

PACS: 61.66.Fn

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Н.М. Блашко, О.В. Марчук

Синтез та кристалічна структура селенідів $R_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$ ($R - La, Ce; k = 0.05; 0.10; 0.15$)

Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна, blashko.nazarri@vnu.edu.ua

У роботі представлено результати дослідження кристалічної структури шести селенідів складу $R_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$ ($R - La, Ce; k = 0.05; 0.10; 0.15$) як перспективних матеріалів для використання у різних напівпровідникових технологіях. Завдяки своїм потенційно цікавим нелінійно-оптичним, магнітним та електричним властивостям, а також іншим унікальним характеристикам, ці селеніди можуть знайти застосування в наукових та інженерних розробках, що відкриває можливості для створення сучасних матеріалів з новими функціональними властивостями.

Кристалічна структура селенідів $La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ (А) [$a = 10.779(1) \text{ \AA}$, $c = 6.0876(8) \text{ \AA}$, $R_I = 0.0982$, $R_P = 0.2544$], $La_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ (Б) [$a = 10.7821(9) \text{ \AA}$, $c = 6.0927(7) \text{ \AA}$, $R_I = 0.0950$, $R_P = 0.2377$], $La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ (В) [$a = 10.7977(5) \text{ \AA}$, $c = 6.0997(5) \text{ \AA}$, $R_I = 0.0920$, $R_P = 0.2156$], $Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ (Г) [$a = 10.6948(5) \text{ \AA}$, $c = 6.0635(6) \text{ \AA}$, $R_I = 0.1130$, $R_P = 0.2649$], $Ce_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ (Д) [$a = 10.7074(6) \text{ \AA}$, $c = 6.0697(7) \text{ \AA}$, $R_I = 0.0977$, $R_P = 0.2529$] та $Ce_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ (Е) [$a = 10.7147(4) \text{ \AA}$, $c = 6.0729(4) \text{ \AA}$, $R_I = 0.0985$, $R_P = 0.2100$] вивчена методом порошкової дифрактометрії. Структура представлена різноманітними геометричними одиницями: тригональними призмами з двома додатковими атомами [R 8Se], тетраедрами [Ge 4Se] та моєдрами [M 3Se]. Ці елементи структури вказують на складну будову селенідів, що включає різні види хімічних зв'язків та взаємодій між атомами в кристалічній решітці.

Синтезовані селеніди кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ La_3CuSiS_7 ; ПГ $P6_3$; СП $hP24, 173$). Атоми La або Ce локалізовані в правильній системі точок (ПСТ) $6c$ ($x y z$), атоми статистичних сумішей $M(Ag + Ge)$ в ПСТ $2a$ ($0 0 z$), а атоми Ge в ПСТ $2b$ ($1/3 2/3 z$). Селен в кристалічній ґратці має три атомні позиції: Se1 (ПСТ $2b$), Se2 та Se3 (ПСТ $6c$). На примітивну гексагональну елементарну комірку припадає дві формульні одиниці $La(Ce)_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$. Тригональні призми [R 8Se] з'єднанні між собою ребрами і формують "блоки" (по три призми в кожному). Октаедри [R(Ag + Ge) 6Se] мають спільні грані і утворюють "колонії" в напрямку головної осі. Тригональні призми з октаедрами утворюють спільні грані. Тетраедри [Ge 4Se] є ізольовані один від одного.

Ключові слова: кристалічна структура, рідкісноземельні елементи, тетрадрні нецентросиметричні селеніди, метод порошкової дифрактометрії.

Подано до редакції 30.03.2025; прийнято до друку 22.10.2025.

Вступ

Одним із ключових напрямів сучасного матеріалознавства є пошук та розробка багатофункціональних матеріалів, які не містять токсичних елементів і є екологічно безпечними для людини та навколишнього середовища [1-3]. Враховуючи актуальність цієї проблеми, значна увага досліджень в галузі сучасного напівпровідникового

матеріалознавства зосереджена на складних халькогенідах, зокрема тих, структура яких сформована на основі рідкоземельних металів (РЗМ) [4-6]. Такі матеріали мають особливі фізико-хімічні властивості завдяки великому координаційному числу атомів РЗМ, які утворюють координаційні комплекси або координаційні одиниці. Ці поліедричні структури займають більшу частину простору елементарної комірки [7-12], що сприяє структурній та

термодинамічній стабільності речовини. Вивчення таких матеріалів відкриває нові перспективи для розробки високоефективних, безпечних і екологічно чистих технологій, які можуть значно покращити продуктивність та знизити вплив на навколишнє середовище. Ці інноваційні матеріали можуть бути впроваджені в різні галузі, починаючи від енергетики, де вони сприятимуть створенню більш сталих та ефективних джерел енергії, до електроніки, де вони дозволять удосконалити пристрої з поліпшеними характеристиками та зменшити використання токсичних матеріалів. Крім того, такі технології можуть знайти застосування в біомедицині, екологічному моніторингу та навіть у виробництві нових матеріалів для відновлюваної енергетики.

