

4. Brandt G. Phase investigations in the silver – gallium – sulphur system / G. Brandt, V. Kramer // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11, № 11. – P. 1381–1388.
5. Dittmar G. Die kristallstruktur von germanium disilenid / G. Dittmar, H. Schafer // Acta Cryst. – 1976. – B. 32, № 9. – S. 2726–2728.
6. Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the $\text{AgGaS}_2\text{–GeS}_2$ systems / I. D. Olekseyuk, G. P. Gorgut, M. V. Shevchuk // Polish J. Chem. – 2002. – Vol. 76. – P. 915.
7. Principles of Nonlinear Optical Crystals [Electronic resource]. – Access mode : <http://www.uoplaz.com/crystals/crystals001.htm>

Шевчук Николай. Фазовые равновесия на разрезе $\text{AgGaS}_2\text{–GeSe}_2$. Методами физико-химического анализа исследована диаграмма состояния разреза $\text{AgGaS}_2\text{–GeSe}_2$. Установлено, что она есть неквазибинарным разрезом тройной взаимной системы $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$ с достаточной растворимостью на основе AgGaS_2 . Определено смену периодов решетки твердых растворов.

Ключевые слова: период решетки, неквазибинарный разрез, твердый раствор.

Shevchuk Mykola. Phase Equilibria in the Section $\text{AgGaS}_2\text{–GeSe}_2$. Phase diagram of the $\text{AgGaS}_2\text{–GeSe}_2$ system was investigated by physico-chemical analysis methods. It was established that the system is a non-quasi-binary section with unlimited solid and liquid solubility. The change of the lattice parameters of the solid solutions was determined.

Key words: lattice parameter, non-quasi-binary section, solid solution.

Луцький національний технічний університет

Стаття надійшла до редколегії
28.04.2013 р.

УДК 546:544.22.4

**Оксана Строк
Любомир Гулай
Марек Дашкевич**

Кристалічна структура сполуки $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_7$

Методом монокристала (автоматичний монокристальний дифрактометр KUMA–4, обладнаний камерою CCD, MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор) досліджено кристалічну структуру сполуки $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_7$. Вона кристалізується у гексагональній сингонії (структурний тип $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{Si}_7$, символ Пірсона $hP23$, просторова група $P6_3$, $a = 1,0272(1)$, $c = 0,57065(7)$ нм).

Ключові слова: РЗМ, халькогеніди, кристалічна структура, метод монокристала.

Постановка наукової проблеми та її значення. Пошук нових багатоконпонентних сполук на сьогодні стає пріоритетним напрямом сучасного матеріалознавства. Серед таких сполук великий інтерес викликають халькогеніди рідкісноземельних металів унаслідок своїх термічних, електричних, магнітних та оптичних властивостей.

Матеріали і методи. Сплави масою 1 г готували з простих речовин високої чистоти (церій – 0,999 і вище мас. част. Се, магній – 0,999 мас. част. Mg, силіцій – 0,9999 мас. част. Si, сірка – 0,999997 мас. част. S) методом прямого однотемпературного синтезу у вакуумованих до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-4}$ мм. т. ст. кварцових ампулах, які попередньо графітизували для запобігання взаємодії магнію із кварцом. Спочатку нагрівали до температури 670 К, при якій витримували протягом п'яти діб (для зв'язування сірки й запобігання вибуху ампул). Максимальна температура синтезу становила 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 870 К, після чого зразки гартували у холодній воді.

Придатні для дослідження монокристали потрібного розміру вибирали зі зразків і наклеювали на скляну нитку, яку закріплювали на гоніометричній головці. Для достовірного визначення кристалічної структури використовували метод монокристала.

© Строк О., Гулай Л., Дашкевич М., 2013

Розрахунок кристалічної структури сполуки було проведено за допомогою програми SHELX-97 [3; 4]. Для перевірки можливої наявності додаткових елементів симетрії використовували програму PLATON [5].

Якісний і кількісний склад монокристала контролювали методом локального рентгеноспектрального аналізу з використанням обладнання EDAX PV9800.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для пошуку нових сполук ми виготовили зразки складу $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{SiS}_7$. Із синтезованих зразків отримано монокристали, які використали для дослідження кристалічної структури сполуки. У результаті дослідження структуру сполуки $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{SiS}_7$ віднесено до структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ [1]. Положення атомів La займають атоми Ce, Mn – атоми Mg; Si та S займають відповідно свої ж положення у структурі досліджуваної сполуки. Положення атомів Mg заповнені на 50 %. Положення решти атомів заповнені повністю. Результати дослідження структури $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{SiS}_7$ наведено в таблиці 1, координати атомів та теплові параметри – в таблиці 2.

