

УДК 546.[2+6+57+02]

Івашченко І.А., к.х.н., проф.; Козак В.С., к.х.н., ст. викл.; Гулай Л.Д., д.х.н., проф.;  
Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$

Волинський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Волі, 13, 43000 Луцьк, Україна;  
e-mail: Ivashchenko.inna@vnu.edu.ua

Сполука  $\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$  належить до тетрарних напівпровідників загальної формули  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3\text{Y}$  ( $\text{A}^{\text{I}}$  – Cu, Ag;  $\text{B}^{\text{III}}$  – Ga, In; X – S, Se, Te; Y – Cl, Br, I). Вперше методом порошку досліджено її будову, що кристалізуються в тетрагональній сингонії, пр. гр. *I*-4, структурний тип  $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ , з параметрами комірки:  $a = 6.0041(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.965(1) \text{ \AA}$ . Сполуку синтезовано у вакуумованих кварцових ампулах з простих речовин та попередньо синтезованого AgI шляхом ступінчастого нагріву заздалегідь приготовленої шихти. Виходячи з температур плавлення компонентів шихти, була обрана максимальна температура синтезу 1070 К, подальший гомогенізуючий відпал при 770 К протягом 300 год. та наступне гартування у воді кімнатної температури. В результаті проведеного синтезу був отриманий компактний сплав сірого кольору, стійкий на повітрі. Зйомка дифрактограми подрібненого у порошок зразку проводилася на дифрактометрі ДРОН 4-13,  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання, засвітка в одній точці 15 сек. Для обрахунку структури використовували програму WinCSD. Структура сполуки уточнювалася методом Рітвельда. Були проаналізовані отримані результати по будові сполуки та показана її приналежність до дефектних напівпровідників.

**Ключові слова:** рентгенофазовий аналіз; високотемпературний синтез; халькогалогеніди; кристалічна структура.

Автори [1] досліджували тетрарні сполуки складу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_2\text{X}_3\text{Y}$ , де  $\text{A}^{\text{I}}$  – Cu, Ag; B – In; X – S, Se, Te; Y – Cl, Br, I. В роботі [2] нами були синтезовані аналогічні склади, де X – S, Se та B – Ga. В даній роботі вивчалася кристалічна структура телурвмісної сполуки  $\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$  за допомогою методу порошку. Зразки для дослідження синтезували з простих речовин Ga 99.99 ваг.%, Te 99.99 ваг.% та попередньо синтезованих AgI. Контейнерами для синтезу були кварцові ампули, які після наважування шихти, вакуумували до тиску  $1.33 \times 10^{-2}$  Па. Синтез здійснювали в автоматичних печах регульованого нагріву «Термодент» шляхом ступінчастого нагріву до 1070 К, витримкою протягом 4 годин, охолодженням отриманих сплавів до 770 К, та витримкою зразків протягом 300 годин, з наступним гартуванням сплавів у воді кімнатної температури.

Отримані таким чином компактні, стійкі на повітрі, сірого кольору зразки розтирали в порошок в агатові ступці та проводили рентгеноструктурний аналіз, PCA.

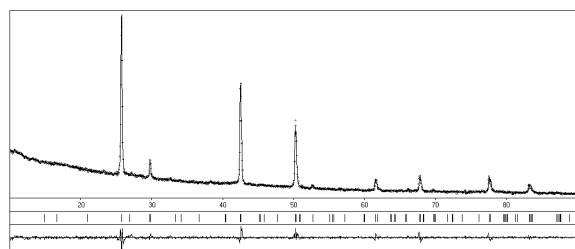
Зйомка дифрактограми подрібненого у порошок зразку проводилася на дифрактометрі ДРОН 4-13,  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання, засвітка в одній точці 15 сек. Для обрахунку структури використовували програму WinCSD [3]. Умови проведеного експерименту та отримані результати розрахунку кристалічних структур наведені в табл. 1, рис. 1, 2. Міжатомні відстані наведені у табл. 2. В дослідженій структурі дві правильні системи точок ( $2b$ ,  $2d$ ) займають статистичні суміші M1 і M2, що характеризуються складом: 50% Ag і 20% Ga, 30 % позицій не заповнені, положення Галію ( $\text{Ga}1$ ,  $\text{Ga}2$ ) заповнені на 80%. Статистична суміш X складається з 75% Te та 25% I.