У роботі представлені результати детального дослідження кристалічної структури фаз $La(Ce)_3Ge_{1.25}Se_7 : Ag^+$, легованих одновалентним аргентумом. Структурні дослідження показали, що такі матеріали можуть проявляти унікальні оптичні властивості, які мають значний потенціал для застосування в різних сферах, зокрема в оптоелектроніці та лазерних технологіях. Легування аргентумом впливає на структурні та фізичні характеристики матеріалів, що дозволяє прогнозувати їх здатність до ефективної взаємодії з світловими променями, що робить ці фази перспективними для подальших досліджень нових функціональних матеріалів з покращеними оптичними властивостями.

I. Експериментальна частина

Шість зразків стехіометричних складів $R_3Ag_kGe_{1.25-k}Se_7$ ($R - La, Ce; k = 0.05; 0.10; 0.15$) отримали сплавленням лантану (La), церію (Ce), срібла (Ag), германію (Ge) та селену (Se) високого ступеня чистоти у вакуумованих, до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцових ампулах. Загальна маса вихідної шихти для кожного зразка становила 1.0 г. Сплавлення здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 відповідно до встановленого технологічного режиму: нагрів до температури $1150^\circ C$ із швидкістю $12^\circ C/год$; витримка за температури $1150^\circ C$ впродовж чотирьох годин;

охладження до температури $500^\circ C$ із швидкістю $12^\circ C/год$; гомогенізуючий відпал за температури $500^\circ C$ впродовж двох місяців; гартування у воду кімнатної температури без розвакуування контейнерів. Кристалічну структуру синтезованих селенідів вивчали ретгенівським методом порошку. Експериментальні дифрактограми синтезованих зразків отримували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 [CuK α -випромінювання ($\lambda = 1.54185 \text{ \AA}$), $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ крок сканування – 0.05° , експозиція у кожній точці – 10 с]. Розрахунок кристалічної структури виконано методом Рітвельда, який дозволяє отримати точні параметри структури шляхом аналізу дифракційних даних. Для цього використовували програмний пакет WinCSD [13], що забезпечує автоматизовану обробку та інтерпретацію результатів рентгенівської дифракції. Для візуалізації та детального аналізу структури використовували програму VESTA [14].

II. Результати та їх обговорення

Селеніди складу $R_3Ag_kGe_{1.25-k}Se_7$ ($R - La, Ce; k = 0.05; 0.10; 0.15$) синтезували на основі тернарних сполук $R_3Ge_{1.25}Se_7$ ($R = La, Ce$) [15, 16] шляхом часткового заміщення атомів германію в ПСТ 2a атомами одновалентного аргентуму.

Кристалічна структура селенідів вивчалася методом порошкової дифрактометрії. Аналіз індексів Міллера hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказує на приналежність структур синтезованих селенідів до структурного типу La_3CuSi_7 [17]. У таблицях 1 та 2 наведено умови проведеного експерименту та кристаліграфічні характеристики структури синтезованих селенідів.

Теоретично розраховані, експериментально отримані та різниці між ними дифрактограми селенідів представлено на рисунку 1.

Уточнення координат атомів та ізотропних теплових параметрів атомів (B_{iso}) у структурах синтезованих селенідів (таблиця 3, таблиця 4) привело до відносно задовільних значень R -факторів.

Таблиця 1.

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури (ПП $P6_3$ (№ 173)) селенідів $La_3Ag_kGe_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$)

Параметри	$La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$	$La_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$	$La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$
Символ Пірсона	$hP22.8$	$hP23.1$	$hP23.4$
a , (Å)	10.779(1)	10.7821(9)	10.7977(5)
c , (Å)	6.0867(8)	6.0927(7)	6.0997(5)
Об'єм комірки (Å ³)	612.5(2)	613.4(2)	615.89(10)
Розрахована густина (г/см ³)	5.845(2)	5.934(2)	6.0068(9)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1105.56	1127.91	1147.23
Кількість атомних позицій	6	6	6
2θ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100.00; 0.497	100.00; 0.497	100.00; 0.497
Фактори достовірності R_I / R_P	0.0982 / 0.2544	0.0950 / 0.2377	0.0920 / 0.2156
Фактор шкали	0.4553(4)	0.481(1)	0.5095(5)

Таблиця 2.