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{SiS}_7$

Емпірична формула	$\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{SiS}_7$
Просторова група	$P6_3$
Параметри комірки: a (нм)	1,0272(1)
c (нм)	0,57065(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,5214(1)
Число формульних одиниць, Z	2
Розрахована густина (г/см ³)	4,363
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	14,351
$F(000)$	612
Інтервал θ збору даних	3,97–27,85
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13 \quad -13 \leq k \leq 13 \quad -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6739
Незалежні рефлекси	835 [$R(\text{інт.}) = 0,0400$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Параметр Флека	-0,03(2)
Дані/обмеження/параметри	835/1/38
Критерій узгодження	1,071
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0182, wR2 = 0,0333$
R (всі дані)	$R1 = 0,0203, wR2 = 0,0338$
Коефіцієнт екстинції	0,0211(5)
Максимальні пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,903 і -0,587

Таблиця 2

Координати та анізотропні теплові параметри атомів сполуки $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0,5}\text{SiS}_7$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	$6c$	0,12281(2)	0,35768(2)	0,0137(1)	0,00801(9)
Mg	$2a$	0	0	0,274(2)	0,0111(9)
Si	$2b$	1/3	2/3	0,4289(4)	0,0075(5)
S1	$2b$	1/3	2/3	0,7940(4)	0,0111(4)
S2	$6c$	0,2459(1)	0,1625(1)	0,0256(3)	0,0099(2)
S3	$6c$	0,1143(1)	0,5904(1)	0,287681)	0,0090(2)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce	0,0084(1)	0,0067(1)	0,0090(1)	-0,0005(1)	-0,0006(2)	0,00392(9)
Mg	0,008(1)	0,008(1)	0,016(2)	0	0	0,0042(6)
Si	0,0083(7)	0,0083(7)	0,005(1)	0	0	0,0041(4)
S1	0,0124(6)	0,0124(6)	0,008(1)	0	0	0,0062(3)
S2	0,0102(5)	0,0086(4)	0,0122(5)	-0,0005(8)	0,0012(9)	0,0056(4)
S3	0,0074(5)	0,0089(5)	0,0112(6)	-0,0016(5)	-0,0006(5)	0,0045(4)

Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Ce_3Mg_{0,5}SiS_7$ показані на рисунку 1. Найбільші за розмірами атоми Церію мають тригонально-призматичне оточення і координують навколо себе вісім атомів Сульфуру: $[CeS_1S_2_4S_3_3]$. Атоми Магнію розміщені у центрах октаєдрів $[MgS_2_6]$. Для атомів Сіліцію характерна тетраедрична координація атомів Сульфуру навколо них $[SiS_1S_3_3]$. Для атомів S1 і S3 також існує тетраедричне (3Ce і 1Si) оточення. Атоми S2 розміщені у тетрагональних біпірамідах (4Ce і 2Mg).

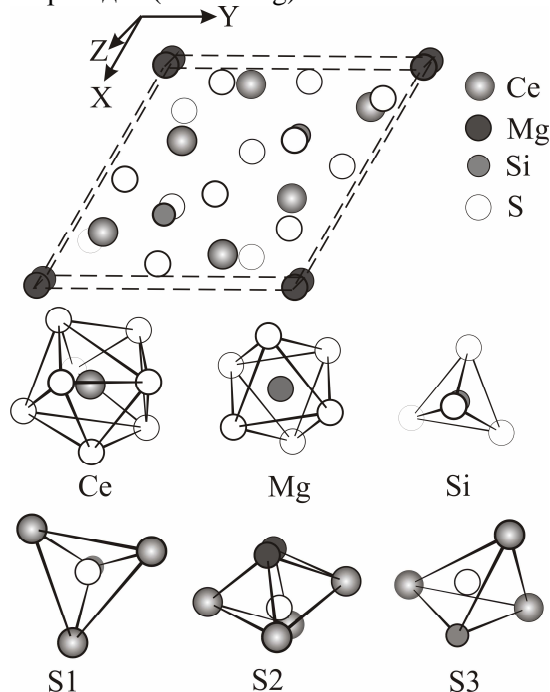


Рис. 1. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ce, Mg, Si та S у структурі сполуки $Ce_3Mg_{0,5}SiS_7$

Міжатомні відстані (δ , нм) та координаційні числа (кч) атомів у структурі сполуки $Ce_3Mg_{0,5}SiS_7$ наведено в таблиці 3. Міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів [2].

