

АНІОННЕ ЗАМІЩЕННЯ У СТРУКТУРІ $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Смітюх О.В., Марчук О.В.

Волинський національний університет ім. Лесі Українки, Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua

Дослідник Simons [1995 Thesis, University of Eindhoven, The Netherlands] стверджував, що сполуки, в структуру яких вмонтовано різні аніони, є перспективним для конструювання окремих елементів оптично-телекомунікаційних систем, що виконують роль підсилювача оптичних сигналів. Фаза $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ утворюється на квазібінарному перерізі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ і кристалізується в структурному типі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (ПГ $R3c$; СП $hR38$).

Одним із цікавих аспектів вивчення цього матеріалу є власне аналіз кристалічної структури, як платформи для її можливого модифікування. Зазвичай дослідники розглядають модифікування катіонних точок комірки, особливо якщо це стосується багатокатіонних фаз. Однак виникають деякі труднощі, коли мова йде про кристалічну структуру $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$. Навколо призматичного оточення з атомів празеодиму існує секстет з тетраєдрів навколо атомів германію (рисунок 1).

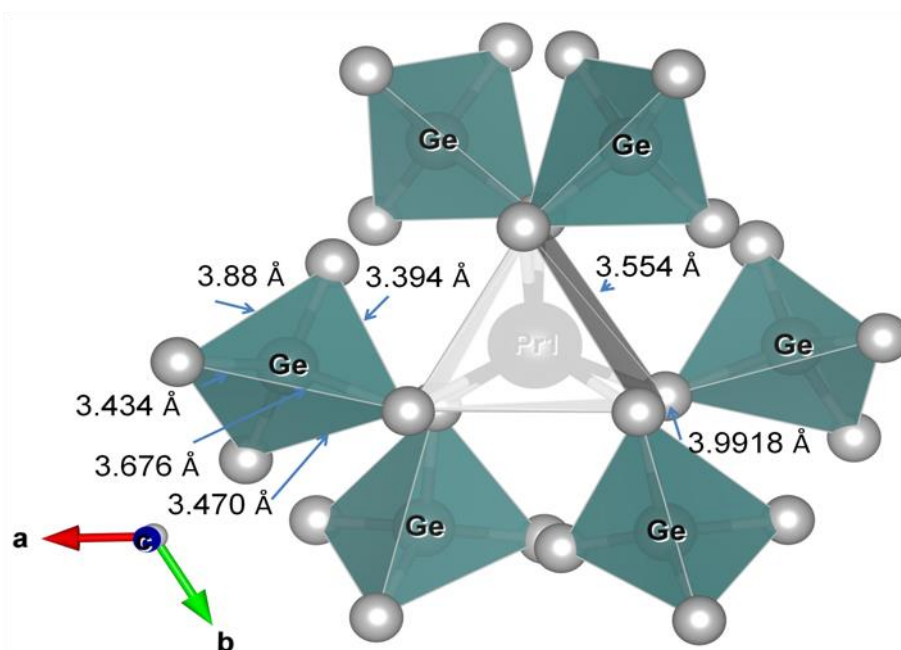


Рис. 1 Секстетний мотив катіонного оточення атомів празеодиму в структурі $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (ПГ $R3c$; СП $hR38$).

З наведеного зображення стає зрозуміло, що найбільш стійкою формою є призма, натомість тетраєдри з атомів германію мають чітко виражену дисторсію, що в певній мірі створює певні обмеження в плані підсадки атомів інших металічних елементів. Саме тому цікавим є вивчення можливості аніонних заміщень у такій структурі.

У нашому дослідженні здійснено спробу заміщення аніонної складової на 17%. В результаті проведеного експерименту встановлено, що таке заміщення є реальним. Для наочності у таблиці 1 представлено результати розрахунку основних параметрів структури халькогенідів $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2$.

Таблиця 1

Параметри	$\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	$\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2$
a , (Å)	19.2857(9)	19.3907(10)
c , (Å)	7.9776(6)	8.0302(7)
Об'єм комірки (Å ³)	2569.6(4)	2614.9(5)
Кількість атомів в комірни	114	111.3
Густина (обрахована) (г/см ³)	4.5217(8)	4.7821(9)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	990.01	1004.59
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0.154185	
Дифрактометр	ДРОН-4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	
Кількість атомних позицій	7	7
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100.0; 0.497	100.0; 0.497
R_I	0.0794	0.1081
R_p	0.2879	0.3104
Фактор шкали	1.260	1.46
Фактор добротності	1.2	1.01

У результаті аніонного заміщення суттєво зростають параметри елементарної комірки у всіх напрямках. Тому важливо розглянути зміни, які фіксуються у секстетному мотиві атомного оточення (рисунок 2).

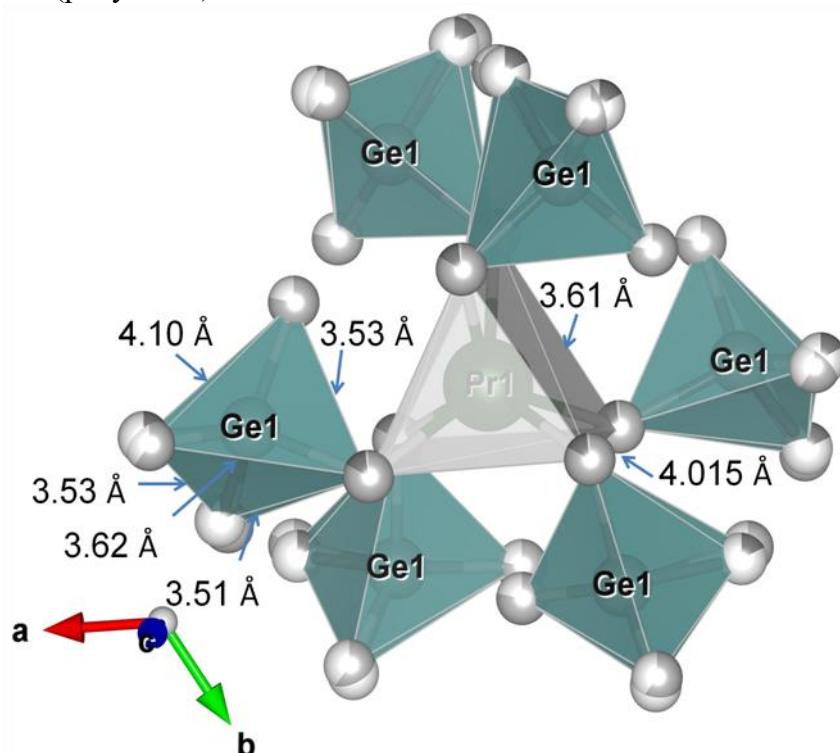


Рис. 2 Секстетний мотив катіонного оточення атомів празеодиму в структурі $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2$ (ПГ $R3c$; СП $hR38$).

Грунтовний аналіз змін, що виникають у середині елементарної комірки, дозволяє стверджувати, що аніонне заміщення призводить до зменшення дисторсії в тетрадрах атомів германію. Звісно, що ці зміни матимуть відповідний вплив на фізичні властивості досліджуваного матеріалу. Саме на цей аспект у майбутньому буде сфокусована увага наукових експериментів.