

О.В. Марчук<sup>1</sup>, О.В. Смітюх<sup>1</sup>, Ю. Проць<sup>2</sup>, А.О. Федорчук<sup>3</sup>

## Кристалічна структура халькогенідів $R'_xR''_yR'''_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ( $R' - \text{La}$ , $R'' - \text{Tb}$ , $R''' - \text{Er}$ )

<sup>1</sup>Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна, [Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua](mailto:Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua)  
<sup>2</sup>Інститут хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, Дрезден, Німеччина, [protz@cpfs.mpg.de](mailto:protz@cpfs.mpg.de)  
<sup>3</sup>Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, Львів, Україна, [ft@ua.fm](mailto:ft@ua.fm)

Халькогеніди, загального компонування  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$ , отримували методом спікання елементарних компонентів у вакуумованих кварцевих контейнерах за температури 1320 К. Синтезовані сплави гомогенізували відпалом за температури 770 К протягом 500 год. Розраховано параметри елементарної комірки:  $a = 0,89576(3)$  нм,  $c = 2,65646(8)$  нм для сульфїду  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0,89209(1)$  нм,  $c = 2,63466(5)$  нм для сульфїду  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0,89002(3)$  нм,  $c = 2,62714(7)$  нм для сульфїду  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0,88993(1)$  нм,  $c = 2,62973(4)$  нм для сульфїду  $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0,885161(7)$  нм,  $c = 2,60445(3)$  нм для сульфїду  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ . У структурі синтезованих халькогенїдів атоми статистичної сумїші (La,Tb,Er,Pb) займають положення  $18e$  ( $x$  у  $1/4$ ), атоми Si займають положення  $12c$  ( $1/3$   $2/3$   $z$ ). Координаційними многогранниками для атомів статистичної сумїші (La,Tb,Er,Pb) є призми з двома додатковими атомами (КЧ = 8), а атоми Si, займаючи ПСТ  $12c$ , мають тетраедричне оточення з атомів Сульфуру. Результати експерименту підтвердили, що синтезовані халькогенїди кристалізуються у структурному типі  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $hR26,167$ ). Структуру  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  описано з позицій теорії ДКО.

**Ключові слова:** рїдкісноземельні метали, кристалїчна структура, рентгенівський метод порошку, найближче координаційне оточення (НКО), друге координаційне оточення (ДКО).

Подано до редакції 11.06.2021; прийнято до друку 15.10.2021.

### Вступ

Одним із напрямків отримання нових матеріалів є синтез речовин, до складу яких включаються атоми різної природи [1-3]. Властивості і структура багатокомпонентних халькогенїдів та халькогенїдів [4-6], що у своєму складі містять рїдкісноземельні метали (РЗМ), систематично вивчаються з огляду на практичність їх використання [7-12] і ін. Перспективним напрямком розвитку напівпровідникових технологій є введення у структуру халькогенїдів атомів РЗМ, що характеризуються дещо різною природою. Прикладами таких речовин є:  $\text{CaY}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Ce}^{3+}$  [13],  $\text{BaLa}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Eu}^{2+}$  [14],  $(\text{Gd,Ce})_4(\text{Si}_4\text{S}_4)_3$ ,  $(\text{Y,Ce})_4(\text{Si}_4\text{S}_4)_3$  [15],  $(\text{La,Ce,Y})_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$  [16],  $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,

$\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $R' = \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho and Er}$ ) [17] і ін. Зважаючи на перспективність халькогенїдних фаз, у структуру яких “вмонтовано” атоми різних РЗМ, обґрунтовано можна стверджувати, що синтез багатокомпонентних халькогенїдів, детальне вивчення їх кристалїчної структури та властивостей сприятиме розвитку хїмії кристалів та напівпровідникового матеріалознавства. У роботі представлено результати дослідження кристалїчної структури халькогенїдів  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  рентгенівським методом порошку, що є окремими складами трикомпонентної системи  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ .

## I. Приготування зразків, методи досліджень

Зразки для досліджень стехіометричного складу масою 1,0 г готували сплавленням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску ( $10^{-2}$  Па) кварцевих контейнерах. Сплавлення здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно з наступним технологічним режимом: нагрів до температури 1370 К зі швидкістю 12 К/год; витримка за температури 1370 К (2 години); охолодження до температури 770 К зі швидкістю 12 К/год; гомогенізуючий відпал за температури 770 К (500 годин); гартування у воду кімнатної температури без розвакуування. Кристалічна структура сульфідів  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і  $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  детально вивчена у роботі [18]. Результати розрахунку параметрів елементарних комірок окремих складів твердих розчинів  $\text{La}_{2-x}\text{Er}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і

$\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$  наведено у роботі [17]. Дифрактограми сплавів 1, 2, 4, 5, 9 – 13, 15, 16 та окремих сплавів твердого розчину  $\text{Tb}_{2-x}\text{Er}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$  були отримані на рентгенівському дифрактометрі DRON 4-13 ( $\text{CuK}\alpha$  - випромінювання,  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція у кожній точці 20 с). Для цих сплавів було проведено лише розрахунок параметрів елементарних комірок (рис. 1 і рис. 2). Порошкограми сплавів 3, 6, 7, 8 і 14 складу  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  відповідно, були отримані на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 ( $\text{CuK}\alpha$ - випромінювання,  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція у кожній точці 20 с). Уточнення кристалічних структур  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [19]). Візуалізацію структури виконано з використанням