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури (ПГ $P6_3$ (№ 173)) селенідів $Ce_3Ag_{4k}Ge_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$)

Параметри	$Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$	$Ce_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$	$Ce_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$
Символ Пірсона	$hP22.8$	$hP23.1$	$hP23.4$
a , (Å)	10.6926(9)	10.7074(6)	10.7147(4)
c , (Å)	6.0622(7)	6.0697(5)	6.0729(4)
Об'єм комірки (Å ³)	600.2(2)	602.6(1)	603.80(9)
Розрахована густина (г/см ³)	5.985(2)	6.060(1)	6.1470(9)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1160.57	1180.34	1202.45
Кількість атомних позицій	6	6	6
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100.00; 0.497	100.00; 0.497	100.00; 0.497
Фактори достовірності R_I / R_P	0.0911 / 0.2422	0.0977 / 0.2529	0.0985 / 0.2100
Фактор шкали	0.3735(2)	0.3045(2)	0.4257(1)

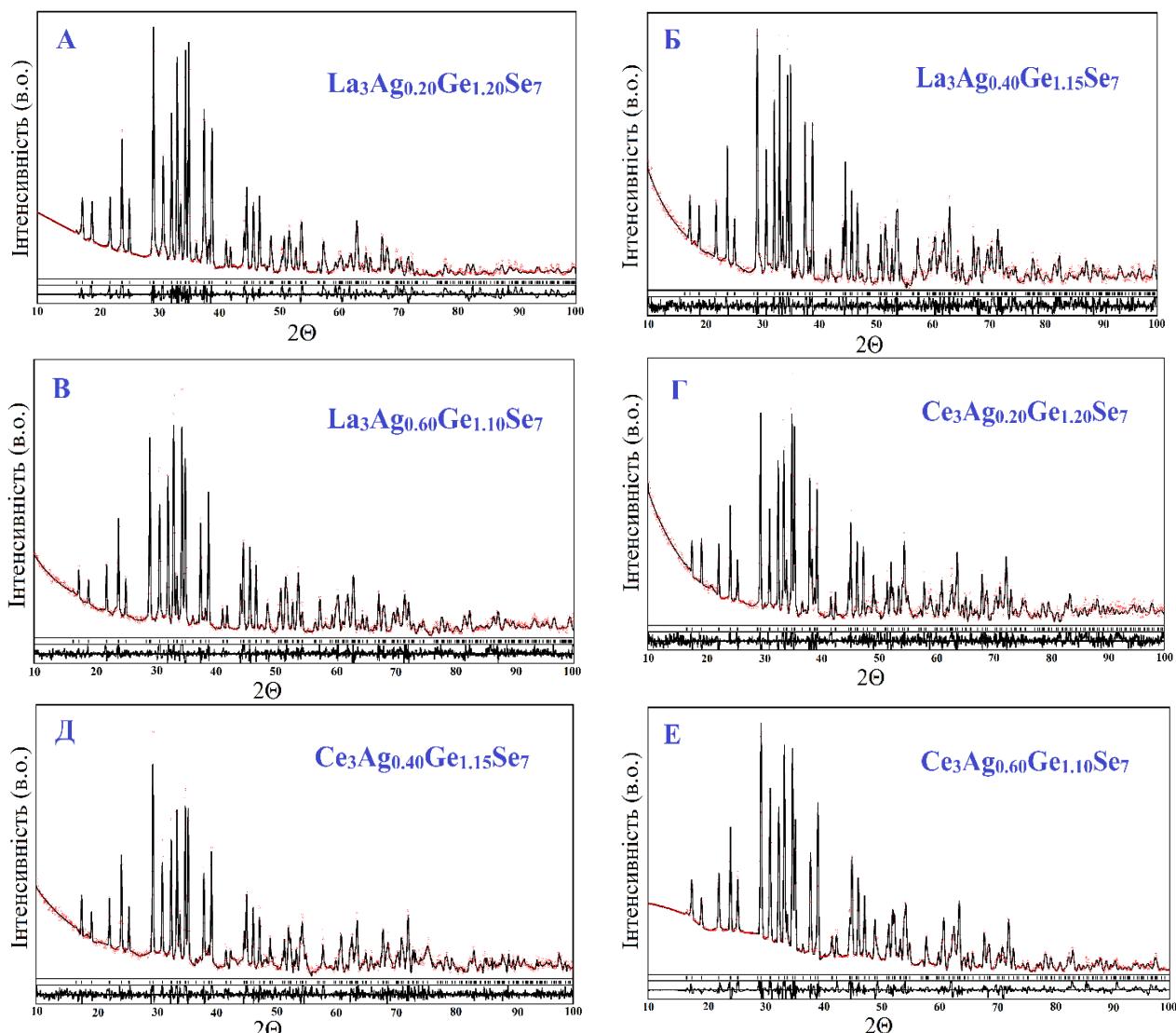


Рис. 1. Теоретична (—), експериментальна (^{exp}) та різниці між ними дифрактограми для $La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ (А), $La_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ (Б), $La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ (В), $Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ (Г), $Ce_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ (Д) та $Ce_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ (Е). [CuK α -випромінювання ($\lambda = 1.54185$ Å)].

Елементарну комірку та укладку поліедрів [La(Ce) 8Se], [Ge 4Se] і [M 3Se] у структурі синтезованих селенідів зображено на рисунку 2.

У структурах цих фаз атоми La(Ce) заселяють одну ПСТ $6c$ ($x y z$) і координують навколо себе вісім атомів Se, формуючи тригональні призми з двома додатковими атомами [R 8Se]. Ці призми між собою

утворюють спільні вершини і ребра.

