

ХІМІЯ

УДК 546.548.232.6:546.[654+655+656+657+571+681]'23

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-1>**Назарій БЛАШКО***старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0001-6484-3283**Олег МАРЧУК***доктор хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-5618-7156

Бібліографічний опис статті: Блашко, Н., Марчук, О. (2025). Нецентросиметричні селеніди $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (R – La, Ce, Pr та Nd). *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 3–9, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-1>

НЕЦЕНТРОСИМЕТРИЧНІ СЕЛЕНІДИ $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (R – La, Ce, Pr та Nd)

Селеніди складу $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (R = La, Ce, Pr та Nd) одержували методом спікання елементарних компонентів у вакуумованих кварцевих контейнерах за температури 1320 К. Гомогенізуючий відпал сплавів за температури 770 К проводили протягом 500 годин. Кристалічна структура селенідів $La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($a = 10.5959(5)$ Å, $c = 6.3684(5)$ Å, $R_1 = 0.0912$, $R_p = 0.2155$), $Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($a = 10.4484(10)$ Å, $c = 6.3489(8)$ Å, $R_1 = 0.0998$, $R_p = 0.2363$), $Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($a = 10.4419(9)$ Å, $c = 6.3747(7)$ Å, $R_1 = 0.0855$, $R_p = 0.1740$) та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($a = 10.3059(5)$ Å, $c = 6.3798(5)$ Å, $R_1 = 0.0996$, $R_p = 0.2174$) вивчена методом порошкової дифрактометрії. Їх структура належить до структурного типу $La_3CuSi_5S_7$ (ПГ Р6₃; СП hP24). У цих структурах атоми РЗМ розташовані в ПСТ 6с (x y z) і разом з атомами селену формують тригональні призми з одним додатковим атомом [$R_3Se_3Se_2Se_3$] ($KЧ = 7$). Атоми Ga займають ПСТ 2а (0 0 z) та центрують октаедри з атомів селену ($KЧ = 6$). Атоми статистичних сумішей $M(0.45 Ag + 0.52 Ga)$, що локалізовані в ПСТ 2b (1/3 2/3 z) мають тетраедричне оточення [MSe_3Se_3] з атомів селену ($KЧ = 4$). Селен в кристалічній ґратці має три атомні позиції: Se1 і Se2 (ПСТ 6с) та Se3 (ПСТ 2b). Тригональні призми з одним додатковим атомом утворюють «блоки» $3[R_7Se]$. У цих «блоках» тригональні призми між собою з'єднані ребрами. Октаедри, центровані Ga, між собою з'єднані гранями та в напрямку осі с утворюють нескінченні колони $[Ga_6Se]_n$. Тригональні призми з октаедрами утворюють спільні грані. Тетраедри $[M_4Se]$ є ізольовані один від одного. При переході La–Ce–Pr–Nd спостерігається зменшення параметрів елементарної комірки за рахунок розмірного фактору РЗМ. Одержані селеніди можуть бути використані як перспективні матеріали для нелінійної оптики за рахунок нецентросиметричної структури.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, селеніди, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку, EDAX-аналіз.

Nazarii BLASHKO*Senior Laboratory Assistant at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025***ORCID:** 0000-0001-6484-3283**Oleg MARCHUK***Doctor of Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025***ORCID:** 0000-0002-5618-7156

To cite this article: Blashko, N., Marchuk, O. (2024). Netsentrosymetrychni selenidyy $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (R – La, Ce, Pr and Nd). [Non-centrosymmetric selenides $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (R – La, Ce, Pr and Nd)]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 3–9, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-1>

NON-CENTROSYMMETRIC SELENIDES $R_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (R – La, Ce, Pr AND Nd)

