

УДК 546.[2+6+57+02]

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.062>

Інна ІВАЩЕНКО, Валентина КОЗАК, Любомир ГУЛАЙ, Іван ОЛЕКСЕЮК

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}(\text{Br})$

*Волинський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13, 43000 Луцьк, Україна
e-mail: ivashchenko.inna@vnu.edu.ua*

Вперше методом порошку досліджено кристалічну структуру нових тетрарних сполук, що кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр. I-4, структурний тип $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, з параметрами комірки: $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ($a = 5,9789(3) \text{ \AA}$, $c = 10,8592(7) \text{ \AA}$), $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ ($a = 5,9767(3) \text{ \AA}$, $c = 10,8558(7) \text{ \AA}$). З аналізу кристалічної структури випливає, що досліджені сполуки належать до групи напівпровідників загальної формули $A^I B^{III} X^{VI} Y^{VII}$ ($A^I - \text{Cu, Ag}$; $B^{III} - \text{Ga, In}$; $X^{VI} - \text{S, Se}$; $Y^{VII} - \text{Cl, Br, I}$).

Ключові слова: халькогалогеніди, кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз, напівпровідник.

Досліджуючи систему $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuI}$ [1], ми зафіксували утворення тетрарної сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, що належить до більшої групи $A^I B^{III} X^{VI} Y^{VII}$ ($A^I - \text{Cu, Ag}$; $B^{III} - \text{Ga, In}$; $X^{VI} - \text{S, Se}$; $Y^{VII} - \text{Cl, Br, I}$). Заміною Cu^+ , In^{3+} , Se^{2-} та I^- на Ag^+ , Ga^{3+} , Se^{2-} , Cl^- та Br^- було вирішено отримати низку тетрарних сполук, для подальшого дослідження їх кристалічної структури. Автори [2, 3] досліджували тетрарні сполуки складу $A^I B^{III} X^{VI} Y^{VII}$, де $A^I - \text{Cu, Ag}$; $B^{III} - \text{In}$; $X^{VI} - \text{S, Se, Te}$; $Y^{VII} - \text{Cl, Br, I}$. Були отримані фази з кристалічними структурами дефектної цинкової обманки ($\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{I}$, $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$), шпінелі ($\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Cl}$, $\text{AgIn}_2\text{S}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{Br}$, $\text{AgIn}_2\text{Se}_3\text{I}$) та дефектної ґратки NaCl ($\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$). Термодинамічні властивості сполук $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$, $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$ досліджено в [4, 5].

Для проведення власного дослідження зразки синтезували з простих речовин Ga 99,99 ваг.%, Se 99,99 ваг.% та попередньо синтезованих $\text{AgCl}(\text{Br})$. Контейнерами для синтезу були спеціально підготовлені кварцові ампули, які після наважування шихти вакуумували до залишкового тиску $1,33 \times 10^{-2}$ Па. Синтез виконували в промислових автоматичних печах регульованого нагріву «Термодент» з системою регулювання температури печі ± 5 К. Синтез проводили шляхом нагрівання до 1270 К, витримкою протягом 4 годин, охолодженням отриманих сплавів до 770 К, витриманням зразків за цієї температури протягом 300 годин, після чого ґартували взірці в насичений водний розчин натрій хлориду. Вищенаведеним методом були отримані тетрарні сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$, для яких кристалічна структура вивчалася за допомогою методу порошку. Умови проведення експерименту та отримані результати розрахунку кристалічних структур наведено в табл. 1–5, рис. 1; 2.