Атоми Ge повністю заселяють ПСТ $2b$ ($1/3 2/3 z$) і координують навколо себе чотири атоми Se, утворюючи високосиметричні тетраедри [Ge 4Se], які є ізольовані один від одного та займають порожнини між блоками тригональних призм, що показано на рис. 3.

Таблиця 3.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі селенідів $La_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$).

$La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$					
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
La	6c	0.1258(5)	0.3596(5)	0.134(4)	1.10(10)
M1	2a	0	0	0.00000*	1.0(5)
Ge	2b	1/3	2/3	0.692(6)	1.1(5)
Se1	2b	1/3	2/3	0.288(5)	0.8(3)
Se2	6c	0.2532(8)	0.1683(9)	0.111(4)	1.2(5)
Se3	6c	0.5148(9)	0.0959(9)	0.384(4)	1.0(2)
M1 – 0.20 Ag + 0.20 Ge					
$La_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$					
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
La	6c	0.1258(4)	0.3594(4)	0.1321(12)	0.62(4)
M2	2a	0	0	0.00000*	1.7(4)
Ge	2b	1/3	2/3	0.696(2)	1.3(3)
Se1	2b	1/3	2/3	0.291(2)	1.0(3)
Se2	6c	0.2540(6)	0.1676(7)	0.113(2)	0.85(12)
Se3	6c	0.5145(7)	0.0968(7)	0.3835(14)	0.41(12)
M2 – 0.40 Ag + 0.15 Ge					
$La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$					
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
La	6c	0.1267(4)	0.3583(3)	0.1319(12)	0.93(5)
M3	2a	0	0	0.00000*	1.2(3)
Ge	2b	1/3	2/3	0.698(2)	1.0(3)
Se1	2b	1/3	2/3	0.311(2)	1.2(3)
Se2	6c	0.2559(6)	0.1687(6)	0.113(2)	0.97(11)
Se3	6c	0.5151(7)	0.0999(7)	0.3635(12)	1.04(11)
M3 – 0.60 Ag + 0.10 Ge; * – зафіксовано					

Таблиця 4.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі селенідів $Ce_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$).

$Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$					
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Ce	6c	0.1272(4)	0.3584(4)	0.1334(13)	0.98(6)
M4	2a	0	0	0.00000*	1.4(8)
Ge	2b	1/3	2/3	0.697(3)	1.2(4)
Se1	2b	1/3	2/3	0.291(3)	1.1(4)
Se2	6c	0.2547(7)	0.1689(8)	0.113(2)	0.84(14)
Se3	6c	0.5142(8)	0.0989(8)	0.353(2)	1.0(2)
M4 – 0.20 Ag + 0.20 Ge					
$Ce_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$					
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Ce	6c	0.1258(4)	0.3593(4)	0.130(2)	0.45(8)
M5	2a	0	0	0.00000*	0.8(7)
Ge	2b	1/3	2/3	0.692(3)	0.5(5)
Se1	2b	1/3	2/3	0.285(3)	0.9(5)
Se2	6c	0.2551(7)	0.1671(8)	0.116(2)	0.8(2)
Se3	6c	0.5159(9)	0.1009(8)	0.363(2)	0.6(2)
M5 – 0.40 Ag + 0.15 Ge					
$Ce_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$					
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Ce	6c	0.1261(3)	0.3595(3)	0.1287(8)	1.31(9)
M6	2a	0	0	0.00000*	1.0(2)
Ge	2b	1/3	2/3	0.693(2)	1.8(2)
Se1	2b	1/3	2/3	0.301(2)	1.2(2)
Se2	6c	0.2575(4)	0.1680(5)	0.1139(12)	1.08(8)
Se3	6c	0.5165(5)	0.1014(5)	0.3637(9)	0.91(8)
M6 – 0.60 Ag + 0.10 Ge; * – зафіксовано					

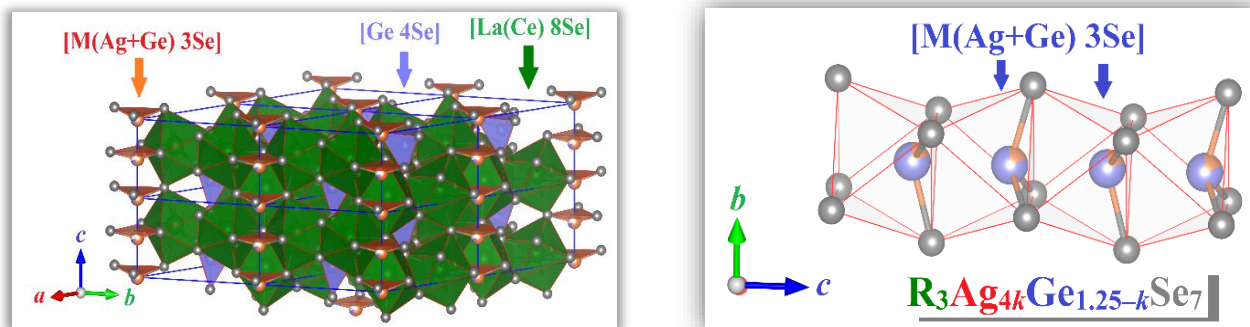


Рис. 2. Укладка поліедрів у структурі селенідів $R_3Ag_{4k}Ge_{1.25-k}Se_7$ ($R = La(Ce)$; $k = 0.05; 0.10; 0.15$).

