

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{Si}_7$

Блашко Н.М., Марчук О.В.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

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

Складні халькогеніди рідкісноземельних елементів з нецентросиметричною гексагональною структурою виявляють великий інтерес для досліджень у галузі нелінійної оптики завдяки своїй здатності генерувати різноманітні оптичні ефекти. Це пов'язано з їхньою здатністю до взаємодії з оптичними хвилями, що призводить до таких ефектів, як зміна інтенсивності світла, генерація гармонік і ін. Ці властивості роблять їх перспективними для застосування в оптоелектроніці, телекомунікаціях та створенні нових оптичних пристроїв [1], [2]. У роботі представлено результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{Si}_7$, яка утворюється у квазіпотрійній системі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$.

Синтез зразка масою один грам для дослідження кристалічної структури $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{Si}_7$ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99.99 мас. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Синтез у вакуумованому (10^{-2} Па) кварцевому контейнері здійснювали згідно технологічного режиму: нагрів до температури 700 °C зі швидкістю 40 °C/год; витримка за температури 700 °C (10 годин); нагрів до температури 1100 °C зі швидкістю 12 °C/год; витримка за температури 1100 °C (2 години); охолодження до температури 500 °C зі швидкістю 6 °C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °C (240 годин); гартування синтезованого зразка у воду за кімнатної температури без розгерметизації контейнера.

Розрахунок основних параметрів структури синтезованої сполуки проводили за дифрактограмою, яка була одержана в межах $2\Theta = 10 - 100^\circ$ на рентгенівській установці ДРОН 4-13 з параметрами зйомки: CuK_α -випромінювання; крок сканування – $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с. Розрахунок кристалічної структури проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [3]), а візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA [4].

Теоретична, експериментальна та різниці між ними дифрактограми для $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{Si}_7$ представлені на рисунку 1.

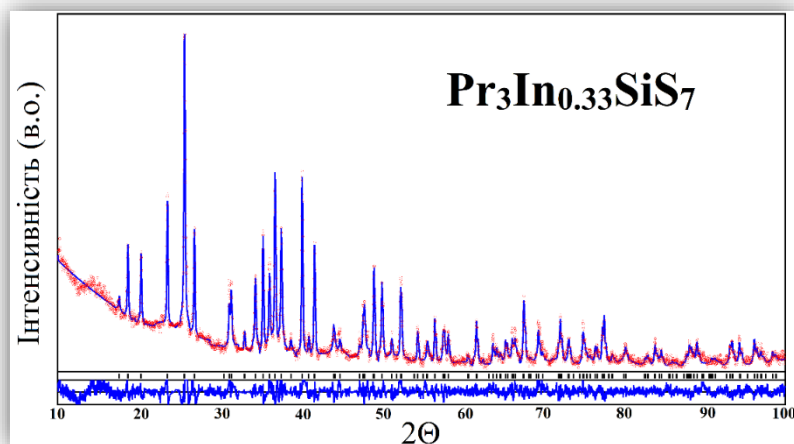


Рис. 1. Теоретична (—), експериментальна ($^{\circ\circ}$) та різниці між ними дифрактограми для $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{Si}_7$. [CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1.54185 \text{ \AA}$)].

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у структурі синтезованого сульфїду (таблиця 1) призвело до відносно задовільних значень R -факторів.

Таблиця 1

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{SiS}_7$

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Pr	6c	0,3578(2)	0,1246(2)	0,2420(14)	0,15(4)
In	2a	0	0	0,026(4)	0,5(5)
Si	2b	1/3	2/3	0,198(3)	0,1(5)
S1	6c	0,5232(11)	0,4079(9)	0,513(2)	0,7(4)
S2	2b	1/3	2/3	0,572(3)	0,5(6)
S3	6c	0,2520(7)	0,0843(9)	0,757(2)	0,2(3)

Елементарну комірку та координаційні поліедри [Pr 8S], [In 6S] і [Si 4S] у структурі одержаного сульфїду зображено на рисунку 2.