Таблиця 3

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (кч) атомів у структурі сполуки $Ce_3Mg_{0,5}SiS_7$

Атом		δ , нм	кч
Ce	-1S2	0,2855(1)	8
	-1S2	0,2876(1)	
	-1S3	0,2894(1)	
	-1S2	0,2962(1)	
	-1S3	0,3000(1)	
	-1S3	0,3029(1)	
	-1S1	0,3075(1)	
Mg	-1S2	0,3090(1)	6
	-3S2	0,2638(7)	
Si	-3S2	0,2649(7)	4
	-1S1	0,2083(3)	
	-3S3	0,2135(1)	

Джерела та література

- Collin G. Structure cristalline de $La_6MnSi_2S_{14}$ / G. Collin, P. Laruelle // C. R. Seances Acad. Sci. – 1970. – Т. С270. – Р. 410–412.
- Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals / L. Pauling // J. Amer. Chem. Soc. – 1929. – Vol. 51. – Р. 1010–1026.

3. Sheldrick G. M. Program for Crystal Structures Refinement / G. M. Sheldrick. – University of Göttingem, Germany, 1997. – 215 p.
4. Sheldrick G. M. Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. – University of Göttingem, Germany, 1985. – 15 p.
5. Spek A. L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool / A. L. Spek. – Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2007. – 57 p.

Строк Оксана, Гулай Любомир, Дашкевич Марек. Кристаллическая структура соединения $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_7$. Методом монокристалла (автоматический монокристалльный дифрактометр KUMA-4, оснащенный камерой CCD, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) изучена кристаллическая структура соединения $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_7$. Оно кристаллизуется в гексагональной сингонии (структурный тип $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_7$, символ Пирсона $hP23$, пространственная группа $P6_3$, $a = 1,0272(1)$, $c = 0,57065(7)$ нм).

Ключевые слова: РЗМ, халькогениды, кристаллическая структура, метод монокристалла.

Strok Oksana, Gulay Lyubomir, Daszkiewicz Marek. Crystal Structure of the $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_7$ Compound. The crystal structure of the $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_7$ compound was determined by means of X-Ray single-crystal diffraction (KUMA-4 four-circle diffractometer with CCD camera, MoK_α -radiation, graphite monochromator). It crystallizes in hexagonal syngony (structure type $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_7$, Pearson symbol $hP23$, space group $P6_3$, $a = 1,0272(1)$, $c = 0,57065(7)$ nm).

Key words: Rare-earth metals, chalcogenides, crystal structure, X-Ray single-crystal diffraction.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки;
Інститут низьких температур і структурних
досліджень ПАН, м. Вроцлав (Республіка Польща)

Стаття надійшла до редколегії
08.04.2013 р.

УДК 546.57:546.681:546.811

Микола Шевчук

Система $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$

Досліджено систему $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$. Побудовано проекцію поверхні ліквідусу, ізотермічний переріз при 720 К та три політермічних перерізи. Ліквідус системи складається із трьох полів первинної кристалізації α -, γ - і β -твердих розчинів, які кристалізуються в тетрагональній, ромбічній та моноклінній сингонії відповідно. У системі немає стабільної діагоналі, що відносить її до взаємних зворотних систем.

Ключові слова: діаграма стану, тверді розчини, параметри ґратки.

Постановка наукової проблеми та її значення. Сполуки типу $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ широко використовують у нелінійній оптиці [5; 11; 18]. Для розширення ділянки прозорості та кута двопробного заломлення привертає увагу дослідження систем $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}-\text{D}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ [14–16].

Аналіз досліджень цієї проблеми. У літературі немає відомостей про дослідження фазових рівноваг у системі $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$, тому метою цієї роботи є вивчення діаграми стану і меж твердих розчинів для оцінки можливості отримання нових матеріалів для нелінійної оптики.

За даними [8; 13] AgGaS_2 та AgGaSe_2 плавляться конгруентно при 1273 К та 1124 К відповідно. Тіогалат срібла кристалізується в тетрагональній сингонії, ПГ $I \bar{4}2d$; $a = 0,57572$ нм, $c = 1,03036$ нм [3]. Селеногалат срібла є ізоструктурним до нього (ПГ $I \bar{4}2d$; $a = 0,5992$ нм, $c = 1,0880$ нм) [10]. Згідно з даними [4; 12] GeS_2 та GeSe_2 плавляться конгруентно при 1123 К та 1015 К відповідно. Диселенід германію кристалізується в моноклінній сингонії, ПГ $P2_1/c$; $a = 0,7016$ нм, $b = 1,6796$ нм $c = 1,1831$ нм, $\beta = 90^\circ 66'$ [9]. Дисульфід германію кристалізується також у моноклінній сингонії, ПГ $P2_1/c$; $a = 0,6640$ нм, $b = 1,6150$ нм, $c = 1,143$ нм, $\beta = 90^\circ 34'$ [10]. Системи $\text{AgGaS}_2-\text{AgGaSe}_2$ [19] і $\text{GeS}_2-\text{GeSe}_2$ [2], які є обмежувальними в обмінній системі, характеризуються необмеженою розчинністю в рідкому і