію халькогенідних матеріалів на основі рідкісноземельних елементів.

Список літератури

- [1]. Mitchell K., Ibers J. *Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides*, Chem. Rev., 102(6), 1929 (2002); <https://doi.org/10.1021/cr010319h>.
- [2]. Bunzli J.C. Pecharsky V. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science Publishers B, 50, (2016).
- [3]. Calcar P.V. Dorhout P. *A study of new rare earth metal group 13 chalcogenides: structural chemistry and optical properties*, Mater. Sci. Forum, 315, 322 (1999); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.322>.
- [4]. Blashko N.M., Marchuk O.V., Fedorchuk A.O. *The crystal structure of $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ chalcogenides (R – La, Ce, Pr and Tb)*. Phys. Chem. solid state. 25(4), 677-683 (2024); <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.677-683>.
- [5]. Blashko N.M., Marchuk O.V., Kordan V.M. *Synthesis and crystal structure of the $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ selenides (R – La, Ce, Pr, Nd)*. Phys. Chem. solid state. 26(3), 556-563 (2025); <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.556-563>.
- [6]. Akselrud L., Grin Y. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*, J. Appl. Cryst., 47, 803 (2014).
- [7]. Momma K., Izumi F. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Cryst., 44, 1272 (2011).
- [8]. Guittard M., Julien-Pouzol M. *Les composés hexagonaux de type La_3CuSiS_7* , Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 2207 (1972).