Selenides of the composition $R_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (R = La, Ce, Pr and Nd) were obtained by sintering the elementary components in evacuated quartz containers at 1320 K, with homogenizing annealing of the alloys at 770 K for 500 hours. The crystal structure of the selenides $\text{La}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (a = 10.5959(5) Å, c = 6.3684(5) Å, R_1 = 0.0912, R_p = 0.2155), $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (a = 10.4484(10) Å, c = 6.3489(8) Å, R_1 = 0.0998, R_p = 0.2363), $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (a = 10.4419(9) Å, c = 6.3747(7) Å, R_1 = 0.0855, R_p = 0.1740) and $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (a = 10.3059(5) Å, c = 6.3798(5) Å, R_1 = 0.0996, R_p = 0.2174) was studied by powder diffractometry. Their structure belongs to the structural type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ (SG $P6_3$; SP $hP24$). The rare-earth atoms in this structure are located in the 6c site ($x y z$) and center trigonal prisms of selenium atoms with one additional atom $[\text{R } 3\text{Se}_1 3\text{Se}_2 1\text{Se}_3]$ ($\text{CN} = 7$). Ga atoms occupy the 2a site (0 0 z) and center octahedra of selenium atoms ($\text{CN} = 6$). The atoms of the statistical mixtures $\text{M}(0.450\text{Ag} + 0.520\text{Ga})$ are localized in the 2b site (1/3 2/3 z) and have tetrahedral environment of selenium atoms $[\text{Ga Se}_1 3\text{Se}_3]$ ($\text{CN} = 4$). Selenium in the crystal lattice has three atomic positions, Se1, Se2 (6c site) and Se3 (2b site). Trigonal prisms with one additional atom form blocks $3[\text{R } 7\text{Se}]$ where the trigonal prisms are interconnected by edges. The Ga-centered octahedra are interconnected by faces and form infinite columns $[\text{Ga } 6\text{Se}]_n$ in the direction of the c axis. Trigonal prisms form common faces with octahedra. The $[\text{M } 4\text{Se}]$ tetrahedra are isolated from each other; a decrease in the unit cell parameters is observed in the La–Ce–Pr–Nd series due to the size factor of the rare earth elements. Obtained selenides can be used as promising materials for nonlinear optics due to the non-centrosymmetric structure.

Key words: rare earth metals, selenides, crystal structure, X-ray powder method, EDAX-analysis.

Актуальність проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій. Складні халькогеніди $R_3A_{0.45}\text{Ga}_{1.52}X_7$ та $R_3M_{0.1}\text{Ga}_{1.6}X_7$ (R – РЗМ; A – Cu, Ag; M – Mn, Fe, Co, Ni; X – S, Se) систематично вивчаються на кафедрі неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки (Блашко, 2017; Blashko, 2022; 2024). Матеріали на основі халькогенідів такого типу можуть прогнозовано бути перспективними об'єктами завдяки широкому спектру властивостей (оптичних, термічних, електричних і магнітних). Матеріали на їх основі застосовуються в інфрачервоній та лазерній техніці, нелінійній оптиці, термоелектричних генераторах, запам'ятовуючих пристроях і т.д. [Gulay, 2011]. Нецентросиметрична $P6_3$ -структура синтезованих селенідів дозволяє прогнозувати їх як матеріали для нелінійної оптики (Liu, 2015; Iyer, 2016; Li, 2017; Yang, 2023; Zhang, 2024).

Мета дослідження. Метою дослідження є вивчення кристалічної структури селенідів $R_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (R = La, Ce, Pr та Nd), як перспективних матеріалів для нелінійної оптики.

Експериментальна частина. Синтез чотирьох сплавів, загальною масою один грам кожен, для дослідження кристалічної структури селенідів $R_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (R = La, Ce, Pr та Nd) проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99.99 мас.% в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Синтез у вакуумованих (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах здійснювали згідно технологічного режиму: нагрів до температури 700 °С зі швидкістю 40 °С/год; витримка за температури 700 °С (10 годин);

нагрів до температури 1100 °С зі швидкістю 12 °С/год; витримка за температури 1100 °С (2 години); охолодження до температури 500 °С зі швидкістю 6 °С/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °С (240 годин); гартування синтезованих зразків у воду за кімнатної температури без розгерметизації контейнерів.

Розрахунок основних параметрів структури синтезованих фаз проводили за дифрактограмами, що були одержані в межах $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ на рентгенівській установці ДРОН 4-13 з параметрами зйомки: CuK_α -випромінювання, крок сканування – 0,02°, експозиція у кожній точці – 10 с. Розрахунок кристалічної структури проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD) [Grin, 2014]. Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA 3.5.7 [Momma, 2011].