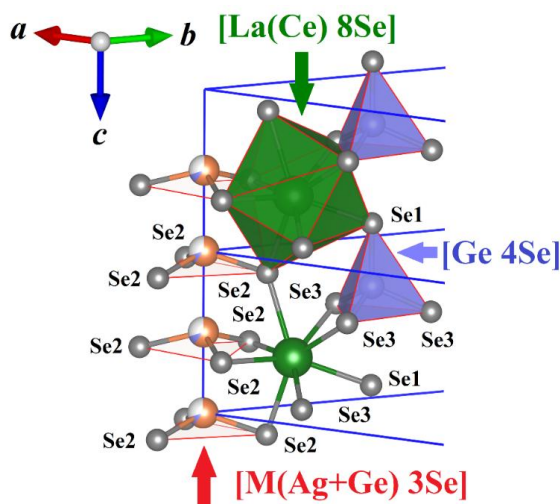


Рис. 3. Координаційні поліедри $[La(Ce) 8Se]$, $[Ge 4Se]$ та $[M(Ag + Ge) 3Se]$ у структурі селенідів $La(Ce)_3Ag_{4k}Ge_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$).

Статистичні суміш атомів $M(Ag + Ge)$ локалізовані в ПСТ $2a(0\ 0\ z)$. Склад цих сумішей: 50 % Ag і 50 % Ge (для $La(Ce)_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$), 73 % Ag і 27 % Ge (для $La(Ce)_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$) та 86 % Ag і 14 % Ge (для $La(Ce)_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$). Атоми $M(Ag + Ge)$ знаходяться досить близько до однієї з граней октаедра $[M(Ag + Ge) 6Se]$. За рахунок цього ці атоми практично лежать в площині моноедрів (трикутників $[M 3Se]$).

При збільшенні вмісту аргентуму параметри комірок прогнозовано збільшуються. Параметр a від 10.779(1) до 10.7977(5) Å; параметр c від 6.0867(8) до 6.0997(5) Å; параметр V від 612.5(2) до 615.89(10) Å³ (для лантанвмісних селенідів) та параметр a від 10.6926(9) до 10.7147(4) Å; параметр c від 6.0622(7) до 6.0729(4) Å; параметр V від 600.2(2) до 603.80(9) Å³ (для церійвмісних селенідів). За рахунок розмірних параметрів $r(La^{3+}) = 1.300$ Å та $r(Ce^{3+}) = 1.283$ Å (для КЧ = 8) при переході $La \rightarrow Ce$ параметри a , c та V монотонно зменшуються. Тригональні призми $[KЧ_{\text{еф.}} = 7.66 - 7.78$; $\chi = 0.02587 - 0.02011$ (для лантанвмісних селенідів)] і $[KЧ_{\text{еф.}} = 7.70 - 7.81$; $\chi = 0.02230 - 0.01930$ (для церійвмісних селенідів)] стають більш симетричними.

Середня довжина зв'язків $\delta(R - Se)$, $\delta(Ge - Se)$ та $\delta(M - Se)$ змінюються немонотонно. Найменше значення $\delta(R - Se_{2\text{мін}}) = 2.957(12)$ Å (для $Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$), а найбільше –

$\delta(R - Se_{2\text{макс}}) = 3.34(4)$ Å (для $La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$). Найменше значення $\delta(Ge - Se_{1\text{мін}}) = 2.354(18)$ Å (для $La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$), а найбільше – $\delta(Ge - Se_{3\text{макс}}) = 2.53(3)$ Å (для $La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$). Найменше значення $\delta(M - Se_{1\text{мін}}) = 2.4932$ Å (для $Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$), а найбільше – $\delta(M - Se_{2\text{макс}}) = 2.5286$ Å (для $La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$). Розраховані величини середніх довжин зв'язків добре узгоджуються з сумами відповідних йонних радіусів [18]. Геометричні параметри поліедрів у структурах синтезованих селенідів подано в таблиці 5 та 6.