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічних структур сполук $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$

Table 1

Results of refinement of crystal structures of $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ compounds

Емпірична формула	$\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$	$\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$
Просторова група	$I-4$	$I-4$
Z	2	2
Періоди елементарної комірки, Å	$a = 5,9789(3)$, $c = 10,8592(7)$	$a = 5,9767(3)$, $c = 10,8558(7)$
V , Å ³	388,18(6)	387,77(6)
Кількість атомів у комірці	14	14
Розрахована густина (г/см ³)	4,4454(6)	4,8308(7)
Коефіцієнт абсорбції (1/см)	499,53	536,03
Випромінювання, довжина хвилі (Å)	$\text{CuK}\alpha$; 1,54185	$\text{CuK}\alpha$; 1,54185
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Спосіб обчислення	Повнопрофільний	Повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	10	10
R_I ; R_p	0,0932; 0,2028	0,0698; 0,2303
Фактор шкали	1,170(8)	1,39(3)
Вісь текстури та параметр	[1 0 0]; 0,4154	[1 0 0]; 0,49(4)

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у структурах тетрарних сполук $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ наведено у табл. 2; 4. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурах сполук наведені у табл. 3; 5.

Таблиця 2

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри в $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$

Table 2

The refined coordinates of atoms and isotropic thermal parameters of $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Зайнятість позицій	$V_{\text{ізот.}} \times 10^2$, Å ²
Ga1	$2a$	0	0	0	0,8	0,4(4)
Ga2	$2c$	0	0,5	0,25	0,8	1,1(5)
M1	$2b$	0	0	0,5	0,5 Ag + 0,2 Ga	1,7(8)
M2	$2d$	0	0,5	0,75	0,5 Ag + 0,2 Ga	0,4(4)
X	$8g$	0,2161(15)	0,270(3)	0,1236(10)	0,75 Se + 0,25 Cl	2,4(2)

Подібно до попередніх Купрумвмісних сполук, в Аргентумвмісних дві правильні системи точок ($2b$, $2d$) також займають статистичні суміші M1 (Ag + Ga) і M2 (Ag + Ga), координаційне оточення – тетраедр [M1 4S(Se)₁], [M2 4S(S,Se)₁]. Статистичні суміші M1 ($2b$) і M2 ($2d$) характеризуються складом: 50% Ag і 20% Ga, 30% позицій не заповнені, положення Галію заповнені на 80%.

Уточнюючи кристалічну структуру сполук, за основу взято модель структури $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$. У цій структурі існують чотири позиції катіонів і одна позиція аніонів. Склад позиції аніонів зафіксовано відповідно до складу зразка. Беручи до уваги

міжатомні відстані катіон-аніон, бачимо, що для позицій $2a$ і $2c$ ці відстані менші, ніж для позицій $2b$ і $2d$. Тому в положеннях $2a$ і $2c$ розміщені атоми Ga, а в положеннях $2b$ і $2d$ – статистичні суміші $\text{Ag}+\text{Ga}$. У заповненні позицій катіонів враховано склад вихідних зразків, а також виконання умови: *сума зарядів катіонів дорівнює сумі зарядів аніонів*. Використана модель структури була найкращою і добре узгоджувалася з попередніми дослідженнями для ізоструктурних сполук.

Таблиця 3

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$

Table 3

Interatomic distances and coordination numbers (C.N.) of atoms in the structure of the $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ compound

$\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$		
Атоми	Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
Ga1 – 4X	2,467(11)	4
Ga2 – 4X	2,332(11)	4
M1 – 4X	2,563(11)	4
M2 – 4X	2,717(11)	4

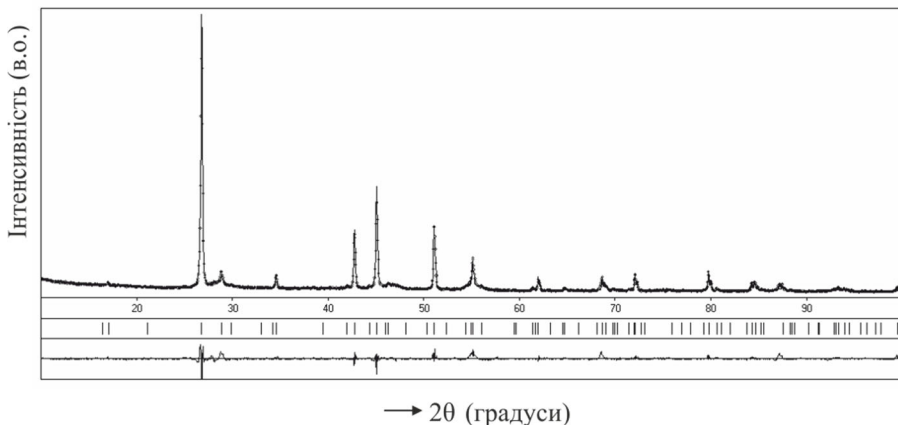


Рис. 1. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) і різницевий (нижня шкала) профілі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$.