Результати та їх обговорення. Селеніди стехіометричного складу $R_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ (R = La, Ce, Pr та Nd) синтезували на основі тернарних сполук $R_3\text{Ga}_{1.65}\text{Se}_7$ (R = La, Ce, Pr та Nd) шляхом часткового заміщення атомів галію в ПСТ 2b атомами одновалентного аргентуму.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних селенідів

Сполука	ПГ	Періоди комірки, Å			Література
		a	b	c	
$\text{La}_3\text{Ga}_{1.65}\text{Se}_7$	$P6_3$	10.44	–	6.20	[Patrie, 1969]
$\text{Ce}_3\text{Ga}_{1.65}\text{Se}_7$	$P6_3$	10.41	–	6.18	
$\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.65}\text{Se}_7$	$P6_3$	10.38	–	6.17	
$\text{Nd}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$	$P6_3$	10.30	–	6.25	[Efendiev, 1964]

Таблиця 2

Умови зйомки та результати уточнення
кристалічної структури селенідів
 $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($R = La, Ce$)

Параметри	$La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$	$Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$
Просторова група та її номер	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
a , (Å)	10.5959(5)	10.4484(10)
c , (Å)	6.3684(5)	6.3489(8)
Об'єм комірки (Å ³)	619.2(1)	604.8(2)
Число атомів в комірни	23.9	23.9
Розрахована густина (г/см ³)	6.028(1)	6.191(2)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1128.38	1187.36
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	99.85; 0.496	100.00; 0.497
R_I	0.0912	0.0998
R_p	0.2155	0.2363
Фактор шкали	0.4190(2)	0.4949(3)
Вість текстури та її параметр	[1 4 6] 1.66(6)	[1 3 1] 0.36(0)

Таблиця 3

Умови зйомки та результати уточнення
кристалічної структури селенідів
 $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($R = Pr, Nd$)

Параметри	$Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$	$Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$
Просторова група та її номер	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
a , (Å)	10.4419(9)	10.3059(5)
c , (Å)	6.3747(7)	6.3798(5)
Об'єм комірки (Å ³)	601.9(2)	586.8(1)
Число атомів в комірни	23.9	23.9
Розрахована густина (г/см ³)	6.234(2)	6.451(1)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1223.35	1302.34
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	99.90; 0.496	100.00; 0.497
R_I	0.0855	0.0996
R_p	0.1740	0.2174
Фактор шкали	0.4808(2)	0.703(8)
Вість текстури та її параметр	[1 3 4] 1.19(0)	[1 3 8] 0.95(0)

Кристаліграфічні характеристики вихідних селенідів представлено в таблиці 1.

Кристалічна структура селенідів вивчалася рентгенівським методом порошку. Аналіз індексів Міллера hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказує на приналежність структур синтезованих халькогенідів до структурного типу La_3CuSiS_7 [Guittard,

1972]. У таблицях 2 і 3 наведено умови проведення експерименту та кристаліграфічні характеристики структури синтезованих селенідів.

Теоретичні, експериментальні та різницеві між ними дифрактограми селенідів $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($R = La, Ce, Pr$ та Nd) представлено на рисунку 1.