Досить цікавими та перспективними є дослідження кристалічної структури та властивостей ізоструктурних сполук $R_3Ag_{1-\delta}Si(Sn)S_7$, $\delta = 0.10-0.23$ авторів [7 та 8]. В структурі цих сполук атоми Ag займають дві окремі позиції $Ag1$ та $Ag2$ в кристалічній ґратці. $Ag1$ розташовані досить близько до площини моноедра, а $Ag2$ знаходиться практично в центрі октаедра. Такі сполуки характеризуються високим містом Ag та значно нижчим вмістом Ge в порівнянні з легованими Ag^+ фазами, що представлені в цій роботі. За рахунок атомного вмісту Ag та Ge , розмірного фактору елементів IV-A підгрупи та різних структурних типів сполук, а також їх дефектності в нашій роботі вищевказані атоми статистично розподілені в моноедрах.

Таблиця 5.

Параметри поліедрів [La 8Se], [Ge 4Se] та [M 3Se] у структурі селенідів $La_3Ag_{4k}Ge_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$)

Параметри	$La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$	$La_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$	$La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$
[La 8Se]			
$\delta(La - Se), \text{\AA}$	2.98(3) – 3.34(4)	2.988(11) – 3.315(14)	3.002(10) – 3.304(14)
$\delta(La - Se)_{\text{сеп}}, \text{\AA}$	3.1026	3.1044	3.1222
Індекс спотворення (χ)	0.02587	0.02290	0.02011
$V, \text{\AA}^3$	51.2819	51.4617	52.6899
КЧ / КЧ _{еф}	8 / 7.66	8 / 7.72	8 / 7.78
[Ge 4Se]			
$\delta(Ge - Se), \text{\AA}$	2.45(5) – 2.53(3)	2.461(18) – 2.516(10)	2.354(18) – 2.436(8)
$\delta(Ge - Se)_{\text{сеп}}, \text{\AA}$	2.5117	2.5020	2.4154
$\angle Se1 - Ge - Se3, (^{\circ})$	117.5(9)	117.1(4)	114.6(3)
$\angle Se3 - Ge - Se3, (^{\circ})$	100.4(12)	100.9(5)	103.9(4)
Індекс спотворення (χ)	0.01179	0.00812	0.01261
$V, \text{\AA}^3$	7.9066	7.8344	7.1546
КЧ / КЧ _{еф}	4 / 3.97	4 / 3.99	4 / 3.97
[M(Ag+Ge) 3Se]			
$\delta(M - Se), \text{\AA}$	2.4961	2.5072	2.5286
КЧ _{еф}	3	3	3

Таблиця 6.

Параметри поліедрів [Ce 8Se], [Ge 4Se] та [M 3Se] у структурі селенідів $Ce_3Ag_{4k}Ge_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$)

Параметри	$Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$	$Ce_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$	$Ce_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$
[Ce 8Se]			
$\delta(Ce - Se), \text{\AA}$	2.957(12) – 3.303(17)	3.002(10) – 3.2729(16)	3.016(8) – 3.275(8)
$\delta(Ce - Se)_{\text{сеп}}, \text{\AA}$	3.0957	3.0925	3.0980
Індекс спотворення (χ)	0.02230	0.02048	0.01930
$V, \text{\AA}^3$	51.1194	50.9094	51.3945
КЧ / КЧ _{еф}	8 / 7.70	8 / 7.80	8 / 7.81
[Ge 4Se]			
$\delta(Ge - Se), \text{\AA}$	2.398(11) – 2.46(3)	2.422(6) – 2.467(19)	2.387(18) – 2.471(7)
$\delta(Ge - Se)_{\text{сеп}}, \text{\AA}$	2.4136	2.4332	2.4097
$\angle Se1 - Ge - Se3, (^{\circ})$	113.2(5)	115.45(6)	115.4(3)
$\angle Se3 - Ge - Se3, (^{\circ})$	105.5(6)	102.89(8)	103.0(4)
Індекс спотворення (χ)	0.00984	0.00697	0.00479
$V, \text{\AA}^3$	7.1629	7.2646	7.0701
КЧ / КЧ _{еф}	4 / 3.98	4 / 3.99	4 / 3.99
[M(Ag+Ge) 3Se]			
$\delta(M - Se), \text{\AA}$	2.4932	2.5032	2.5211
КЧ _{еф}	3	3	3

$$\delta(R - Se)_{\text{сеп.}} = 0,125 * \sum \delta(R - Se);$$

$$\delta(Ge - Se)_{\text{сеп.}} = 0,25 * [3 * \delta(Ge - Se3) + \delta(Ge - Se1)]$$

Аналіз елементів симетрії поліедрів у структурі синтезованих селенідів вказує на те, що введення атомів хімічних елементів різної природи в структуру халькогенідів дозволяє цілеспрямовано змінювати їхні геометричні параметри. Це зумовлено впливом хімічної природи та електронної конфігурації домішкових атомів на симетрію та просторову організацію кристалічної решітки. Змінюючи склад сполук, можна корегувати міжатомні відстані, кути між зв'язками та загальну симетрію кристалу. Це відкриває можливості для створення матеріалів із прогнозованою кристалічною структурою та фізико-хімічними властивостями, що є перспективним для застосувань в оптоелектроніці, спінтроніці,

термоелектриці та інших напівпровідникових технологіях.