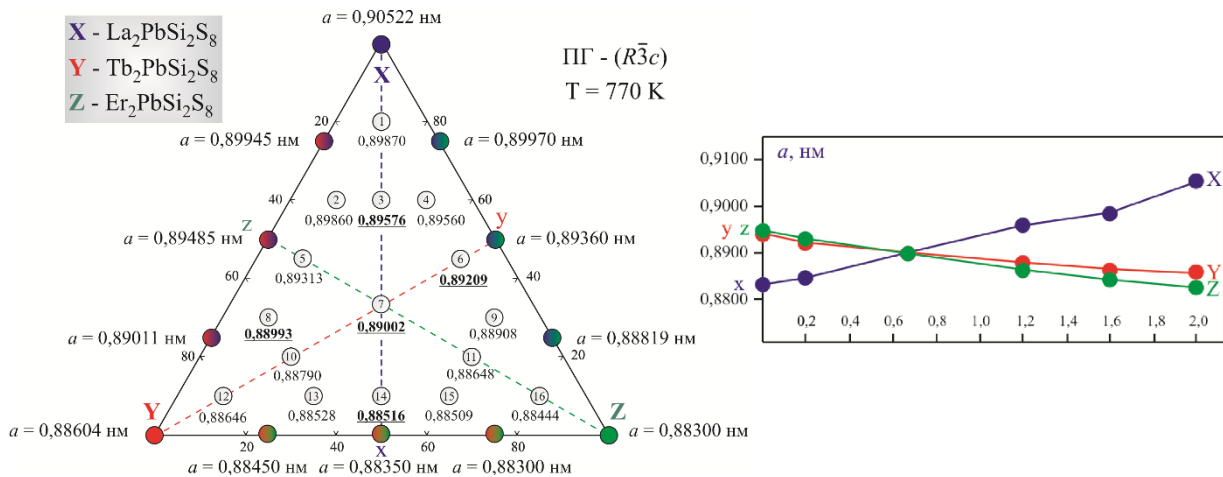


Рис. 1. Параметр  $a$  елементарної комірки сульфідів  $\text{La}_{2-m}\text{Tb}_m\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $m = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ ),  $\text{La}_{2-n}\text{Er}_n\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $n = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ ),  $\text{Tb}_{2-k}\text{Er}_k\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $k = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ ) і  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$ .

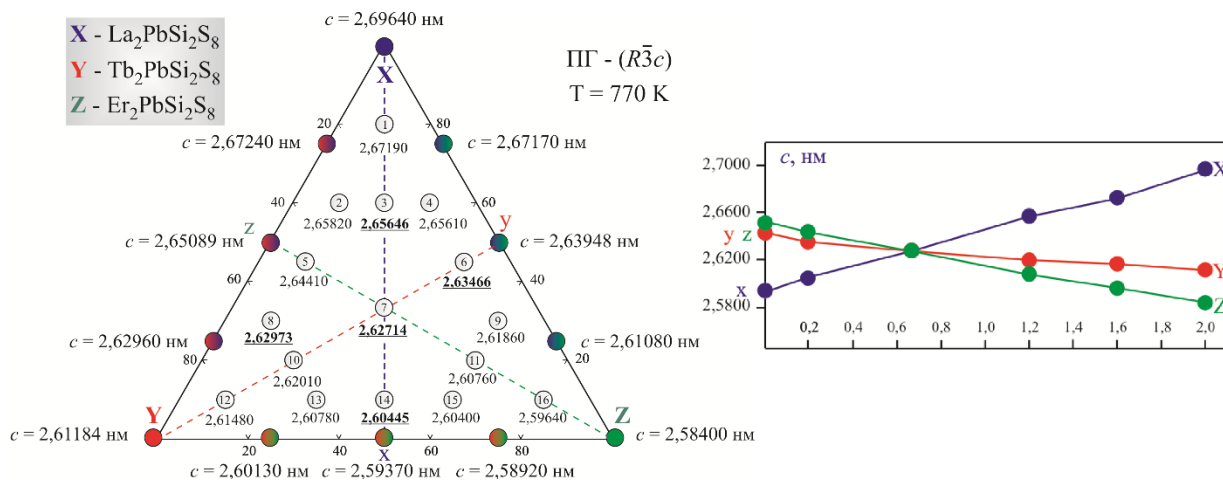


Рис. 2. Параметр  $c$  елементарної комірки сульфідів  $\text{La}_{2-m}\text{Tb}_m\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $m = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ ),  $\text{La}_{2-n}\text{Er}_n\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $n = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ ),  $\text{Tb}_{2-k}\text{Er}_k\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $k = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ ) і  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$ .