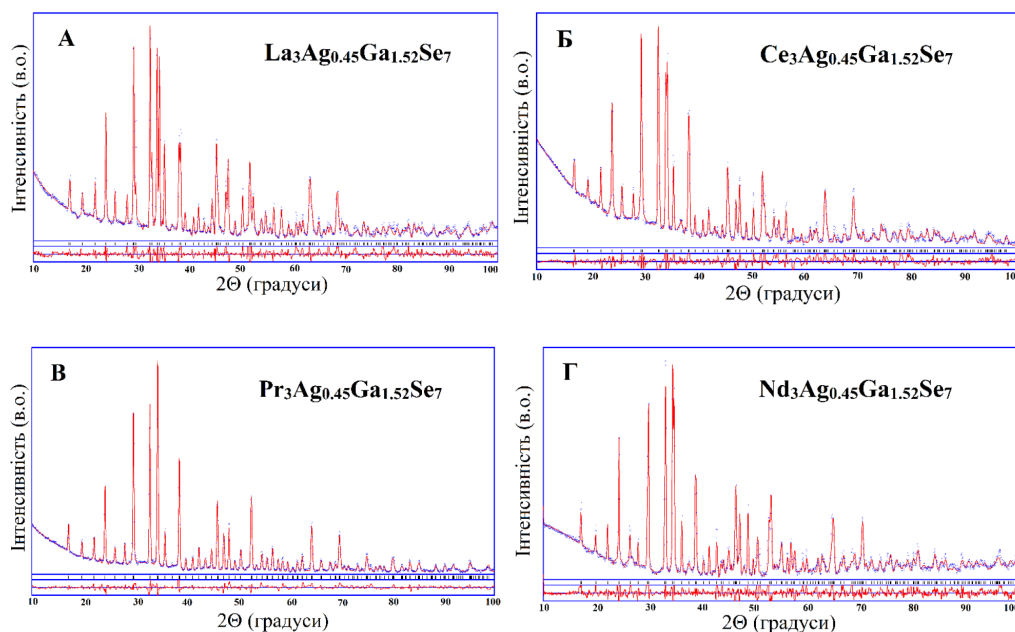


Рис. 1. Теоретичні (—), експериментальні (ooo) та різницеві між ними дифрактограми для $La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (A), $Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (Б), $Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (В) та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (Г). [CuK_α-випромінювання ($\lambda = 1.54185$ Å)]

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі селенідів
 $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$, (R – La, Ce, Pr та Nd)

$La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$					
Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
La	6c	0.3742(3)	0.2303(3)	0.2359(10)	0.94(7)
M1	2b	1/3	2/3	0.162(2)	1.1(3)
Ga	2a	0	0	0.041(2)	1.8(4)
Se1	6c	0.1045(6)	0.2506(6)	0.2768(13)	1.7(2)
Se2	6c	0.5170(5)	0.0980(5)	0.5064(14)	1.0(2)
Se3	2b	1/3	2/3	0.525(3)	0.9(3)
$Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$					
Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Ce	6c	0.3767(4)	0.2320(6)	0.2228(13)	1.07(10)
M2	2b	1/3	2/3	0.165(2)	0.6(4)
Ga	2a	0	0	0.022(4)	3.2(6)
Se1	6c	0.1002(7)	0.2368(11)	0.282(2)	1.0(3)
Se2	6c	0.5150(6)	0.0917(11)	0.503(2)	0.5(2)
Se3	2b	1/3	2/3	0.532(4)	1.5(5)
$Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$					
Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Pr	6c	0.3776(4)	0.2272(2)	0.2297(9)	0.27(7)
M3	2b	1/3	2/3	0.169(2)	0.2(3)
Ga	2a	0	0	0.037(3)	2.1(4)
Se1	6c	0.1008(6)	0.2399(5)	0.2811(11)	0.1(2)
Se2	6c	0.5196(6)	0.0901(4)	0.5189(14)	0.2(2)
Se3	2b	1/3	2/3	0.545(3)	0.3(3)
$Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$					
Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Nd	6c	0.3787(5)	0.2281(4)	0.2308(12)	1.01(4)
M4	2b	1/3	2/3	0.155(2)	0.8(2)
Ga	2a	0	0	0.045(3)	1.9(3)
Se1	6c	0.1016(9)	0.2442(9)	0.2841(13)	0.93(12)
Se2	6c	0.5190(9)	0.0902(8)	0.4983(14)	1.07(12)
Se3	2b	1/3	2/3	0.511(3)	0.4(2)
$M1-M4 - 0.450 \text{ Ag} + 0.520 \text{ Ga}$					

Уточнення координат атомів у частках ребра елементарної комірки (x , y , z) та ізотропних теплових параметрів атомів (B_{iso}) у структурах синтезованих селенідів (таблиця 4) призвело до відносно задовільних значень R -факторів.