Уточнені координати атомів та ізотропні теплові параметри в  $\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$ : Ga1 ( $2a$ ), 0, 0, 0,  $B_{\text{изом.}} \times 10^2 = 0.80(6) \text{ \AA}^2$ , КЗП = 0.8; Ga2 ( $2c$ ), 0, 0.5, 0.25,  $B_{\text{изом.}} \times 10^2 = 0.70(6) \text{ \AA}^2$ , КЗП = 0.8; M1 ( $2b$ ), 0, 0, 0.5,  $B_{\text{изом.}} \times 10^2 = 0.79(6) \text{ \AA}^2$ , КЗП = 0.5 Ag + 0.2 Ga; M2 ( $2d$ ), 0, 0.5, 0.75,  $B_{\text{изом.}} \times 10^2 = 0.76(6) \text{ \AA}^2$ , КЗП = 0.5 Ag

+ 0.2 Ga; X (8g), 0.241(2), 0.245(5), 0.1319(3),  $V_{\text{ізом.}} \times 10^2 = 1.23(6) \text{ \AA}^2$ ,  $K3П = 0.75 \text{ Se} + 0.25 \text{ I}$ .

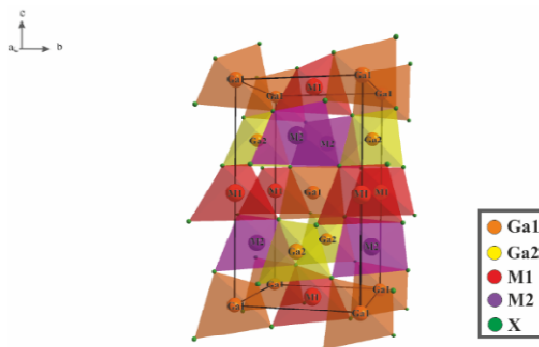
**Таблиця 1.** Результати уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$

Емпірична формула	$\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$
Просторова група	<i>I</i> -4
Z	2
Періоди елементарної комірки, $\text{ \AA}$	$a = 6.0041(4)$ , $c = 11.965(1)$
$V, \text{ \AA}^3$	431.34(9)
Кількість атомів в комірці	14
Розрахована густина ( $\text{г/см}^3$ )	5.828(1)
Коефіцієнт абсорбції ( $1/\text{см}$ )	1372.23
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	10
$R_f; R_p$	0.0598; 0.2312
Фактор шкали	1.32(2)
Вісь текстури і параметр	[1 0 1]; 0.20(5)



**Рис. 1.** Експериментальний (точки), розрахований (суцільний) та різницевий (нижня шкала) профілі сполуки  $\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$ .

Халькогалогеніди типу  $A^I C^{III}_2 X^{VI}_3 Y^{VII}$  відносяться до катіонодефектних сполук зі співвідношенням катіонів до аніонів 3:4. Для них отримуємо значення  $VEC = 4.571$  ( $((1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 6 + 1 \cdot 7) / 1 + 2 + 3 + 1 = 4.571)$ ) аналогічно до  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgZnPS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SnSe}_4$ ,  $VEC = 4.571$  [4].



**Рис. 2.** Структура елементарної комірки та координаційні многогранники статистичних сумішей M1, M2 та атомів Ga у структурі сполуки  $\text{AgGa}_2\text{X}_3\text{I}$  (X – Te).

**Таблиця 2.** Міжатомні відстані (d,  $\text{ \AA}$ ) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у структурах досліджених халькогенгалогенідів  $\text{AgGa}_2\text{X}_3\text{Y}$  ( $A^I$  – Cu, Ag;  $B^{III}$  – Ga, In; X – Se, Te; Y – Cl, Br, I)

$\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ [2]		
$a = 5.9789(3) \text{ \AA}, c = 10.8592(7) \text{ \AA}$		
Атоми	d, $\text{ \AA}$	К.Ч.
Ga1 – 4 Y	2.4652	4
Ga2 – 4 Y	2.3334	4
M1 – 4 Y	2.5639	4
M2 – 4 Y	2.7150	4
$\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$ [2]		
$a = 5.9767(3) \text{ \AA}, c = 10.8558(7) \text{ \AA}$		
Атоми	d, $\text{ \AA}$	К.Ч.
Ga1 – 4 Y	2.4487	4
Ga2 – 4 Y	2.3497	4
M1 – 4 Y	2.6117	4
M2 – 4 Y	2.6572	4
$\text{AgGa}_2\text{Te}_3\text{I}$		
$a = 6.0041(4) \text{ \AA}, c = 11.965(1) \text{ \AA}$		
Атоми	d, $\text{ \AA}$	К.Ч.
Ga1 – 4 Y	2.6002	4
Ga2 – 4 Y	2.5402	4
M1 – 4 Y	2.6902	4
M2 – 4 Y	2.5602	4