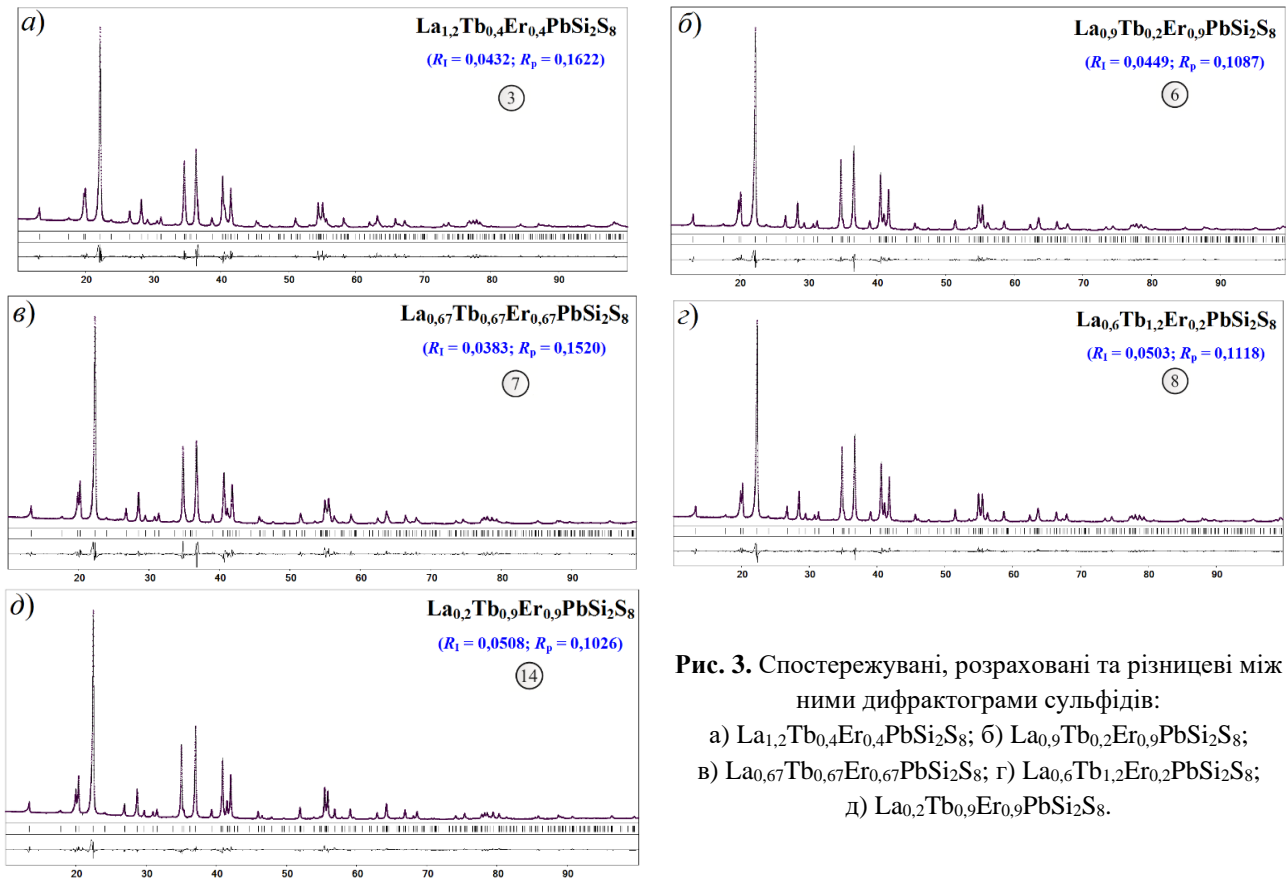


Рис. 3. Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми сульфідів:  
 а)  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ; б)  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  
 в)  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ; г)  $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  
 д)  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ .

Таблиця 1

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сульфідів  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  (А),  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  (В) і  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  (С)

Сульфід	А	В	С
$a$ , (нм)	0,89576(3)	0,89209(1)	0,89002(3)
$c$ , (нм)	2,65646(8)	2,63466(5)	2,62714(7)
$V$ , (нм <sup>3</sup> )	1,8459(2)	1,8158(8)	1,8022(1)
Кількість атомів в комірці	78	78	78
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	4,4585(4)	4,5325(2)	4,5666(3)
Абсорбційний коефіцієнт, см <sup>-1</sup>	777,79	790,69	796,64
$2\theta$ ; $\sin\theta/\lambda$ (макс)	100,20; 0,498	99,56; 0,496	99,17; 0,494
$R_1$ , $R_p$	0,0432; 0,1622	0,0449; 0,1087	0,0383; 0,1520
Фактор шкали	0,09792(0)	0,09834(0)	0,09738(0)

програми VESTA [20].

## II. Результати експерименту

Кристалічна структура сульфідів  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  вивчена рентгенівським методом порошку. Дифрактограми цих халькогенідів (рис. 3) проіндексовані в тригональній сингонії (ПГ R3-с).

У таблицях 1 і 2 представлено умови зйомки та

результати уточнення кристалічної структури синтезованих сульфідів. Аналіз індексів  $hkl$  рефлексів та їх інтенсивностей вказує на приналежність структури синтезованих сульфідів до структурного типу  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $hR26,167$ ).

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (таблиця 3) в цій моделі привело до задовільних значень фактора розбіжності.

У структурі халькогенідів  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$  атоми статистичних сумішей M1, M2, M3, M4 і M5

Таблиця 2

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сульфідів  $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  (D) і  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  (E)

Сульфід	D	E
$a$ , (нм)	0,88993(1)	0,885161(7)
$c$ , (нм)	2,62973(4)	2,60445(3)
$V$ , (нм <sup>3</sup> )	1,80364(8)	1,76722(5)
Кількість атомів в комірни	78	78
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	4,5170(2)	4,7699(2)
Абсорбційний коефіцієнт, см <sup>-1</sup>	939,09	817,76
$2\theta$ ; $\sin\theta/\lambda$ (макс)	99,87; 0,497	100,20; 0,498
$R_1, R_p$	0,0503; 0,1118	0,0508; 0,1026
Фактор шкали	0,09706(0)	0,09789(0)

Таблиця 3

Координати та анізотропні теплові параметри атомів для  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{ізо}} \times 10^{-2}$ (нм <sup>2</sup> )
$\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$					
M1	18e	0,3200(1)	0,3200(1)	1/4	2,40(2)
Si	12c	1/3	2/3	0,3245(3)	2,40(2)
S1	12c	1/3	2/3	0,2454(3)	2,40(2)
S2	36f	0,0351(5)	0,2380(4)	0,1860(2)	2,40(2)
$\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$					
M2	18e	0,32097(9)	0,32097(9)	1/4	2,69(2)
Si	12c	1/3	2/3	0,3238(2)	2,69(2)
S1	12c	1/3	2/3	0,2447(2)	2,69(2)
S2	36f	0,0350(4)	0,2389(3)	0,18664(9)	2,69(2)
$\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$					
M3	18e	0,3214(1)	0,3214(1)	1/4	2,53(2)
Si	12c	1/3	2/3	0,3238(3)	2,53(2)
S1	12c	1/3	2/3	0,2435(2)	2,53(2)
S2	36f	0,0354(4)	0,2416(3)	0,1873(1)	2,53(2)
$\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$					
M4	18e	0,32098(9)	0,32098(9)	1/4	2,83(2)
Si	12c	1/3	2/3	0,3248(2)	2,83(2)
S1	12c	1/3	2/3	0,2442(2)	2,83(2)
S2	36f	0,0353(4)	0,2397(3)	0,18587(9)	2,83(2)
$\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$					
M5	18e	0,32169(7)	0,32169(7)	1/4	3,00(1)
Si	12c	1/3	2/3	0,3252(2)	3,00(1)
S1	12c	1/3	2/3	0,2434(2)	3,00(1)
S2	36f	0,0357(3)	0,2420(3)	0,18706(7)	3,00(1)