Висновки

Вперше синтезовано, методами порошкової дифрактометрії вивчено та проаналізовано кристалічну структуру нових тетрарних селенідів складу $La(Ce)_3Ag_{4k}Ge_{1.25-k}Se_7$ ($k = 0.05; 0.10; 0.15$).

На основі аналізу масиву експериментально отриманих результатів встановлено, що ці селеніди кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ La_3CuSiS_7 , ПГ $P6_3$) з параметрами елементарної

комірки: $a = 10.779(1) \text{ \AA}$, $c = 6.0867(8) \text{ \AA}$ та $V = 612.5(2) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0982$, $R_p = 0.2544$ (для $\text{La}_3\text{Ag}_{0.20}\text{Ge}_{1.20}\text{Se}_7$); $a = 10.7821(9) \text{ \AA}$, $c = 6.0927(7) \text{ \AA}$ та $V = 613.4(2) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0950$, $R_p = 0.2377$ (для $\text{La}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$); $a = 10.7977(5) \text{ \AA}$, $c = 6.0997(5) \text{ \AA}$ та $V = 615.98(10) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0920$, $R_p = 0.2156$ (для $\text{La}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$); $a = 10.6926(9) \text{ \AA}$, $c = 6.0622(7) \text{ \AA}$ та $V = 600.2(2) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0911$, $R_p = 0.2422$ (для $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.20}\text{Ge}_{1.20}\text{Se}_7$); $a = 10.7074(6) \text{ \AA}$, $c = 6.0697(5) \text{ \AA}$ та $V = 602.6(1) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0977$, $R_p = 0.2529$ (для $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$) та $a = 10.7147(4) \text{ \AA}$, $c = 6.0729(4) \text{ \AA}$ та $V = 603.80(9) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0985$, $R_p = 0.2100$ (для $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$).

Оскільки синтезовані селеніди володіють нецентросиметричною структурою, це відкриває можливості для їх використання в галузі нелінійної оптики. Така структура є важливою умовою для

ефективної взаємодії з інтенсивними світловими полями, що дозволяє матеріалам на основі селенідів проявляти ефекти, такі як генерація гармонік, сумісне випромінювання та самофокусування світла. Завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, ці матеріали можуть знайти застосування в лазерах, оптичних перетворювачах та інших пристроях, що працюють за принципами нелінійної оптики.

Блашко Н. – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки;

Марчук О. – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки.

- [1] A. H. King, R. G. Eggert, K. A. Gschneidner Jr, *Chapter 283 – The Rare Earths as Critical Materials*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths., 50, 19 (2016); <https://doi.org/10.1016/bs.hpcpre.2016.08.001>.
- [2] L. Nian, K. Wu, G. He, Z. Yang, S. Pan, *Effect of Element Substitution on Structural Transformation and Optical Performances in $\text{I}_2\text{BaM}^{\text{IV}}\text{Q}_4$ ($\text{I} = \text{Li, Na, Cu, and Ag}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge and Sn}$; $\text{Q} = \text{S and Se}$)*, Inorg. Chem. 57(6), 3434 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00220>.
- [3] L. Gulay, M. Daszkiewicz, *Chapter 250 - Ternary and Quaternary Chalcogenides of Si, Ge, Sn, Pb, and In*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 41, 157 (2011); <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53590-0.00003-0>.
- [4] M. Daszkiewicz, O.M. Strok, L.D. Gulay, D. Kaczorowski, *Crystal structure of $\text{R}_3\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Sm, Gd and Tb}$, $x = 0.43 - 0.49$) and magnetic properties of $\text{Ce}_3\text{Ge}_{1.47}\text{Se}_7$* , J. Alloys Compd., 508(2), 258 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.097>.
- [5] N.M. Blashko, O.V. Smitiukh, O.V. Marchuk, *The crystal structure of $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ and $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ compounds*, Physics and chemistry of solid state, 23(1), 96 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>.
- [6] N.M. Blashko, O.V. Marchuk, A.O. Fedorchuk, *The crystal structure of $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ chalcogenides (La, Ce, Pr and Tb)*, Physics and chemistry of solid state, 25(4), 677 (2024); <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.677-683>.
- [7] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, O.S. Lychmanyuk, A. Pietraszko, *Crystal structure of the $\text{R}_3\text{Ag}_{1-\delta}\text{SiS}_7$ ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$; $\delta = 0.10 - 0.23$) compounds*, J. Alloys Compd., 460(1-2), 201 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.067>.
- [8] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, A. Pietraszko, V.Ya Shemet, *Crystal structure of the $\text{La}_3\text{AgSnS}_7$ and $\text{R}_3\text{Ag}_{1-\delta}\text{SnS}_7$ ($\text{R}=\text{La, Ce}$; $\delta=0.18-0.19$) compounds*, Sol. State Chem., 180(7), 2053, (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.007>.
- [9] N.M Blashko, O.V. Marchuk, O.V. Smitiukh, A.O. Fedorchuk, *Krystalichna struktura spoluky $\text{Pr}_3\text{Ag}_x\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$ ($x=0.10; 0.15$)*, Naukovyi visnyk Odeskogo universytetu. Khimiia, 3(83), 27, (2022); [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268609](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268609).
- [10] N.M Blashko, O.V. Marchuk, *Krystalichna struktura chalcogenidiv $\text{Nd}_3\text{Ag}_x\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15$)*, Problemy khimii ta staloho rozvytku, 3, 19 (2024); <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-3>.
- [11] G. Akopov, N.W. Hewage, G Viswanathan, P. Yox, K. Kovnir, *Non-Linear Optical Properties of the $(\text{RE})_3\text{CuGeS}_7$ Famely of Compounds*, Z. Anorg. Allg. Chem. 648, e202200096 (2022); <https://doi.org/10.1002/zaac.202200096>.
- [12] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, I.P. Ruda, O.V. Marchuk, *$\text{La}_2\text{Pb}(\text{SiS}_4)_2$* , Acta Cryst. C. 66(3), i19 (2010); <https://doi.org/10.1107/S010827011000024>.
- [13] L. Akselrud, Y. Grin, *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*, J. Appl. Cryst., 47, 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>.
- [14] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Cryst., 44, 1272 (2011); <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [15] A.M. Loireau-Lozach, M. Guittard, *Système ternaire $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$. Diagramme de phase -Etude des verres*, Mat. Res. Bull., 12, 887 (1977).
- [16] M. Guittard, M. Julien-Pouzol, *Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$* , Bull. Soc. Chim. Fr., 7, 2467 (1970).
- [17] G. Collin, P. Laruelle, *Structure de $\text{La}_6\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{S}_{14}$* , Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 94, 175 (1971).
- [18] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter, 2007, 2002-2005.