Елементарну комірку та укладку поліедрів $[R \ 7Se]$, $[Ga \ 6Se]$ і $[M \ 4Se]$ у структурі синтезованих селенідів зображено на рисунку 2.

У структурі селенідів атоми рідкісноземельних елементів локалізовані в правильній системі точок (ПСТ) 6c та координують навколо себе сім атомів селену ($KЧ = 7$), утворюючи тригональні призми $[R \ 7Se]$ з одним додатковим атомом. Ці призми утворюють «блоки» $3 [R \ 7Se]$ в яких вони між собою з'єднані ребрами.

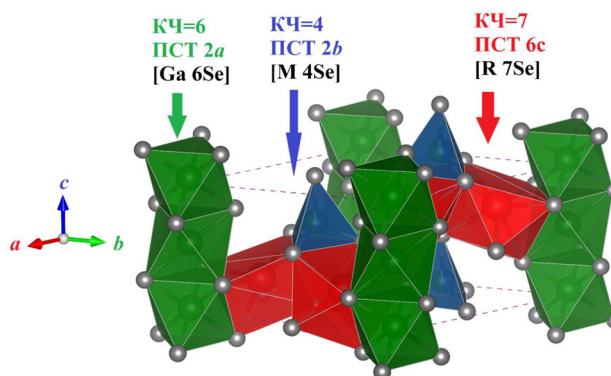


Рис. 2. Елементарна комірка та укладка поліедрів у структурах $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ (R = La, Ce, Pr та Nd)

Зі зменшенням величини симетричність призми зменшується про що свідчать значення індексів спотворення поліедрів та величини ефективного координаційного числа $[KЧ_{\text{ef}} = 6.85\text{--}6.61]$.

Для атомів галію, що займають ПСТ 2а, характерною є октаедрична координація ($KЧ = 6$). Октаедри $[Ga\ 6Se]$ є досить симетричні $[KЧ_{\text{ef}} = 5.92\text{--}5.98]$ за рахунок незначного вмісту аргентуму, мають спільні грані та в напрямку осі c утворюють нескінченні колони.

Атоми статистичної суміші М складу 46.4 % Ag та 53.6 % Ga центрують тетраедри з атомів селену. $[Ga\ 4Se]$ найбільш симетричні у структурі $Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($c = 0.00853$), найменш симетричні у структурі $La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($c = 0.03405$). Ці тетраедри є ізольовані один від одного.

Для серії селенідів $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$ ($R = La, Ce, Pr$ та Nd) із зменшенням радіуса іона R^{3+} параметр елементарної комірки a зменшується від 10.5959(5) (для $La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$) до

10.3059(5) Å (для $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$); об'єм елементарної комірки зменшується від 619.2(1) (для $La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$) до 586.8(1) Å³ (для $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$). Така зміна параметрів елементарної комірки корелює із зменшенням об'ємів тригональних призми $[R\ 7Se]$ від 40.4399 Å³ (у структурі $La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$) до 38.2565 Å³ (у структурі $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$). Розраховані величини середніх довжин зв'язків добре узгоджуються з сумами відповідних йонних радіусів [Wiberg, 2007].

Введення у структуру РЗМ-вмісних халькогенідів атомів хімічних елементів різної природи, сприяє геометричній кореляції параметрів поліедрів. Таким чином можна синтезувати матеріали з наперед заданою кристалічною структурою та фізичними властивостями.

Розраховані параметри поліедрів у структурах селенідів $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$, ($R = La, Ce, Pr, Nd$) представлено у таблицях 5 і 6.

Таблиця 5

Параметри поліедрів $[La(Ce)\ 7Se]$,
 $[Ga\ 6Se]$ та $[M\ 4Se]$ у структурі селенідів
 $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$, ($R = La, Ce$)