Кристалічна структура халькогенідів  $R'_xR''_yR'''_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $R' - \text{La}$ ,  $R'' - \text{Tb}$ ,  $R''' - \text{Er}$ )

локалізовані в правильній системі точок (ПСТ) - 18 *e*. Статистичні суміші мають такий склад: M1 - 41 % La 13 % Tb, 13 % Er, 33 % Pb, M2 - 30 % La, 7 % Tb, 30 % Er, 33 % Pb, M3 - 22 % La, 22 % Tb, 22 % Er, 33 % Pb, M4 - 20 % La, 40 % Tb, 7 % Er, 33 % Pb і M5 - 7 % La, 30 % Tb, 30 % Er, 33 % Pb. Атоми Si займають одну ПСТ 12*c*, а атоми Сульфуру дві ПСТ - 12*c* і 36*f* (рис. 4а). Атоми статистичних сумішей M(1-5) координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами  $[\text{M}(1-5)6\text{S}_22\text{S}_1]$  (рис. 4б), а атоми Si, займаючи ПСТ 12*c*, мають тетрадричне оточення  $[\text{Si}1\text{S}_13\text{S}_2]$  (рис. 4в). На рис.4г представлено 3D-модель елементарної комірки у структурі вище описаних халькогенідів.

Міжатомні відстані  $\delta(\text{M1} - \text{S})$ ,  $\delta(\text{M2} - \text{S})$ ,  $\delta(\text{M3} - \text{S})$ ,  $\delta(\text{M4} - \text{S})$ ,  $\delta(\text{M5} - \text{S})$  і  $\delta(\text{Si} - \text{S})$  та координаційні числа в структурі сполуки  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$  наведені в таблицях 4-6.

Варто відзначити закономірну зміну міжатомних відстаней  $\delta(\text{M}-\text{S})$  у структурі халькогенідів  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ , стехіометричний склад яких попадає на висоту  $xX$  трикутника Гіббса-Розебома (рис. 1 і 2). Зі збільшенням вмісту La ( $r(\text{La}^{3+}) = 0,130$  нм, [21]) і, відповідно, зменшенням вмісту Tb ( $r(\text{Tb}^{3+}) = 0,118$  нм) і Er ( $r(\text{Er}^{3+}) = 0,114$  нм) в ПСТ 18*e* спостерігається закономірне зростання міжатомних відстаней  $\delta(\text{M}-\text{S})_{\text{min}}$  від 0,2794 до 0,2880 нм; міжатомні відстані  $\delta(\text{M}-\text{S})_{\text{max}}$  зростають

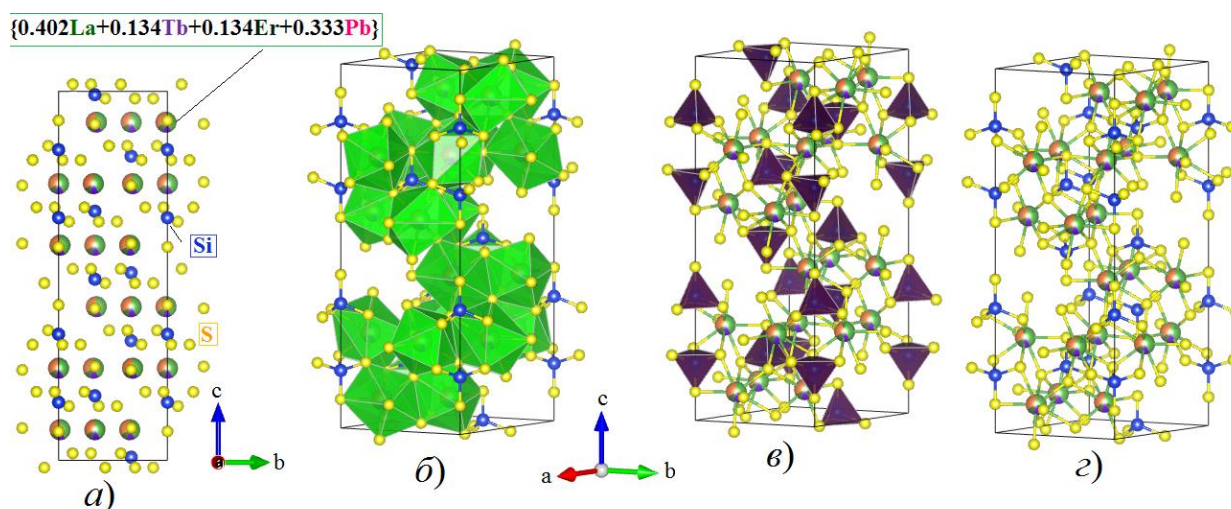


Рис. 4. Проекція елементарної комірки та координаційні многогранники у структурі халькогенідів  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Таблиця 4

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Атоми		$\delta$ , нм	КЧ	Атоми		$\delta$ , нм	КЧ
$\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$				$\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$			
M1	- 2S2	0,2840(4)	8	M2	- 2S2	0,2822(3)	8
	- 2S2	0,2955(4)			- 2S2	0,2941(3)	
	- 2S1	0,3050(1)			- 2S1	0,30335(8)	
	- 2S2	0,3282(4)			- 2S2	0,3263(3)	
Si	- 1S1	0,2099(11)	4	Si	- 1S1	0,2085(7)	4
	- 3S2	0,2129(5)			- 3S2	0,2139(3)	