Fig. 1. Experimental (points), calculated (solid) and difference (lower scale) profiles of the $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ compound.

Атоми Ga займають дві правильні системи точок ($2a$ і $2c$) і мають тетраедричне оточення (табл. 2; 4, рис. 3). Значення міжатомних відстаней в $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ добре узгоджуються з радіусами відповідних іонів (табл. 3; 5).

Структуру халькогалогенідів типу $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ можна подати як тришарову найщільнішу упаковку аніонів, в якій $3/4$ тетраедричних пустот зайняті катіонами C^{III} , наприклад, Ga чи In, та статистичними сумішами $0,5 \text{A}^{\text{I}} + 0,2 \text{C}^{\text{III}}$, ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$), а $1/4$ пустот залишаються вакантними [6].

Таблиця 4

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри у структурі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$

Table 4

Refined coordinates of atoms and isotropic thermal parameters in the structure of the $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ compound

Параметри атомів у структурі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$						
Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізот.}} \times 10^2, \text{ \AA}^2$
Ga1	2a	0	0	0	0,8	0,85(7)
Ga2	2c	0	0,5	0,25	0,8	0,79(7)
M1	2b	0	0	0,5	0,5 Ag + 0,2 Ga	0,93(7)
M2	2d	0	0,5	0,75	0,5 Ag + 0,2 Ga	0,72(7)
X	8g	0,2169(12)	0,260(4)	0,1270(12)	0,75 Se + 0,25 Br	1,17(6)

Таблиця 5

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$

Table 5

Interatomic distances and coordination numbers (C.N.) of atoms in the structure of the $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ compound

AgGa ₂ Se ₃ Br		
Атоми	Міжатомні відстані, Å	К.Ч.
Ga1 – 4X	2,45(2)	4
Ga2 – 4X	2,348(15)	4
M1 – 4X	2,610(14)	4
M2 – 4X	2,658(15)	4

Халькогалогенід типу $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ належить до катіонодефектних сполук зі співвідношенням катіонів до аніонів 3:4. Аналогічне співвідношення мають сполука типу тіогалату CdGa_2Se_4 та сполука $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$, структурний тип CdAl_2S_4 , обидві з яких кристалізуються в пр.гр. I-4. Відповідно до [7] співвідношенням катіонів до аніонів 3:4 мають і інші сполуки, наприклад, AgIn_5Se_8 , AgZnPS_4 , Cu_2HgI_4 , Hg_2SnSe_4 . Їхній склад можна зобразити формулою $\text{K}_n\text{-u}\square_u\text{A}_n$, де К – катіони; \square – вакансії; А – аніони; u – перша літера слова unoccupied, що означає незайнятий, і позначає кількість вакансій. Для цих сполук $VEC > 4$ [8], зокрема AgIn_5Se_8 , AgZnPS_4 , Cu_2HgI_4 , Hg_2SnSe_4 , $VEC = 4,571$. Таке ж значення отримуємо і для тетрарних халькогенгалогенідів $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ $(1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 6 + 1 \cdot 7) / 1 + 2 + 3 + 1 = 4,571$.