Параметри	$La_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$	$Ce_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$
	$[La(Ce)\ 7Se]$	
$\delta(La(Ce) - Se)$, Å	2.9825(2)– 3.18583(18)	2.93446(8)– 3.13951(0)
$\delta(La(Ce) - Se)_{\text{сеп}}$, Å	3.0808	3.0424
Індекс спотворення (χ)	0.02210	0.02234
V , Å ³	40.4399	38.9760
$KЧ / KЧ_{\text{ef}}$	7 / 6.85	7 / 6.83
	$[Ga\ 6Se]$	
$\delta(Ga - Se)$, Å	2.75494(15)– 2.85898(16)	2.64368(14)– 2.71720(16)
$\delta(Ga - Se)_{\text{сеп}}$, Å	2.8070	2.6804
Індекс спотворення (χ)	0.01853	0.01371
V , Å ³	29.4427	25.6386
$KЧ / KЧ_{\text{ef}}$	6 / 5.92	6 / 5.96
	$[M\ 4Se]$	
$\delta(M - Se_3)$, Å	2.3119(3)	2.331(13)
$\delta(M - Se_2)$, Å	2.40010(14)	2.445(6)
$\delta(M - Se)_{\text{сеп}}$, Å	2.3780	2.4167
$\angle Se_2 - Ga - Se_3$, (°)	114.413(3)	114.9(3)
$\angle Se_2 - Ga - Se_2$, (°)	104.109(3)	103.6(4)
Індекс спотворення (χ)	0.01392	0.01765
V , Å ³	6.8332	7.1597
$KЧ / KЧ_{\text{ef}}$	4 / 3.96	4 / 3.93

Таблиця 6

Параметри поліедрів $[Pr(Nd)\ 7Se]$,
 $[Ga\ 6Se]$ та $[M\ 4Se]$ у структурі селенідів
 $R_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$, ($R = Pr, Nd$)

Параметри	$Pr_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$	$Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}Se_7$
	$[Pr(Nd)\ 3Se_1 3Se_2 1Se_3]$	
$\delta(Pr(Nd) - Se)$, Å	2.89382(0)– 3.127(6)	2.909(4)– 3.148(4)
$\delta(Pr(Nd) - Se)_{\text{сеп}}$, Å	3.0500	3.0194
Індекс спотворення (χ)	0.02266	0.02277
V , Å ³	39.2437	38.2565
$KЧ / KЧ_{\text{ef}}$	7 / 6.77	7 / 6.61
	$[Ga\ 6Se]$	
$\delta(Ga - Se)$, Å	2.700(4)– 2.746(4)	2.6681(4)– 2.7523(4)
$\delta(Ga - Se)_{\text{сеп}}$, Å	2.7230	2.7102
Індекс спотворення (χ)	0.00853	0.01554
V , Å ³	26.9060	26.5089
$KЧ / KЧ_{\text{ef}}$	6 / 5.98	6 / 5.95
	$[M\ 4Se]$	
$\delta(M - Se_1)$, Å	2.398(13)	2.2720(4)
$\delta(M - Se_3)$, Å	2.413(8)	2.4039(4)
$\delta(Ga - Se)_{\text{сеп}}$, Å	2.4090	2.3709
$\angle Se_1 - Ga - Se_3$, (°)	113.4(4)	114.610(6)
$\angle Se_1 - Ga - Se_1$, (°)	105.3(5)	103.879(7)
Індекс спотворення (c)	0.00235	0.02087
V , Å ³	7.1250	6.7699
$KЧ / KЧ_{\text{ef}}$	4 / 3.99	4 / 3.86

Елементний склад селеніду $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ було додатково оцінено за допомогою EDAX аналізу. Розраховані ат. % елементів Ce: 25.06, Ag: 3.76, Ga: 12.70, Se: 58.48; знайдені ат. % Ce: 24.92 ± 3.0 , Ag: 3.32 ± 0.43 , Ga: 10.08 ± 0.88 , Se: 58.69 ± 4.35 . Результати представлені на рисунку 3. Видно, що результати розрахунку структури та елементний аналіз добре узгоджуються між собою.