Таблиця 5

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Атоми		$\delta$ , нм	КЧ	Атоми		$\delta$ , нм	КЧ
$\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$				$\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$			
M3	- 2S2	0,2808(3)	8	M4	- 2S2	0,2827(3)	8
	- 2S2	0,2942(3)			- 2S2	0,2915(3)	
	- 2S1	0,3026(1)			- 2S1	0,30268(9)	
	- 2S2	0,3254(3)			- 2S2	0,3269(3)	
Si	- 1S1	0,2109(8)	4	Si	- 1S1	0,2120(8)	4
	- 3S2	0,2163(4)			- 3S2	0,2124(3)	

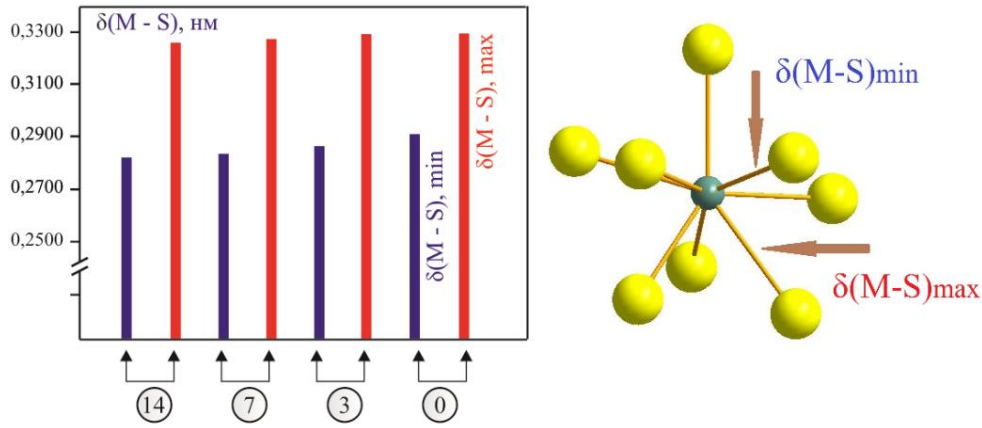


Рис. 5. Міжатомні відстані  $\delta(M-S)$  у структурі сульфідів  $La_xTb_yEr_zPbSi_2S_8$ : 14 –  $La_{0,2}Tb_{0,9}Er_{0,9}PbSi_2S_8$ ; 7 –  $La_{0,67}Tb_{0,67}Er_{0,67}PbSi_2S_8$ ; 3 –  $La_{1,2}Tb_{0,4}Er_{0,4}PbSi_2S_8$ .

Таблиця 6

Міжатомні відстані  $\delta$  (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі  $La_{0,2}Tb_{0,9}Er_{0,9}PbSi_2S_8$

Атоми		$\delta$ , нм	КЧ
M5	- 2S2	0,2794(2)	8
	- 2S2	0,2910(2)	
	- 2S1	0,30084(7)	
	- 2S2	0,3241(2)	
Si	- 1S1	0,2130(6)	4
	- 3S2	0,2137(3)	

від 0,3241 до 0,3278 нм (рис. 5).

Для висот  $yY$  і  $zZ$  закономірно слід очікувати зменшення міжатомних відстаней  $\delta(M-S)$ , оскільки в ПСТ 18е зростатиме вміст РЗМ, що має менший іонний радіус. Відзначені закономірності добре корелюють зі зміною параметрів  $a$  і  $c$  елементарної комірки сульфідів, стехіометричний склад яких попадає на висоти  $xX$ ,  $yY$  і  $zZ$  трикутника Гіббса-Розебома (рис. 1 і 2).

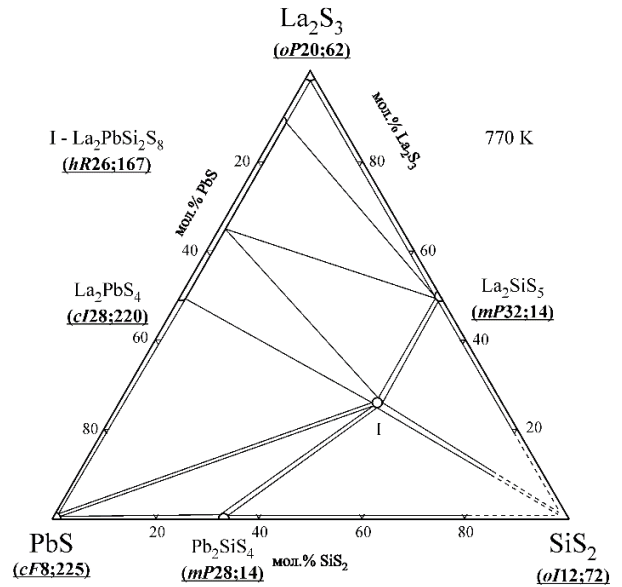


Рис. 6. Квазіпотрійна система  $La_2S_3 - PbS - SiS_2$  за температури 770 К.

### III. Обговорення результатів

Цікаві фізичні властивості проявляють речовини, в структурі яких катіони важких атомів розташовані у межах аніонної підґратки з легких атомів [22, 23]. Ймовірність утворення нових сполук значно зростає в системах, де вихідні компоненти суттєво відрізняються своїми хімічними та фізичними властивостями. Прикладом такої системи є квазіпотрійна система  $La_2S_3 - PbS - SiS_2$  (рис. 6), в якій утворюється тетрарна сполука  $La_2PbSi_2S_8$ , яка кристалізується у власному структурному типі ( $hR26,167$ , [8]). Кристалічна структура синтезованих нами халькогенідів належить до структурного типу  $La_2PbSi_2S_8$ . Квазібінарні системи  $La_2S_3 - PbS$ ,  $La_2S_3 - SiS_2$  і  $PbS - SiS_2$  характеризуються утворенням тернарних сульфідів  $La_2PbS_4$ ,  $La_2SiS_5$  і  $Pb_2SiS_4$  відповідно.