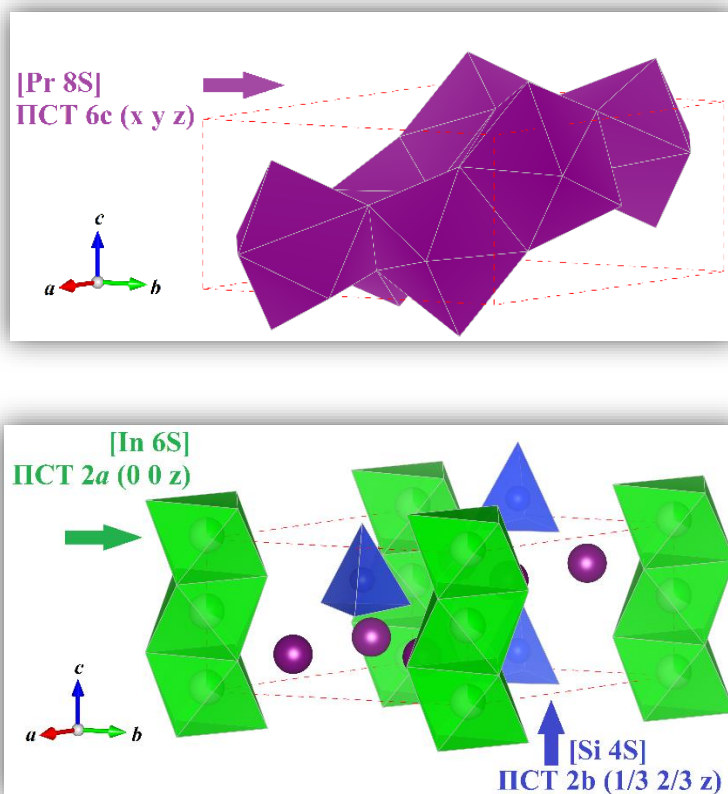


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{SiS}_7$

Кристалічна структура $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{SiS}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ [5]; ПГ $P6_3$; СП $hP24,173$; $R_1=0.0946$; $R_p=0.2555$) з параметрами елементарної комірки: $a = 10.1903(6) \text{\AA}$, $c = 6.0724(5) \text{\AA}$ та $V = 514.06(9) \text{\AA}^3$, сформована тригональними призмами з двома додатковими атомами [Pr (ПСТ 6c) 8S]. Тригональні призми утворюють “блоки” 3 [Pr 8S]. У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані гранями.

Для атомів In, характерною є октаедрична координація. Октаедри [In (ПСТ 2a) 6S] мають спільні грані та в напрямку осі *c* утворюють нескінченні колони.

Для атомів Si, що займають ПСТ 2b, характерною є тетраедрична координація. Всі поліедри є високосиметричні, про що свідчать їх незначні індекси спотворення.

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів Pr, In та Si у структурі сполуки наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Міжатомні відстані (δ , Å) та КЧ атомів у сполуці $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{SiS}_7$

Атоми		δ , Å	КЧ
Pr	– 1S3	2.8216(5)	8
	– 1S1	2.887(8)	
	– 1S3	2.8892(5)	
	– 1S3	2.930(14)	
	– 1S2	2.945(3)	
	– 1S1	2.952(8)	
	– 1S1	3.032(7)	
	– 1S3	3.089(14)	
In	– 3S3	2.620(6)	6
	– 3S3	2.739(7)	
Si	– 3S1	2.224(6)	4
	– 1S2	2.14064(0)	

Розраховані параметри поліедрів у структурі $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{SiS}_7$ представлено у таблиці 3.

Таблиця 3

Параметри поліедрів у структурі $\text{Pr}_3\text{In}_{0.33}\text{SiS}_7$

Параметри	Тригональна призма [Pr 8S]	Октаедр [In 6S]	Тетраедр [Si 4S]
Середня довжина зв'язку, Å	2.9432	2.6797	2.2034
Об'єм поліедра, Å ³	43.7311	25.3923	5.3025
Коефіцієнт дисторсії (χ)	0.02084	0.02231	0.01425
Ефективне координаційне число	7.7619	5.8875	3.9557

Середня відстань $\delta(\text{Pr-S})_{\text{ср}}$ у структурі досліджуваної сполуки є меншою від суми іонних радіусів $\{r_{\text{Pr}^{+3}} + r_{\text{S}^{-2}} = 2.966 \text{ Å}, (\text{КЧ}_{\text{Pr}} = 8)\}$, а середня відстань $\delta(\text{In-S})_{\text{ср}}$ є більшою від суми відповідних іонних радіусів $\{r_{\text{In}^{+3}} + r_{\text{S}^{-2}} = 2.64 \text{ Å}, (\text{КЧ}_{\text{In}} = 6)\}$. Середня довжина зв'язку $\delta(\text{Si-S})_{\text{ср}}$ співрозмірна з довжиною зв'язку $\delta(\text{Si-S}) = 2,21 \text{ Å}$, що обчислена, як сума ковалентних радіусів [6].

Список літератури

- [1]. Guo S., Guo G., Wang M., Zou J., Xu G., Wang G., Long X., Huang J. *A series of new infrared NLO semiconductors, $\text{ZnY}_6\text{Si}_2\text{S}_{14}$, $\text{Al}_x\text{Dy}_3(\text{Si}_y\text{Al}_{1-y})\text{S}_7$ and $\text{Al}_{0.33}\text{Sm}_3\text{SiS}_7$* , Inorg Chem., 48(15), 7059–7065 (2009).
- [2]. Collin G., Etienne J., Laruelle P. *Composes hexagonaux $\text{L}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$ lacunaires ordonnes*, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 96, 12–17 (1973).
- [3]. Akselrud L., Grin Y. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*, J. Appl. Cryst., 47, 803 (2014).
- [4]. Momma K., Izumi F. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Cryst., 44, 1272 (2011).
- [5]. Guittard M., Julien-Pouzol M. *Les composes hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$* , Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 2207 (1972).
- [6]. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter, 2007, 2002–2005.