N.M. Blashko, O.V. Marchuk

Synthesis and crystal structure of selenides $R_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$ ($R - La, Ce; k = 0.05; 0.10; 0.15$)

Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine, blashko.nazarii@vnu.edu.ua

The paper presents the results of the study of the crystal structure of six selenides of the composition $R_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$ ($R - La, Ce; k = 0.05; 0.10; 0.15$) as promising materials for use in various semiconductor technologies. Due to their potentially interesting nonlinear optical, magnetic and electrical properties, as well as other unique characteristics, these selenides can find application in scientific research and engineering developments, which opens up opportunities for the creation of modern materials with new functional properties.

The crystal structure of the selenides $La_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ (A) [$a = 10.779(1) \text{ \AA}, c = 6.0876(8) \text{ \AA}, R_I = 0.0982, R_P = 0.2544$], $La_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ (B) [$a = 10.7821(9) \text{ \AA}, c = 6.0927(7) \text{ \AA}, R_I = 0.0950, R_P = 0.2377$], $La_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ (C) [$a = 10.7977(5) \text{ \AA}, c = 6.0997(5) \text{ \AA}, R_I = 0.0920, R_P = 0.2156$], $Ce_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ (D) [$a = 10.6948(5) \text{ \AA}, c = 6.0635(6) \text{ \AA}, R_I = 0.1130, R_P = 0.2649$], $Ce_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ (E) [$a = 10.7074(6) \text{ \AA}, c = 6.0697(7) \text{ \AA}, R_I = 0.0977, R_P = 0.2529$] and $Ce_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ (F) [$a = 10.7147(4) \text{ \AA}, c = 6.0729(4) \text{ \AA}, R_I = 0.0985, R_P = 0.2100$] was studied by powder X-ray diffraction. The structure is represented by various geometric units, trigonal prisms with two additional atoms [R 8Se], tetrahedra [Ge 4Se], and monohedra [M 3Se]. These structural elements indicate a complex structure of selenides, which includes various types of chemical bonds and interactions between atoms in the crystal lattice.

The synthesized selenides crystallize in the hexagonal symmetry (La_3CuSi_7 structure type; space group $P6_3$; Pearson symbol $hP24,173$). La or Ce atoms are localized in the $6c$ site ($x y z$), atoms of the statistical mixtures $M(Ag + Ge)$ in the $2a$ site ($0 0 z$), and Ge atoms are in the $2b$ site ($1/3 2/3 z$). Selenium in the crystal lattice has three atomic sites, Se1 ($2b$ site), Se2 and Se3 ($6c$ site). The primitive hexagonal unit cell contains two $La(Ce)_3Ag_4kGe_{1.25-k}Se_7$ formula units. The trigonal prisms [R 8Se] are connected by edges and form “blocks” of three prisms in each. The [R(Ag + Ge) 6Se] octahedra have common faces and form “columns” in the direction of the main axis. Trigonal prisms and octahedra form common faces. The [Ge 4Se] tetrahedra are isolated from each other.

Keywords: crystal structure, rare earth elements, quaternary non-centrosymmetric selenides, X-ray powder method.