У структурі сполук  $PbS$  та  $SiS_2$  друге координаційне оточення (ДКО) атомів аніонів у вигляді кубооктаедра може свідчити про переважну

складову йонного типу взаємодії, а несиметричне ДКО в структурі  $La_2S_3$  свідчить про суттєву ковалентну складову.

У структурі  $PbS$  ( $cF8,225$  [24]) атоми Плюмбуму зосереджені в октадричних порожнинах ДКО, а у структурі  $SiS_2$  ( $oI12,72$ ) [25]) атоми Силіцію зосереджені в тетрадричних порожнинах (рис. 7).

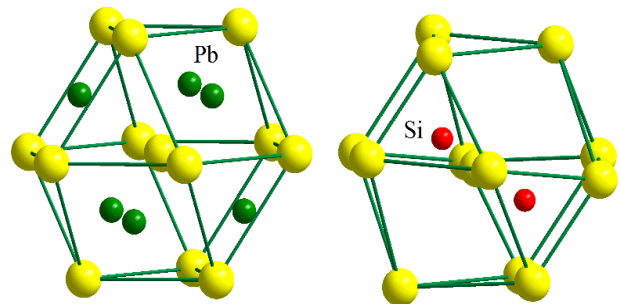


Рис. 7. ДКО атомів Сульфуру в структурі  $PbS$  ( $cF8,225$ ) і  $SiS_2$  ( $oI12,72$ ).

Інакше кажучи, більший атом займає більші порожнини, а менший – менші, де у вузлах аніонної підґратки знаходяться атоми Сульфуру. Щільне укладання атомів та велика різниця електронегативностей атомів Сульфуру та  $p$ -елементів шостої групи вказує на йонний тип зв'язку в сполуках  $\text{PbS}$  та  $\text{SiS}_2$ .

У структурі  $\text{La}_2\text{S}_3$  ( $oP20,62$  [26,27]) атоми Лантану розташовані в тригональних призмах з двома додатковими атомами Сульфуру проти бокових граней. Таке оточення свідчить про те, що не дивлячись на значну різницю в електронегативностях Лантану та Сульфуру щільної укладки атомів Сульфуру не спостерігається.

У процесі взаємодії сульфідів Плюмбуму та Силіцію утворюється тернарна сполука  $\text{Pb}_2\text{SiS}_4$  ( $mP28,14$ , [28]), в структурі якої зберігається тип аніонної підґратки, тобто як і у вихідних сульфідів вона має ДКО у формі кубооктаедра (рис. 8).

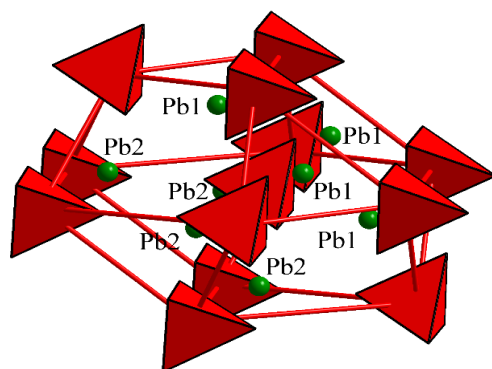


Рис. 8. ДКО атомів аніонної групи  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  у структурі сполуки  $\text{Pb}_2\text{SiS}_4$  ( $mP28,14$ ).

Внаслідок взаємодії сульфідів двох конкуруючих  $p$ -елементів, більш електронегативний Силіцій формує оточення у формі тетраедрів і ці тетраедри виступають в якості аніона, а менш електронегативний Плюмбум – займає положення катіона. У такому випадку можна стверджувати, що у вузлах аніонної підґратки знаходяться тетраедри  $[\text{SiS}_4]$ , і внаслідок цього атоми Плюмбуму займатимуть менші порожнини в межах ДКО – тетраедри з атомів аніонів. Найближчим координаційним оточенням (НКО) атомів Плюмбуму є тригональні призми з атомів Сульфуру. За рахунок того, що аніони стали більші, а атоми Плюмбуму займають вигідне для них положення, маємо збереження аніонної підґратки і Силіцій стає аніон-утворюючим елементом.

З точки зору структури і властивостей сульфідів, що мають виражені йонні властивості, цікавим є введення у їх структуру рідкісноземельних елементів, які у структурі бінарних сульфідів утворюють ковалентні зв'язки  $R-S$ . В структурі бінарних сульфідів атоми РЗМ формують найближче оточення, яке не є характерним для щільної укладки (це як правило тригональні призми з додатковими атомами). Атоми РЗМ не формують йонних структур, але коли вони включаються в йонну структуру, можливим є утворення кристалічних структур, де формуються

щільні упаковки. Прикладом такої структури є  $\text{La}_2\text{SiS}_5$  ( $mP32,14$  [29]) ДКО аніонної групи атомів у структурі сполуки  $\text{La}_2\text{SiS}_5$  має також форму кубооктаедра (рис. 9), де у вузлах аніонної підґратки розташовані йони  $\text{Si}_2\text{S}_8^{8-}$ . Атоми катіонної групи у вигляді тетраедрів з атомів Лантану навколо атомів Сульфуру розташовані в тетраедричних порожнинах у межах ДКО. Поліедри катіонної групи з'єднані ребрами та вершинами. НКО атомів Лантану має вигляд тригональних призм з двома (для  $\text{La1}$ ) та трьома (для  $\text{La2}$ ) додатковими атомами проти бокових граней.