В табл. 2 представлені міжатомні відстані M–4Y, де M – це суміш  $0.5 A^I + 0.2 \text{ Ga}$ , Y – це суміш  $0.75 X^{VI} + 0.25 Y^{VII}$ , які збільшуються при переході від  $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ ,  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ . Це добре узгоджується з радіусами відповідних халькогенів та галогенів ( $r\text{Se}^{2-} = 1.91 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Te}^{2-} = 2.11 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Br}^- = 1.96 \text{ \AA}$ ,  $r\text{I}^- = 2.20 \text{ \AA}$  [5]). Ці зміни у міжатомних відстанях впливають на

зміни параметрів елементарних комірок структур цих сполук. При переході Se → Te параметри збільшуються, відповідно до розміру присутнього атому в структурі. При переході Cl→Br→I така закономірність не завжди прослідковується.

#### Список використаних джерел

1. Range K.-J., Handrick K. New  $13_26_37$  Compounds. *Z. Naturforsch.* 1988, 43, 240–242. 0932-0776/88/0200-0240/\$01.00/0.

2. Козак В.С. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах на основі сполук  $A^I_2X$ ,  $B^{III}_2X_3$ ,  $R_2X_3$ ,  $A^IY$  ( $A^I$ –Cu,Ag;  $B^{III}$ –Ga,In; R–Y,La,Pr,Ho,Er,Tm,Yb; X–S,Se; Y–Cl,Br,I) та властивості проміжних фаз та стекел. *Автореф. дис....канд.хім.наук. 02.00.01, ДВНЗ «УжНУ», Ужгород, 2021.*

3. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2). 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.

4. Parte E. Elements of Inorganic Structural Chemistry. Second edition. *K.S.P.*, 1996. P. 168.

5. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: *Walter de Gruyter*, 1995. P. 1838.

Стаття надійшла до редакції: 13.05.2022.

## CRYSTAL STRUCTURE OF $AgGa_2Te_3I$ COMPOUND

Ivashchenko I.A., Kozak V.S., Gulay L.D., Olekseyuk I.D.

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

A compound  $AgGa_2Te_3I$  belongs to the quaternary semiconductors of the general formula  $A^I B^{III}_2 X_3 Y$  ( $A^I$  – Cu, Ag;  $B^{III}$  – Ga, In; X – S, Se, Te; Y – Cl, Br, I). For the first time, its structure, which forms in tetragonal syngony, was studied by the powder method, Sp.Gr. *I-4*, structural type  $CuIn_2Te_3Cl$ , with cell parameters:  $a = 6,0041$  (4) Å,  $c = 11,965$  (1) Å. The compound was synthesized in evacuated quartz ampoules from simple substances and pre-synthesized  $AgI$  by step heating. Based on the melting temperatures of the components, the 1070 K maximum synthesis temperature was chosen, followed by homogenizing annealing at 770 K during 300 h and subsequent quenching in water at room temperature. As a result of the synthesis, a compact, gray alloy was obtained, which was resistant to air. The diffraction pattern of the powdered sample was taken on a DRON 4-13 diffractometer,  $CuK\alpha$  radiation, irradiation at one point during 15 sec. WinCSD program was used to calculate the structure, which was refined by the Rietveld method. The obtained results on the structure of the compound were analyzed and its belonging to defective semiconductors was discussed.

**Keywords:** X-ray phase analysis; high temperature synthesis; chalcogenides; crystal structure.

#### References

1. Range K.-J., Handrick K. New  $13_26_37$  Compounds. *Z. Naturforsch.* 1988, 43, 240–242. 0932-0776/88/0200-0240/\$01.00/0.

2. Kozak V.S. Fazovi rivnovahy u kvazipotriinykh systemakh na osnovi spoluk  $A^I_2X$ ,  $B^{III}_2X_3$ ,  $R_2X_3$ ,  $A^IY$  ( $A^I$ –Cu,Ag;  $B^{III}$ –Ga,In; R–Y,La,Pr,Ho,Er,Tm,Yb; X–S,Se; Y–Cl,Br,I) ta vlastyvosti promizhnykh faz ta stekel. *Avtoref. dys....kand.khim.nauk. 02.00.01, DVNZ «UzhNU», Uzhhorod, 2021 (in Ukr.).*

3. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2). 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.

4. Parte E. Elements of Inorganic Structural Chemistry. Second edition. *K.S.P.*, 1996. P. 168.

5. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: *Walter de Gruyter*, 1995. P. 1838.