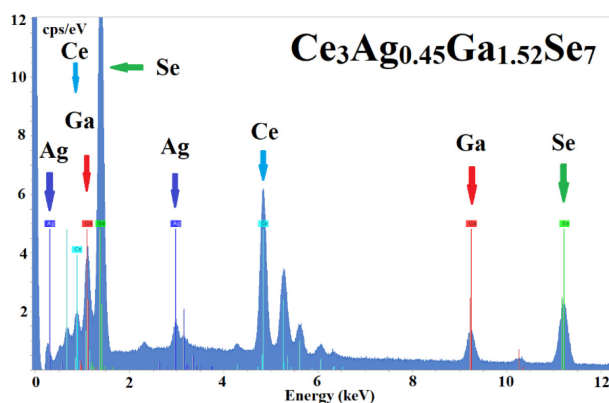


Рис. 3. EDAX спектр селеніду $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$

Висновки і перспективи подальших досліджень. Вперше синтезовано, рентгенівським методом порошку вивчено та проаналізовано кристалічну структуру чотирьох тетрарних селенідів $R_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ та Nd). На основі аналізу масиву експериментально отриманих результатів встановлено, що ці фази кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$; ПГ $P6_3$; СП $hP24$) з параметрами елементарної комірки: $a = 10.5959(5) \text{ \AA}$, $c = 6.3648(5) \text{ \AA}$ та $V = 619.2(1) \text{ \AA}^3$ (для $\text{La}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$); $a = 10.4484(10) \text{ \AA}$, $c = 6.3489(8) \text{ \AA}$ та $V = 604.8(2) \text{ \AA}^3$ (для $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$); $a = 10.4419(9) \text{ \AA}$, $c = 6.3747(7) \text{ \AA}$ та $V = 601.9(2) \text{ \AA}^3$ (для $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$); $a = 10.305(2) \text{ \AA}$, $c = 6.380(1) \text{ \AA}$ та $V = 586.8(3) \text{ \AA}^3$ (для $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{Se}_7$).

З огляду на те, що для синтезованих селенідів характерною є нецетросиметрична структура, вони можуть бути використані як матеріали для дослідження їх нелінійно-оптичних та інших характеристик.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Блашко Н., Марчук О., Федорчук А., Олексюк І. Кристалічна структура сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$. *Наук. Вісн. Ужгород. у-ту. Сер. хімія*. 2017. 1(37). С. 24–27.
2. Blashko N., Smitiukh O., Marchuk O. The crystal structure of $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ compounds. *Physics and chemistry of solid state*. 2022. 23(1). P. 96–100. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>
3. Blashko N., Marchuk O., Fedorchuk A. The crystal structure of $R_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ chalcogenides ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd). *Physics and chemistry of solid state*. 2024. 25(4). P. 667–683. <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.677-683>
4. Gulay L., Daszkiewicz M. Ternary and Quaternary Chalcogenides of the Si, Ge, Sn, Pb and In. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2011. 250(41). P. 157–273. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53590-0.00003-0>
5. Liu Q., Zang X., Jin X., Lam K., Im J., Freeman A., Zunger A. Search and design of nonmagnetic centrosymmetric layered crystal with large local spin polarization. *Phys. Rev. B*. 2015. 91. 235204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235204>
6. Iyer A., Yin W., Rudyk B., Lin X., Nilges T., Mar A. Metal ion displacements in noncentrosymmetric chalcogenides $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{Ag}_{0.6}\text{GaCh}_7$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) and $\text{La}_3\text{MGaSe}_7$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$). *J. Solid State Chem.* 2016. 243. P. 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.031>
7. Li Y., Liu P., Wu L. $\text{Ba}_6\text{Zn}_7\text{Ga}_2\text{S}_{16}$: A wide band gap sulfide with phase-matchable infrared NLO Properties. *Chem. Mat.* 2017. 29(12). P. 5259–5266. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01321>
8. Yang P., Wu H., Hu Z., Wang J., Wu Y., Yu H. $\text{NaMn}_3\text{Ga}_3\text{S}_8$: Noncentrosymmetric inorganic metal chalcogenide with nonlinear optical response, antiferromagnetic, and photoluminescence performances. *Mat. Chem.* 2023. 33. 101727. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101727>
9. Zang Y., Pei S., Chen W., Liu B., Jiang X., Guo G. The centrosymmetric to non-centrosymmetric transformation induced by alkaline-earth cations producing nonlinear optical $\text{AeMn}_6\text{Ga}_6\text{S}_{16}$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}$). *Sci. China Chem.* 2024. 67. P. 2941–2948. <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2023-2>
10. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. 47(2). P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
11. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011. 44(6). P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
12. Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Serie C*, 1969. 268. P. 1136–1138.
13. Efendiev G., Karaev Z., Nasibov I. About the interaction of selenides $\text{A}_2^{(\text{III})}\text{B}_3^{(\text{VI})}$ of neodymium and gallium. *Azerb. Khim. Zh.*, 1964. 4. P. 111–114

14. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. 3. P. 2207–2209.
15. Wiberg N, Wiberg E, Holleman A. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter. 102. Auflage*, 2007. P. 2003–2004.

REFERENCES:

1. Blashko, N., Marchuk, O., Fedorchuk, A., & Olekseyuk, I. (2017). Krystalichna struktura spoluk $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$. [Crystal structure of $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ compounds]. *Visn. Uzhhor. nats. u-tu. Ser. Khimiya. – Uzhgorod Nat. Univ. Bull. Chemistry Series*, 1(37), 24–37 [in Ukrainian].
2. Blashko, N., Smitiukh, O., & Marchuk, O. (2022). The crystal structure of $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ compounds. *Physics and chemistry of solid state*, 23(1), 96–100. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>
3. Blashko, N., Marchuk, O., & Fedorchuk, A. (2024). The crystal structure of $R_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ chalcogenides (R – La, Ce, Pr and Nd). *Physics and chemistry of solid state*, 25(4), 667–683. <https://doi.org/10.15330/pcss.25.4.677-683>
4. Gulay, L., & Daszkiewicz M. (2011). Ternary and Quaternary Chalcogenides of the Si, Ge, Sn, Pb and In. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 250(41), 157–273. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53590-0.00003-0>
5. Liu, Q., Zang, X., Jin, X., Lam, K., Im, J., Freeman, A., & Zunger, A. (2015). Search and design of nonmagnetic centrosymmetric layered crystal with large local spin polarization. *Phys. Rev. B.*, 91, 235204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235204>
6. Iyer, A., Yin, W., Rudyk, B., Lin, X., Nilges, T., & Mar, A. (2016). Metal ion displacements in noncentrosymmetric chalcogenides $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{Ag}_{0.6}\text{GaCh}_7$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) and $\text{La}_3\text{MGaSe}_7$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$). *J. Solid State Chem*, 243, 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.031>
7. Li, Y., Liu, P., & Wu, L. (2017). $\text{Ba}_6\text{Zn}_7\text{Ga}_2\text{S}_{16}$: A wide band gap sulfide with phase-matchable infrared NLO Properties. *Chem. Mat.*, 29(12), 5259–5266. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01321>
8. Yang, P., Wu, H., Hu, Z., Wang, J., Wu, Y., & Yu, H. (2023). $\text{NaMn}_3\text{Ga}_3\text{S}_8$: Noncentrosymmetric inorganic metal chalcogenide with nonlinear optical response, antiferromagnetic, and photoluminescence performances. *Mat. Chem.*, 33, 101727. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101727>
9. Zang, Y., Pei, S., Chen, W., Liu, B., Jiang, X., & Guo, G. (2024). The centrosymmetric to non-centrosymmetric transformation induced by alkaline-earth cations producing nonlinear optical $\text{AeMn}_6\text{Ga}_6\text{S}_{16}$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}$). *Sci. China Chem.*, 67, 2941–2948. <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2023-2>
10. Grin, Y., & Akselrud, L. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 47(2), 803–805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
11. Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
12. Patrie, M., & Guittard, M. (1969). Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Serie C*, 268, 1136–1138.
13. Efendiev, G., Karaev, Z., & Nasibov, I. (1964). About the interaction of selenides $\text{A}_2^{(\text{III})}\text{B}_3^{(\text{VI})}$ of neodymium and gallium. *Azerb. Khim. Zh.*, 4, 111–114.
14. Guittard, M., Julien-Pouzol, M. (1972). Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 2207–2209.
15. Wiberg, N., Wiberg, E., & Holleman, A. (2007). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter. 102. Auflage*, 2003–2004.