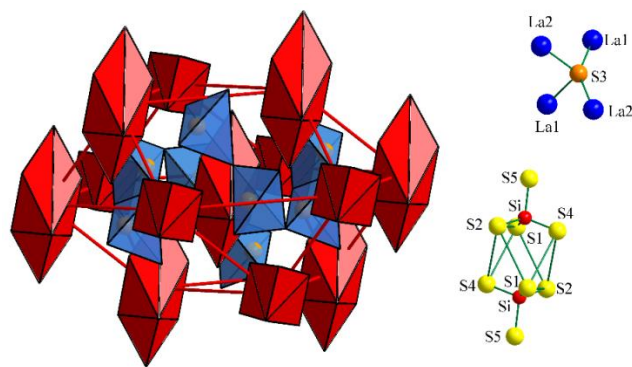


Рис. 9. ДКО атомів аніонної групи  $[\text{Si}_2\text{S}_8]^{8-}$  у структурі сполуки  $\text{La}_2\text{SiS}_5$  ( $mP32,14$ ).

У кристалічній структурі  $\text{La}_2\text{PbS}_4$  ( $cI28,220$  [30]) для атомів Лантану характерним є утворення тригональних призм з двома додатковими атомами Сульфуру. У структурі сполуки  $\text{La}_2\text{PbS}_4$  ДКО атомів Сульфуру у вигляді несиметричного одинадцятивершинника свідчить про суттєву ковалентну складову у зв'язках, а отже виділяти йони та катіони некоректно.

Отже, квазіпотрійна система  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$  є унікальною, оскільки кристалічна структура частини вихідних компонентів описується через ДКО у вигляді кубооктаедра, а додавання РЗМ створює платформу для появи нестандартних структурних сегментів. Це сприяє тому, що кристалічну структуру  $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$  ( $hR28,167$ ) також можна розглядати як щільну укладку йонів. ДКО аніонної групи у структурі цієї сполуки можна також описати у вигляді кубооктаедра (рис. 10), де у вузлах аніонної

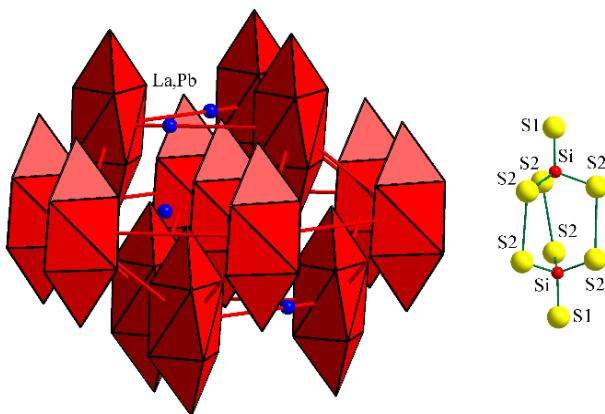


Рис. 10. ДКО атомів аніонної групи у структурі сполуки  $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$  ( $hR28,167$ ). Підґратки знаходяться такі ж йони  $\text{Si}_2\text{S}_8^{8-}$  як і у

структурі сполуки  $\text{La}_2\text{SiS}_5$ .

Атоми катіонів знаходяться на межі тетраедричних та октаедричних порожнин в межах ДКО та мають НКО у вигляді тригональних призм з атомів Сульфуру.

Аналіз структури сульфиду  $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$  свідчить про його перспективу як нелінійно-оптичного матеріалу. Особливістю структури  $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$  є те, що позиції Лантану можна цілеспрямовано заміщувати різними за природою атомами РЗМ, що значно розширює можливості для синтезу нових речовин, що володітимуть досить хорошими властивостями.

## Висновки

У роботі представлено результати, що стосуються вивчення кристалічної структури складних халькогенідних фаз:  $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,  $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ,

$\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  і  $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ , що є окремими складами неперервних твердих розчинів квазіпотрійної системи  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ . Зазначені фази синтезовані шляхом заселення ПСТ  $18e$  ( $x$  у  $1/4$ ) атомами різних РЗМ. Їх кристалічна структура належить до структурного типу  $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$  (*hR28,167*).

У роботі вперше описано кристалічну структуру сполуки  $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$  з позицій теорії ДКО.