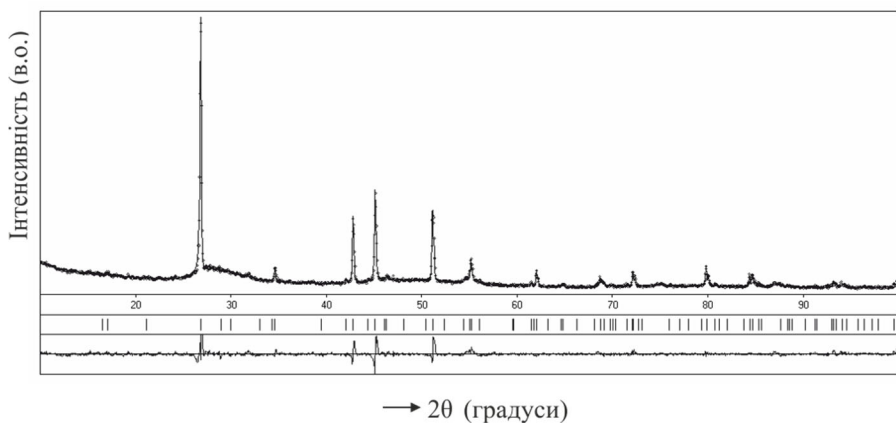


Рис. 2. Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) і різницевий (нижня шкала) профілі сполуки $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$.

Fig. 2. Experimental (points), calculated (solid) and difference (lower scale) profiles of the $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ compound.

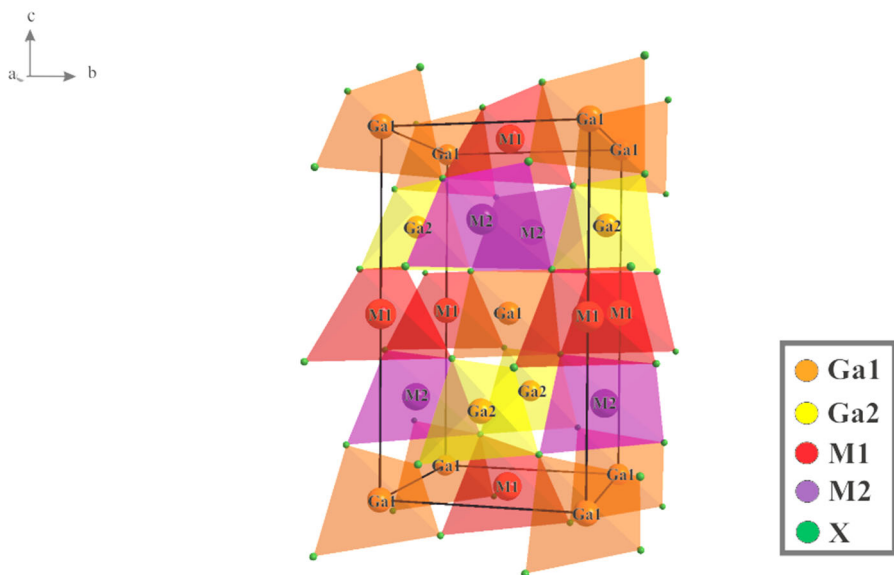


Рис. 3. Структура елементарної комірки та координаційні многогранники статистичних сумішей M1, M2 та атомів Ga у структурі сполук $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{X}$ (X – Cl, Br).

Fig. 3. A unit cell and coordination polyhedra of statistical mixtures M1, M2 and atoms Ga in the structures of $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{X}$ (X – Cl, Br) compounds.