**Марчук О.В.** – к.х.н., доцент, доцент кафедри хімії та технологій;

**Смітюх О.В.** – к.х.н., старший лаборант кафедри хімії та технологій;

**Проць Ю.** – к.х.н., науковий співробітник кафедри хімічного металознавства;

**Федорчук А.О.** – д.х.н., професор, професор кафедри біологічної та загальної хімії.

- [1] G. Tan, L. D. Zhao, M. G. Kanatzidis, Chem. Rev. 116, 12123 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>.
- [2] X. L. Shi, J. Zou, Z. G. Chen, Chem. Rev. 120, 7399 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>.
- [3] C. Celania, A.-V. Mudring, J. Solid State Chem. 274, 243 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.009>.
- [4] T. Parashchuk, I. Horichok, A. Kosonowski, O. Cherniushok, P. Wyzga, G. Cempura, A. Kruk, K. Wojciechowski, J. Alloys Compd. 860, 158355 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158355>.
- [5] A.O. Fedorchuk, O.V. Parasyuk, O. Cherniushok, B. Andriyevsky, G.L. Myronchuk, O.Y. Khyzhun, G. Lakshminarayana, J. Jedryka, I.V. Kityk, A.M. EINaggar, A.A. Albassam, M. Piasecki, J. Alloys Compd. 740, 294 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.353>.
- [6] O. Cherniushok, R. Cardoso-Gil, T. Parashchuk, Y. Grin, K. T. Wojciechowski, Inorg. Chem. 60, 2771 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03549>.
- [7] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, V.Ya. Shemet, Acta Cryst. B. 64(2), 172 (2008); <https://doi.org/10.1107/S0108768108004175>.
- [8] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, I.P. Ruda, O.V. Marchuk, Acta Cryst. C. 66(3), i19 (2010); <https://doi.org/10.1107/S0108270110000247>.
- [9] H.-Y. Zeng, F.-K. Zheng, G.-C. Guo, J.-S. Huang, J. Alloys Compd. 458, 123 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.136>.
- [10] Y. Nanai, C. Sasaki, Yu Sakamoto, T. Okuno, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 405402 (2011); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/40/405402>.
- [11] A. Choudhury, P.K. Dorhout, Z. Anorg. Allg. Chem. 634, 649 (2008); <https://doi.org/10.1002/zaac.200700511>.
- [12] Y. Nanai, Y. Suzuki, T. Okuno, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 105103 (2016); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/10/105103>.
- [13] S.P. Lee, C.H. Huang, T.M. Chen, J. Mater. Chem. C. 2(42), 8925 (2014); <https://doi.org/10.1039/c4tc01572j>.
- [14] S.P. Lee, T.S. Chan, T.M. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7(1), 40 (2015); <https://doi.org/10.1021/am505613s>.
- [15] Y. Nanai, K. Suzuki, T. Okuno, Mater. Res. Express. 2, 036203 (2015); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/3/036203>.
- [16] Y. Nanai, H. Kamioka, T. Okuno, J. Phys. D Appl. Phys. 51, 135103 (2018); <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaaf5e>.
- [17] D. Kaczorowski, Kh.O. Melnychuk, O.V. Marchuk, L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, J. Solid State Chem. 290, 121565 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121565>.
- [18] M. Daszkiewicz, O.V. Marchuk, L.D. Gulay, D. Kaczorowski, J. Alloys compd. 519, 85 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.097>.
- [19] L. Akselrud, Yu. Grin, J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
- [20] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011); <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [21] R.D. Shannon, Acta Cryst. A. 39, 751 (1976); <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [22] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, Turk. J. Phys. 38(1), 125 (2014); <https://doi.org/10.3906/fiz-1301-7>.



- [23] I.V. Horichok, L.I. Nykyruy, T.O. Parashchuk, S.D. Bardashevskaya and M.A. Pylyponuk, *Mod. Phys. Lett. B* 30, 1650172 (2016); <https://doi.org/10.1142/S0217984916501724>.
- [24] T.K. Chattopadhyay, H.G. von Schnering, W. Grosshans, W.B. Holzapfel, *Physica B + C* 139, 356 (1986); [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90598-X](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90598-X).
- [25] J. Peters, B. Krebs, *Acta Cryst.* 38, 1270 (1982); <https://doi.org/10.1107/S0567740882005469>.
- [26] P. Basançon, C. Adolphe, J. Flahaut, P. Laruelle, *Mat. Res. Bull.* 4, 227 (1969); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90098-1).
- [27] W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* 1, 265 (1948); <https://doi.org/10.1107/S0365110X48000703>.
- [28] J.E. Iglesias, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* 6(1), 93 (1973); [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90209-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90209-0).
- [29] A. Michelet, G. Perez, J. Etienne, M. Darriet-Duale, *C. R. Acad. Sci.* 271, 513 (1970).
- [30] M. Patrie, M. Guittard, M. P. Pardo, *Mat. Res. Bull.* 11, 3832 (1969).

O.V. Marchuk<sup>1</sup>, O.V. Smitiukh<sup>1</sup>, Yu. Prots<sup>2</sup>, A.O. Fedorchuk<sup>3</sup>

## Crystal Structure of Chalcogenides $R'_xR''_yR'''_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ( $R' - \text{La}$ , $R'' - \text{Tb}$ , $R''' - \text{Er}$ )

<sup>1</sup>Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine, [Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua](mailto:Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Germany, [prots@cpfs.mpg.de](mailto:prots@cpfs.mpg.de)

<sup>3</sup>Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Lviv, Ukraine, [ft@ua.fm](mailto:ft@ua.fm)

The  $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$  chalcogenides were obtained by synthesizing the elementary components in vacuum quartz containers at 1320 K. The synthesized alloys were homogenized by annealing at 770 K during 500 hours. The cell parameters of synthesized sulfides are:  $a = 0.89576(3)$  nm,  $c = 2.65646(8)$  nm –  $\text{La}_{1.2}\text{Tb}_{0.4}\text{Er}_{0.4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0.89209(1)$  nm,  $c = 2.63466(5)$  nm –  $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.2}\text{Er}_{0.9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0.89002(3)$  nm,  $c = 2.62714(7)$  nm –  $\text{La}_{0.67}\text{Tb}_{0.67}\text{Er}_{0.67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0.88993(1)$  nm,  $c = 2.62973(4)$  nm –  $\text{La}_{0.6}\text{Tb}_{1.2}\text{Er}_{0.2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ;  $a = 0.885161(7)$  nm,  $c = 2.60445(3)$  nm –  $\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.9}\text{Er}_{0.9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$  respectively.

The statistical mixture of (La, Tb, Er, Pb) atoms occupy  $18e$  site ( $x y 1/4$ ), and Si atoms occupy  $12c$  site ( $1/3 2/3 z$ ) in the structure of the obtained chalcogenides. Coordinating polyhedra of the statistical mixture (La, Tb, Er, Pb) atoms are trigonal prism with two additional atoms (CN = 8), and the Si atoms occupy the crystallographic point system  $12c$  described with the tetrahedron. According to the experimental results, the synthesized chalcogenides crystallize in the  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  structure type (*hR*26,167). The structure of  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$  is described by using the theory of second anion coordination (SAC).

**Keywords:** rare earth metals, crystal structure, powder X-ray diffraction, the closest coordination surrounding (CCS), the second coordination surrounding (SCS).