Якщо вважати вакансію як атом з нульовою валентністю, то отримаємо $(1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 + 1 \cdot 0 + 3 \cdot 6 + 1 \cdot 7) / (1 + 2 + 1 + 3 + 1) = 4$ для сполук $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$, тобто ця структура належить до тетраедричних, коли катіони оточені чотирма найближчими аніонами, що розташовані у вершинах тетраедра. Це ж підтверджується дослідженими кристалічними структурами сполук $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}(\text{Br})$ (табл. 3; 5; рис. 3). З чого можна очікувати напівпровідникових властивостей у цих та інших сполук цієї групи $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$; $\text{X}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$; $\text{Y}^{\text{VII}} - \text{Cl, Br, I}$).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Inoue Banerjee S., Ramanujan R.V.* New aluminium base alloys. *Advances in Physical Metallurgy*. 1996. P. 127–134.
2. *Козак В.С., Іващенко І.А., Олексеюк І.Д.* Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$. *Наук. вісник Одеського ун-ту (Сер. Хімія)*. 2020. Vol. 1(73). С. 43–53. ([https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198313](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198313)).
3. *Range K.-J., Huebner H.J., Teil B.* Hochdrucksynthese quaternarer Chalkogenidhalogenide $\text{AB}_2\text{X}_3\text{Y}$ ($\text{A} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B} - \text{In}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$). *Anorg. Chem.* 1983. Vol. 38. P. 155–160. (<https://doi.org/10.1515/znb-1983-0207>).
4. *Range K.-J., Handrick K.* New 1320637 Compounds. *Z. Naturforsch.* 1988. Vol. 43. P. 240–242.
5. *Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Prokhorenko S.V., Moroz V.M.* Physical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{AgBr}$ system. *J. Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55. P. 1613–1618. (<https://doi.org/10.1134/S1063783413080209>).
6. *Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Prokhorenko S.V., Yatskov M.V., Reshetnyak O.V.* Thermodynamic Properties of $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{I}$ and $\text{AgIn}_2\text{Te}_3\text{Br}$, Determined by EMF Method. *Rus. J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 92(1). P. 19–23. (<https://doi.org/10.1134/S0036024418010168>).
7. *Parte E.* Elements of Inorganic Structural Chemistry. Second edition, K.S.P., 1996, 168 p. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-88415-860-8.50020-9>).
8. *Hahn H., Frank G., Klingler W., Storger A.D., Storger G.* Ueber ternaere chalcogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber. *Z. Anorg. Chem.* 1955. Vol. 279. P. 241–270. (<https://doi.org/10.1002/zaac.19552790502>).
9. *Hahn H., Frank G., Klingler W.* Zur Struktur des $\beta\text{-CuHgI}_4$ und des $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$. *Z. Anorg. Chem.* 1955. Vol. 279. P. 271–280. (<https://doi.org/10.1002/zaac.19552790503>).

SUMMARY

Inna IVASHCHENKO, Valentyna KOZAK, Lyubomyr GULAY, Ivan OLEKSEYUK

CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}(\text{Br})$ COMPOUNDS

*Lesya Ukrainka Volyn National University,
Volya Ave., 13, 43000 Lutsk, Ukraine
e-mail: ivashchenko.inna@vnu.edu.ua*

For the first time, the crystal structures of new quaternary compounds were studied by the powder method. They crystallize in tetragonal system, Sp.Gr. I-4, structural type $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$, with cell parameters: $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ ($a = 5.9789(3) \text{ \AA}$, $c = 10.8592(7) \text{ \AA}$), $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ ($a = 5.9767(3) \text{ \AA}$, $c = 10.8558(7) \text{ \AA}$). From the analysis of the crystal structure it was found that the researched quaternary compounds belong to semiconductors with the general formula $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{Y}^{\text{VII}}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$; $\text{X}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$; $\text{Y}^{\text{VII}} - \text{Cl, Br, I}$). Chalcohalide

compounds of the $A^I C^{III} X^{VI} Y^{VII}$ type refers to cation-defective compounds with a ratio of cations to anions 3:4. Their compositions can be represented by the formula $K_n u \square u A_n$, where K cations, \square vacancies, A anions, u the first letter of the word unoccupied. For these compounds $VEC = 4,571$. If we consider the vacancy as an atom with zero valence, we get for compounds $A^I C^{III} \square X^{VI} Y^{VII}$ $VEC = 4$. This structure refers to the tetrahedrals when the cations are surrounded by the four nearest anions. This is confirmed by the studied crystal structures of the compounds $AgGa_2Se_3Cl(Br)$. The semiconductor properties can be expected from these and other compounds from the group $A^I B^{III} X^{VI} Y^{VII}$ ($A^I - Cu, Ag; B^{III} - Ga, In; X^{VI} - S, Se; Y^{VII} - Cl, Br, I$).

Keywords: chalcogenides, crystal structure, X-ray diffraction analysis, semiconductor.

Стаття надійшла 30.04.2022.

Після доопрацювання 22.06.2022.

Прийнята до друку 30.09.2022.